



INVESTIGAÇÃO IN SITU DO EFEITO SMSI EM CATALISADORES Ni/Nb₂O₅ E
SUA INFLUÊNCIA SOBRE A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Líniker Fabrício de Sousa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Rio de Janeiro

Maior de 2014

INVESTIGAÇÃO IN SITU DO EFEITO SMSI EM CATALISADORES Ni/Nb₂O₅ E
SUA INFLUÊNCIA SOBRE A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Líniker Fabrício de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, Ph.D.

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Fábio Barboza Passos, D.Sc.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2014

Sousa, Líniker Fabrício de

Investigação in situ do efeito SMSI em catalisadores Ni/Nb₂O₅ e sua influência sobre a reação de oxidação parcial do metano / Líniker Fabrício de Sousa – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XV, 128 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 110-122.

1. Efeito SMSI. 2. Ni/Nb₂O₅. 3. Oxidação parcial do metano. I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*O sucesso nasce do querer, da determinação
e persistência em se chegar a um objetivo.*

*Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis.*

(José de Alencar)

*À Deus pelo dom da vida,
aos meus pais e meu irmão pelo
apoio, paciência e pelas orações.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de completar mais esta etapa em minha vida, a qual sem Ele não seria possível.

À minha família pelo carinho, dedicação e paciência nestes dois anos em que estive ausente. À minha mãe pelos conselhos e orações, ao meu pai pelo incentivo e apoio incondicional em minhas escolhas e ao meu irmão por estar sempre presente (mesmo distante) e ser uma pessoa em quem me espelho pela sua dedicação e perseverança. À Ana Paola por estar presente nestes dois anos, em momentos felizes e momentos difíceis, sempre com muito carinho e preocupação. Muito obrigado!

Aos meus orientadores Martin Schmal e Fábio Toniolo pela paciência, conhecimento e sugestões a mim concedidas, as quais me foram de grande valia para finalizar meus experimentos e para meu crescimento pessoal e profissional. Agradeço também aos professores do PEQ pelo conhecimento transmitido e aos funcionários do PEQ, em especial à Vera e Luciana pelo apoio e solução dos mais diversos problemas.

À toda equipe e amigos do NUCAT, em especial à Dôra e ao Macarrão pelas valiosas sugestões, paciência, amizade e ajuda em todos os momentos, principalmente na montagem e manutenção da unidade catalítica, muito obrigado! Ao Toinho, Ayr e Célio pelo suporte e pela amizade. À equipe do I2000: Leila, Marta, Anacleto, Sidnei, Juninho e principalmente Carlos André e Rodrigo Bonfim, pelas sugestões e horas extras de discussão. Muito obrigado! Agradeço também a todos que de alguma forma colaboraram para a realização das minhas atividades no laboratório, especialmente, ao Rodrigo Brackman pela disposição e boa vontade em sempre ajudar como se fosse para si mesmo. Valeu gaúcho!

Aos amigos e colegas da turma PEQ/COPPE 2012, principalmente Sandra, Diogo, Rafael, Virgílio e Aiany (meus parceiros de unidades revoltadas), Paola, Alana, Thaissa, Rayany, Gi, enfim, a todos desta turma incrível, muito obrigado pela UNIÃO, amizade e pelos bons momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos de Samonte e Ouro Preto por compreenderem minha ausência nestes dois anos, e aos novos amigos aqui no Rio, especialmente Luis, Elvis e Felipe.

À Halliburton, em nome de Juliana e Megan, pela confiança e oportunidade de aplicar na indústria os conhecimentos adquiridos durante a vida acadêmica.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que me apoiaram nesta etapa da minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INVESTIGAÇÃO IN SITU DO EFEITO SMSI EM CATALISADORES Ni/Nb₂O₅ E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Líniker Fabrício de Sousa

Maio/2014

Orientadores: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

O efeito SMSI (*strong metal-support interaction*) foi investigado para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ antes e durante a reação de oxidação parcial do metano, para geração de gás de síntese (H₂ + CO). O catalisador em sua forma calcinada (NiO/Nb₂O₅) foi caracterizado por FRX, Fisissorção de N₂, DRX, TPR-H₂ e MEV, e constatou-se a presença de partículas esféricas de Nb₂O₅, com textura mesoporosa e estrutura amorfa, assim como a ausência de fases mistas entre Ni e Nb₂O₅. A investigação *in situ* do catalisador reduzido em H₂ a diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C) permitiu identificar a ocorrência do efeito SMSI para a amostra reduzida em mais alta temperatura, ocasionado por fatores geométrico (conforme evidenciado por quimissorção de CO, DRX e TPSR) e por fatores eletrônicos (DRS UV-vis). Em condições reacionais, o catalisador reduzido a 300 e 400 °C apresentou dois sítios de níquel: NiNbO₄ e NiNb₂O₆, os quais foram ativos para a geração de gás de síntese. Já o catalisador reduzido a 500 °C apresentou, além das espécies NiNbO₄ e NiNb₂O₆, o sítio Nb₂O₅-(Ni^{δ+}) formado a partir da reoxidação das espécies NbO_x oriundas do efeito SMSI; a este último se atribui a atividade para reações de acoplamento do metano. O catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ se manteve estável e resistente à deposição de coque por 45 h de reação, sob GHSV = 12120 h⁻¹ e CH₄/O₂/N₂/Ar = 2/1/1/6.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IN SITU INVESTIGATION OF SMSI EFFECT ON Ni/Nb₂O₅ CATALYSTS AND ITS INFLUENCE ON THE REACTION OF PARTIAL OXIDATION OF METHANE

Líniker Fabrício de Sousa

May/2014

Advisors: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

The SMSI (*strong metal-support interaction*) effect was investigated on 2% Ni/Nb₂O₅ catalyst before and during the partial methane oxidation, for syngas production (H₂ + CO). The calcined catalyst (NiO/Nb₂O₅) was characterized by XRF, N₂ physisorption, XRD, TPR-H₂ and SEM, which exhibited the presence of Nb₂O₅ spherical particles with mesoporous texture and amorphous structure, besides the absence of mixed phases between Ni and Nb₂O₅. The *in situ* investigation of the catalyst reduced in H₂ at different temperatures (300, 400 and) 500 °C allowed to identify the occurrence of the SMSI effect for the sample reduced at the higher temperature, cause by decoration factors (as evidenced by CO chemisorption, DRX and TPSR) and by electronic factors (DRS UV-vis). Under reaction conditions, the catalyst reduced at 300 e 400 °C showed two nickel sites: NiNbO₄ and NiNb₂O₆, which were active for syngas production. On the other hand, the catalyst reduced at 500 °C showed, besides NiNbO₄ e NiNb₂O₆, the site Nb₂O₅-(Ni^{δ+}) obtained from the reoxidation of NbO_x species generated by SMSI effect; to this last is attributed the activity for methane coupling reactions. The catalyst 2% Ni/Nb₂O₅ remained stable and resistant to coke formation over 45 h the reaction, under GHSV = 12120 h⁻¹ and CH₄/O₂/N₂/Ar = 2/1/1/6 ratio.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Catalisadores suportados em nióbio	5
2.1.1. Nióbio no Brasil e no mundo.....	5
2.1.2. Propriedades físicas e estruturais do Nb ₂ O ₅	7
2.1.3. Aplicações catalíticas dos compostos de nióbio.....	9
2.2. Efeito SMSI (<i>strong metal-support interaction</i>)	12
2.2.1. Efeito SMSI em catalisadores contendo nióbia.....	17
2.3. Oxidação parcial do metano (OPM)	20
2.3.1. Mecanismos da reação de OPM	21
2.3.2. Termodinâmica da reação de OPM	22
2.3.3. Catalisadores para a reação de OPM	22
3. Procedimento experimental.....	29
3.1. Preparação dos catalisadores.....	29
3.1.1. Suporte.....	29
3.1.2. Catalisador	29
3.2. Caracterização dos catalisadores	30
3.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)	30
3.2.2. Fisissorção de N ₂	30
3.2.3. Difração de raios X (DRX).....	30
3.2.4. Redução à temperatura programada em H ₂ (TPR-H ₂).....	31
3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
3.2.6. Quimissorção de CO.....	32
3.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa no Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) de CO adsorvido.....	34
3.2.8. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (DRS UV-Vis).....	35

3.2.9.	Espectroscopia RAMAN	35
3.2.10.	Difração de raios X <i>in situ</i>	36
3.3.	Testes catalíticos	37
3.3.1.	Reação superficial a temperatura programada (TPSR)	38
3.3.2.	Cálculos de conversão e distribuição dos produtos	39
3.3.3.	Testes isotérmicos	43
3.3.4.	Verificação da condição cinética	45
3.3.5.	Testes de estabilidade	45
4.	Resultados e discussão	46
4.1.	Caracterização dos catalisadores	46
4.1.1.	Composição química (FRX)	46
4.1.2.	Propriedades texturais	47
4.1.3.	Difração de raios X (DRX)	49
4.1.4.	Redutibilidade (TPR-H ₂)	52
4.1.5.	Propriedades morfológicas (MEV/MEV-EDS)	55
4.2.	Identificação e caracterização do efeito SMSI	60
4.2.1.	Quimissorção de CO	60
4.2.2.	Espectroscopia de reflectância difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) de CO adsorvido	65
4.2.3.	Difração de raios X (<i>in situ</i>) – Amostras reduzidas	68
4.2.4.	Espectroscopia de reflectância difusa no UV-visível (DRS <i>in situ</i>)	72
4.3.	Testes catalíticos	78
4.3.1.	Reação superficial a temperatura programada (TPSR)	78
4.3.2.	Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>)	84
4.3.3.	Investigação de efeitos difusivos na reação de OPM	92
4.3.4.	Testes isotérmicos	94
4.3.5.	Testes de estabilidade	102

5. Conclusões.....	106
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	109
7. Referências bibliográficas.....	110
Apêndice	123
A.1. Calibração do espectrômetro de massas	123
A.2. Difrátogramas de raios X das amostras reduzidas	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Natureza química e aplicações dos compostos de nióbio.	9
Figura 2.2. Modificação superficial do catalisador Ni/Nb ₂ O ₅ após redução em hidrogênio a diferentes temperaturas.....	14
Figura 3.1. Unidade experimental acoplada ao sistema de análise (espectrômetro de massas e cromatógrafo gasoso).	38
Figura 3.2. Rampa de aquecimento do forno cromatográfico.	44
Figura 4.1. Resultados de (a) isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) perfil de distribuição de diâmetro de poros para o suporte Nb ₂ O ₅	49
Figura 4.2. Difratoograma de raios X do (a) precursor ácido nióbico (Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O), (b) suporte Nb ₂ O ₅ e (c) catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅	50
Figura 4.3. Perfil de TPR-H ₂ para (a) suporte Nb ₂ O ₅ e (b) catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ . ..	52
Figura 4.4. Micrografias do suporte Nb ₂ O ₅ com ampliações de (a) 50 kx e (b) 100 kx.	56
Figura 4.5. Imagens de MEV-EDS do suporte Nb ₂ O ₅ relativas aos elementos analisados: (a) Imagem de coleta dos dados, (b) nióbio e (c) oxigênio.....	57
Figura 4.6. Micrografias do catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ com ampliações de (a) 50 kx e (b) 100 kx.	58
Figura 4.7. Imagens de MEV-EDS do catalisador 2 % Ni/Nb ₂ O ₅ relativas à (a) imagem de coleta de dados e aos elementos (b) nióbio, (c) oxigênio e (d) níquel.....	59
Figura 4.8. Isotermas de quimissorção de CO para o catalisador reduzido com H ₂ a (a) 300 °C e (b) 400 °C. Símbolos pretos simbolizam a isoterma total e os símbolos vermelhos, a isoterma reversível.	61
Figura 4.9. Dados de dispersão e área metálica para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido em diferentes temperaturas.	63
Figura 4.10. Compreensão geométrica do efeito SMSI em catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅	64
Figura 4.11. Espectros de IV de CO para o catalisador reduzido em H ₂ a (a) 300 °C, (b) 400 °C e (c) 500 °C.	66
Figura 4.12. Difratoogramas das amostras de catalisador 10% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzidas em diferentes temperaturas.	69
Figura 4.13. Influência do efeito SMSI na análise de quimissorção de CO (superficial) e DRX <i>in situ</i> (estrutural) para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido em H ₂ a 500 °C. .	72

Figura 4.14. Perfis de DRS-UV-Vis do catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ sem redução e reduzido a diferentes temperaturas.	73
Figura 4.15. Espectros de energia de borda para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ (a) sem redução e reduzido com hidrogênio a (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C.	76
Figura 4.16. Perfil de TPSR para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido em (a) 300 °C, (b) 400 °C e (c) 500 °C. Razão CH ₄ /O ₂ /He = 2/1/37, GHSV = 12120 h ⁻¹ , taxa de aquecimento = 10 °C/min. Em detalhe, os picos relativos à ativação do metano (450 °C) e à etapa de oxidação total do metano (620 °C).	79
Figura 4.17. Conversão de metano em função da temperatura de redução do catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ . Razão CH ₄ /O ₂ /He = 2/1/37, GHSV = 12120 h ⁻¹ , taxa de aquecimento = 10 °C/min.	81
Figura 4.18. Adsorção e dissociação do metano sobre o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ (a) na ausência e (b) na presença do efeito SMSI.	82
Figura 4.19. Difratoformas do catalisador 10% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido a 300 °C para diferentes temperaturas da reação de OPM, em que (●) Nb ₂ O ₅ (JCPDS 27-1003), (▲) NiNbO ₄ (isomorfo do FeNbO ₄ , JCPDS 16-0357) e (★) NiNb ₂ O ₆ (JCPDS 32-0694)...	85
Figura 4.20. Difratoformas obtidos a 700 °C sob mistura CH ₄ /O ₂ /He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb ₂ O ₅ pré-tratadas em H ₂ a diferentes temperaturas.	87
Figura 4.21. Difratoformas obtidos a 750 °C sob mistura CH ₄ /O ₂ /He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb ₂ O ₅ pré-tratadas em H ₂ a diferentes temperaturas.	89
Figura 4.22. Difratoformas obtidos a 800 °C sob mistura CH ₄ /O ₂ /He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb ₂ O ₅ pré-tratadas em H ₂ a diferentes temperaturas.	90
Figura 4.23. Difratoformas obtidos a 850 °C sob mistura CH ₄ /O ₂ /He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb ₂ O ₅ pré-tratadas em H ₂ a diferentes temperaturas.	91
Figura 4.24. Verificação do regime cinético para diferentes tempos de contato (W/v _o).	93
Figura 4.25. Resultados de (a) conversão de metano e (b) conversão de oxigênio para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ em função da temperatura de redução. Reação de OPM: CH ₄ /O ₂ = 2/1, GHSV = 12120 h ⁻¹ , P = 1 atm, t = 6 h (em cada temperatura).	95
Figura 4.26. Representação esquemática das fases superficiais presentes no catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ durante a etapa de redução em H ₂ e em condições reacionais de OPM. .	97
Figura 4.27. Distribuição dos produtos contendo carbono (a) CO, (b) CO ₂ , (c) C ₂ H ₄ e (d) C ₂ H ₆ para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido em diferentes temperaturas. Reação de OPM: CH ₄ /O ₂ /N ₂ /Ar = 2/1/1/6, GHSV = 12120 h ⁻¹ , P = 1 atm, t _{reação} = 6 h.	100

Figura 4.28. Teste de estabilidade do catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido a 400 °C na reação de OPM a 850 °C por 45 h.	103
Figura 4.29. Espectro RAMAN do catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅ utilizado nos testes de estabilidade a 850 °C por 45 h.	104
Figura A.1. Curva de calibração do gás CH ₄	124
Figura A.2. Curva de calibração do gás O ₂	124
Figura A.3. Curva de calibração do gás H ₂	125
Figura A.4. Curva de calibração do gás CO.	125
Figura A.5. Curva de calibração do gás CO ₂	126
Figura A.6. Difratoogramas do catalisador 10% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido a 400 °C para diferentes temperaturas de reação. Os símbolos representam NiO (●), Ni ⁰ (■), TT-Nb ₂ O ₅ (★).	127
Figura A.7. Difratoogramas do catalisador 10% Ni/Nb ₂ O ₅ reduzido a 500 °C para diferentes temperaturas de reação. Os símbolos representam NiO (●), Ni ⁰ (■), TT-Nb ₂ O ₅ (★).	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Relação entre tratamento térmico e estrutura cristalina da nióbia.	8
Tabela 3.1. Fatores de resposta dos compostos analisados por cromatografia gasosa. .	41
Tabela 3.2. Condições cromatográficas utilizadas para a reação de OPM.	44
Tabela 4.1. Dados de composição química do suporte e catalisador.	46
Tabela 4.2. Propriedades texturais do suporte e catalisador.	47
Tabela 4.3. Dados de consumo de H ₂ durante os experimentos de TPR-H ₂ para o suporte e o catalisador.	55
Tabela 4.4. Dados de quimissorção de CO para o catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅	61
Tabela 4.5. Valores de energia de borda de absorção do suporte Nb ₂ O ₅ e catalisador 2% Ni/Nb ₂ O ₅	77
Tabela 4.6. Resultados do estudo cinético da reação de OPM a 800 °C.	93
Tabela 4.7. Conversão de metano, distribuição dos produtos (base seca) e razão H ₂ /CO para o sistema 2% Ni/Nb ₂ O ₅ na reação de OPM (redução prévia em H ₂ a 300 °C).	98
Tabela 4.8. Desempenho catalítico do sistema 2% Ni/Nb ₂ O ₅ na reação de OPM (redução prévia em H ₂ a 400 °C).	99
Tabela 4.9. Desempenho catalítico do sistema 2% Ni/Nb ₂ O ₅ na reação de OPM (redução prévia em H ₂ a 500 °C).	99
Tabela 4.10. Seletividade aos produtos C ₂ para cada temperatura de reação.	101
Tabela A.1. Dados de calibração por concentração de CH ₄	123

LISTA DE SIGLAS

DFT - Density functional theory
DRS - Diffuse reflectance spectroscopy
DRX - Difração de raios X
EDS - Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EXAFS - Extended X-ray absorption fine structure
FRX - Fluorescência de raios X
GHSV - Gas hourly space velocity
IV - Infravermelho
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
OPM - Oxidação parcial do metano
SMSI - Strong metal-support interaction
TEM - Transmission electron microscopy
TGA - Thermo gravimetric analysis
TPO - Temperature programmed oxidation
TPR - Temperature programmed reaction
TPSR - Temperature programmed surface reaction
UV-vis - Ultraviolet visible
XPS - X-ray photoelectron spectroscopy

1. Introdução

O efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*) é um importante fenômeno estrutural, típico em catalisadores contendo uma fase ativa dispersa em um suporte redutível, como Nb₂O₅, CeO₂ e TiO₂.

Este efeito provoca alterações na redutibilidade do suporte e na energia de adsorção da fase ativa, modificando drasticamente a superfície do material. O efeito SMSI é explicado com base em dois modelos: o geométrico e o eletrônico (ARANDA e SCHMAL, 1997).

O modelo geométrico explica o efeito SMSI como um recobrimento da fase ativa por espécies reduzidas do suporte, após redução com hidrogênio em temperaturas acima de 500 °C. Este recobrimento impede o acesso dos reagentes aos sítios metálicos, ocasionando perda de atividade catalítica.

Já o modelo eletrônico compreende a transferência de elétrons das espécies reduzidas do suporte para a fase ativa, alterando sua densidade eletrônica e conseqüentemente, sua energia de adsorção de moléculas hidrocarbônicas.

O efeito SMSI foi descoberto em 1978 por TAUSTER *et al.*, e desde então, foram realizados diversos estudos buscando identificar e melhor compreender a influência deste efeito sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas de catalisadores que apresentam este fenômeno (SANKAR *et al.*, 1988; UCHIJIMA, 1996; HELALI *et al.*, 2012).

A principal consequência observada devido às modificações nas propriedades dos catalisadores pelo efeito SMSI é a alteração significativa na seletividade aos produtos de reações sensíveis à estrutura (RESASCO e HALLER, 1983). De fato, a presença deste efeito provoca o surgimento de novos sítios ativos na superfície do catalisador, especificamente na interface metal-óxido reduzido, os quais poderiam ser os responsáveis por favorecer determinadas reações, devido às diferentes características destes novos sítios em relação àqueles inicialmente presentes (PASSOS *et al.*, 2000).

Neste contexto, diversas técnicas de caracterização têm sido utilizadas para identificar e melhor compreender o efeito SMSI. Dentre elas, a quimissorção de H₂ ou CO é certamente a mais utilizada, em que se vincula a diminuição da capacidade

quimissortiva do catalisador ao bloqueio dos sítios metálicos por espécies reduzidas do suporte (KO *et al.*, 1983; MENDES *et al.*, 2006).

Outras técnicas como espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e medidas espectroscópicas associadas a medidas de redutibilidade também foram utilizadas na caracterização deste efeito (VANNICE *et al.*, 1983; FLEISCH *et al.*, 1988). Entretanto, algumas destas técnicas não são capazes de fornecer informações nas condições de ocorrência do efeito SMSI, sendo necessária a utilização de muitas técnicas de caracterização para comprovar a existência deste efeito.

Neste trabalho serão apresentadas formas alternativas de identificação e caracterização do efeito SMSI utilizando técnicas *in situ* como difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS UV-vis) e experimentos de reação superficial a temperatura programada (TPSR), as quais permitirão investigar o ambiente químico da fase ativa e as alterações estruturais e superficiais decorrentes deste efeito.

Inserido neste contexto, selecionou-se o sistema Ni/Nb_2O_5 contendo 2% (m/m) de níquel como catalisador para o estudo do efeito SMSI e sua influência sobre as propriedades estruturais e superficiais deste material. A escolha do teor de 2% de níquel foi baseada nos resultados obtidos por KO *et al.* (1983), em que foi observado que catalisadores contendo menores teores metálicos apresentam maior susceptibilidade ao efeito SMSI devido à menor distância de migração entre uma partícula metálica e outra pelas espécies reduzidas do suporte, recobrando uma maior área metálica.

Adicionalmente, será apresentada uma nova aplicação catalítica para o material avaliado, que será a *reação de oxidação parcial do metano* para geração de gás de síntese. Neste trabalho, serão investigadas utilizando técnicas *in situ* as consequências do efeito SMSI sobre a atividade e seletividade do catalisador na reação de oxidação parcial do metano, bem como a influência deste fenômeno sobre a distribuição dos produtos reacionais.

De fato, a aplicação do efeito SMSI em reações catalíticas não tem sido muito discutida na literatura. Este tema, entretanto, merece grande atenção devido à riqueza de informações obtidas para explicar o desempenho catalítico de um determinado catalisador.

Uma das maiores aplicações do estudo do efeito SMSI é na reação de hidrogenação do CO (síntese de Fischer-Tropsch), cuja ocorrência do efeito SMSI

provoca um aumento da quantidade formada de hidrocarbonetos superiores (C_5^+) devido à formação de novos sítios ativos na superfície do catalisador (SCHMAL *et al.*, 2000; MENDES *et al.*, 2006; CAGNOLI *et al.*, 2007).

A escolha da reação de oxidação parcial do metano como forma de investigar as potencialidades do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ foi devido às vantagens apresentadas com relação às aquelas geralmente utilizadas na geração de gás de síntese (reforma a vapor e reforma seca), como menor custo, menor consumo energético e razão H₂/CO ideal para os processos GTL (*gas to liquid*).

Já a seleção do catalisador se justifica pelas características ideais da fase ativa (Ni) e do suporte (Nb₂O₅) para o estudo do efeito SMSI e aplicação na geração de gás de síntese através da reação de oxidação parcial do metano. O níquel (Ni) apresenta menor custo e atividade catalítica semelhante a alguns metais nobres, que são as fases ativas de melhor desempenho na reação de oxidação parcial do metano (CLARIDGE *et al.*, 1993). Com relação ao suporte, escolheu-se a nióbia em função de suas propriedades redox e elevada interação com a fase ativa, possibilitando a ocorrência do efeito SMSI.

A utilização do Nb₂O₅ em catalisadores para a geração de gás de síntese vem de encontro ao desafio de agregar valor aos compostos à base de nióbio, cuja produção e exploração são quase em sua totalidade pertencentes ao Brasil. O país é detentor de 98% das reservas exploráveis de nióbio no mundo e responde por mais de 97% do total produzido deste elemento anualmente (LIMA e NEVES, 2012). Um dos principais produtos comercializados a base de nióbio é o *pentóxido de nióbio* (Nb₂O₅), que encontra aplicação na produção de superligas metálicas e supercondutores energéticos, bem como algumas aplicações catalíticas (AZEVEDO, 2010; TANABE, 2003).

O NUCAT/PEQ/COPPE tem desenvolvido diversos estudos relacionados à produção de gás de síntese a partir de hidrocarbonetos utilizando diferentes sistemas catalíticos (SCHMAL *et al.*, 2001; MUNERA *et al.*, 2006; FARIAS *et al.*, 2008; SCHMAL *et al.*, 2010; TONIOLO *et al.*, 2012), com destaque para os catalisadores à base de nióbio, que têm apresentado interessantes propriedades promotoras e de suporte (PEREIRA *et al.*, 1993; ARANDA *et al.*, 1997; SCHMAL *et al.*, 2000; MENDES *et al.*, 2006; ALEGRE *et al.*, 2006; CAGNOLI *et al.*, 2007).

Desta forma, o presente trabalho objetiva a identificação e caracterização *in situ* do efeito SMSI e a influência deste efeito sobre a atividade e seletividade do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de oxidação parcial do metano, para geração de gás de síntese.

Particularmente, pretende-se:

- Sintetizar o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅;
- Caracterizar suas propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas;
- Investigar a presença do efeito SMSI por técnicas de caracterização *in situ* (Quimissorção de CO, DRS UV-vis, DRX *in situ* e TPSR) através da redução do catalisador com hidrogênio a 300 °C, 400 °C e 500 °C;
- Avaliar a influência do efeito SMSI sobre o desempenho do catalisador na reação de oxidação parcial do metano;
- Averiguar a formação de carbono sobre a superfície do catalisador decorrente da reação de OPM através da técnica de espectroscopia RAMAN.

Portanto, esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos. A introdução compõe o capítulo 1 e versa sobre as motivações para a escolha do processo e do catalisador. O capítulo 2 expõe a fundamentação teórica sobre as principais propriedades e aplicações do sistema catalítico utilizado neste trabalho (2% Ni/Nb₂O₅), principalmente com relação ao efeito SMSI e suas formas de caracterização. Também se apresenta uma breve revisão sobre os catalisadores utilizados na reação de oxidação parcial do metano, principalmente aqueles à base de nióbio, buscando identificar comportamentos e tendências relacionadas a estes materiais.

O capítulo 3 apresenta o procedimento experimental adotado para a síntese, caracterização e aplicação do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de oxidação parcial catalítica do metano, assim como detalhes dos reagentes e condições experimentais utilizados em cada experimento.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e a discussão dos experimentos realizados, estabelecendo-se uma relação entre as propriedades do catalisador e sua atividade catalítica. As conclusões estão presentes no capítulo 5 e as sugestões para trabalhos futuros podem ser vistas no capítulo 6. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas, seguidas do apêndice.

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas as principais características, propriedades e aplicações do catalisador utilizado no presente trabalho ($\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$), bem como aspectos relevantes sobre o estudo do efeito SMSI em catalisadores suportados, principalmente aqueles contendo nióbia.

Por fim, serão apresentados alguns estudos sobre a utilização de catalisadores que exibem o efeito SMSI na reação de oxidação parcial do metano, buscando investigar a influência deste efeito sobre a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores avaliados neste tipo de reação.

2.1. Catalisadores suportados em nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem encontrado diversas aplicações catalíticas, dentre as quais seu uso como suporte e promotor têm sido as mais amplamente estudadas devido à maior aplicabilidade na geração de importantes produtos da indústria química (TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003). Este tipo de aplicação acrescenta um alto valor agregado aos produtos à base de Nb_2O_5 , sendo que para o Brasil esta alternativa é altamente viável, visto que o país é o maior produtor e explorador de nióbio do mundo (AZEVEDO, 2010).

De fato, os compostos à base de nióbio têm atraído bastante atenção no campo tecnológico devido a sua farta disponibilidade de suprimento, versatilidade e viabilidade econômica.

2.1.1. Nióbio no Brasil e no mundo

O nióbio (Nb) é um metal de transição pertencente ao grupo VB da tabela periódica. Este elemento exhibe propriedades supercondutoras quando resfriado a temperaturas inferiores a -264°C e resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos comerciais, exceto o ácido fluorídrico (QUELHAS, 2007).

O nióbio é encontrado na natureza geralmente associado aos minerais pirocloro ($(\text{Ca,Na})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F,O})$) e columbita ($(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$), os quais possuem teores

médios de Nb_2O_5 de 1,3% e 0,2%, respectivamente, podendo variar entre diferentes reservas.

O Brasil possui a maior reserva explorável de nióbio do mundo (98,0%), seguido do Canadá (1,5%) e Austrália (0,5%) e concentra mais de 90% do total deste minério existente na natureza. O país é também o maior produtor deste elemento, representando mais de 97% do total mundial produzido anualmente, dos quais Minas Gerais (83,6%), Goiás (15,3%) e Amazonas (1,1%) se apresentam como os principais Estados produtores (SILVA, 2001; LIMA e NEVES, 2012).

A importação de nióbio no Brasil foi interrompida desde 1993 e no que diz respeito a insumos para a produção deste metal, as importações foram encerradas em 1981, devido à implantação de uma política de nacionalização pela maior produtora de nióbio no país, a CBMM – Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia. Esta companhia exporta quase 95% de sua produção, sendo os principais destinos a Europa (38%), Estados Unidos (35%) e Japão (14%) (AZEVEDO, 2010; SILVA, 2010).

Este cenário coloca o Brasil em lugar de destaque internacional na exploração e comercialização de nióbio, visto que a autossustentabilidade deste elemento elimina a dependência de controle estrangeiro e facilita a logística de produtos de nióbio em território nacional, tornando desnecessária a importação dos mesmos.

O Brasil produz diversos compostos à base de nióbio, tais como a liga ferro-nióbio (Fe-Nb), o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e compostos manufaturados como sais, alcóxidos e complexos deste elemento.

A liga ferro-nióbio possui um teor médio de 66% de nióbio e encontra aplicação em diversas áreas da engenharia moderna como as indústrias automotiva, naval e aeronáutica, além da fabricação de aços usados em tubulações na construção civil. Esta liga responde por 87% do consumo mundial deste metal.

Já o pentóxido de nióbio, que representa os 13% restantes do mercado mundial de nióbio, possui um teor de 99% de Nb_2O_5 e é um importante insumo na produção de superligas metálicas e supercondutores energéticos. Também é utilizado no desenvolvimento de equipamentos óticos e de materiais com aplicação catalítica (TANABE, 2003; LIMA e NEVES, 2012).

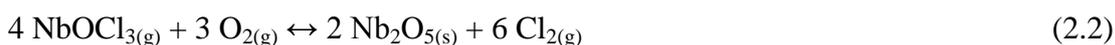
2.1.2. Propriedades físicas e estruturais do Nb₂O₅

O pentóxido de nióbio, também chamado de nióbia ou óxido de nióbio (V) é um sólido branco, insolúvel em água, de densidade igual a 4,47 g/cm³ (25 °C) e com ponto de fusão de 1520 °C. Possui uma temperatura Tamman, na qual os átomos da superfície adquirem mobilidade, de 760 °C, a qual é favorável para reações em temperaturas elevadas, como oxidação parcial de hidrocarbonetos e síntese de Fischer-Tropsch.

Os compostos de nióbio apresentam estados de oxidação que podem variar de (+5) a (-1), sendo o composto de nox +5 (Nb₂O₅) o mais estável. Em elevadas temperaturas de redução com H₂ (800 – 1300 °C), o Nb₂O₅ é convertido em NbO₂, um sólido preto-azulado de estrutura rutilo distorcida, sendo esta uma reação reversível. A redução do Nb₂O₅ em temperaturas ainda mais elevadas (1300 – 1700 °C) produz o NbO, um sólido de coloração cinza de estrutura cúbica e de propriedades condutoras (NOWAK & ZIOLEK, 1999).

A nióbia apresenta um elevado polimorfismo e suas fases cristalinas geralmente estão agrupadas em formas de baixa (TT-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅), média (M-Nb₂O₅) e alta temperatura (H-Nb₂O₅). Estas fases são obtidas a partir do tratamento térmico do ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) na presença de ar ou oxigênio a 500 – 600 °C, 800 °C e 1000 °C, respectivamente.

Existem ainda as fases B-Nb₂O₅ (do alemão “Blätter”, estrutura em folhas), N-Nb₂O₅ (do inglês “Needles”, estrutura em agulhas) e P-Nb₂O₅ (do inglês “Prism”, estrutura em prisma), que podem ser obtidas a partir da reação da nióbia com cloreto de nióbio gasoso na presença de gás cloro, de acordo com as equações 2.1 e 2.2, e posterior manutenção de um gradiente térmico, a partir da variação da temperatura mínima e máxima no fim do reator (NOWAK & ZIOLEK, 1999; REZNICHENKO *et al.*, 2009).



A conversão de uma fase cristalina para outra depende fortemente do material de partida, da temperatura e do tempo de calcinação do mesmo, e também da presença de impurezas e suas interações com outros componentes presentes no material, as quais interferem nas propriedades físicas e químicas da nióbia, como acidez e redutibilidade. Assim, as temperaturas apresentadas na Tabela 2.1 devem ser tomadas como um

indicativo, e não como temperatura absoluta (KO e WEISMANN, 1990; JEHNG & WACHS, 1991). A Tabela 2.1 relaciona a temperatura de calcinação da nióbia e a fase cristalina obtida utilizando o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) como material de partida.

Tabela 2.1. Relação entre tratamento térmico e estrutura cristalina da nióbia.

Temperatura de calcinação (°C)	Fase cristalina	Estrutura cristalina
Formas de baixa temperatura		
500	TT	Pseudo-hexagonal
600	T	Ortorrômbica
Forma de média temperatura		
800	M	Monoclínica
Forma de alta temperatura		
1000	H	Monoclínica

A fase TT apresenta uma estrutura cristalina composta por cada átomo de nióbio cercado por quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano x-y, e ligações em cadeia do tipo Nb-O-Nb-O no eixo z. Esta fase possui ainda um defeito estrutural de um átomo de oxigênio por célula unitária, fazendo com que a estrutura seja formada por bipirâmides tetra-, penta- ou hexagonais (YKEYA & SENNA, 1988; NOWAK & ZIOLEK, 1999; ZHAO *et al.*, 2012).

Por outro lado, a fase T possui uma célula unitária constituída por átomos de nióbio coordenados a 6 ou 7 átomos de oxigênio formando octaedros distorcidos (NbO_6), bipirâmides pentagonais (NbO_7) e sítios intersticiais nonacoordenados (NbO_9) (JEHNG & WACHS, 1991; MICHALKIEWICZ *et al.*, 2008).

As fases M e H apresentam estruturas cristalinas semelhantes, visto que ambas possuem estrutura em blocos constituídos de octaedros de NbO_6 compartilhados pelo vértice e pelas arestas, os quais são responsáveis pela formação dos planos cristalinos. A diferença entre as duas fases é a dimensão dos blocos, em que na fase M- Nb_2O_5 as dimensões são do tipo 4 x 4, e na forma H- Nb_2O_5 são do tipo 3 x 4 e 3 x 5, a qual apresenta adicionalmente tetraedros de NbO_4 . (MICHALKIEWICZ *et al.*, 2008).

2.1.3. Aplicações catalíticas dos compostos de nióbio

Os materiais contendo nióbio têm exercido um importante papel como catalisadores para diversas reações em processos químicos (TANABE, 1990; ROSS *et al.*, 1993; TANABE e OKAZAKI, 1995; ZIOLEK, 2003). Estes materiais são classificados geralmente de acordo com sua natureza química e sua função catalítica, como representado na Figura 2.1.

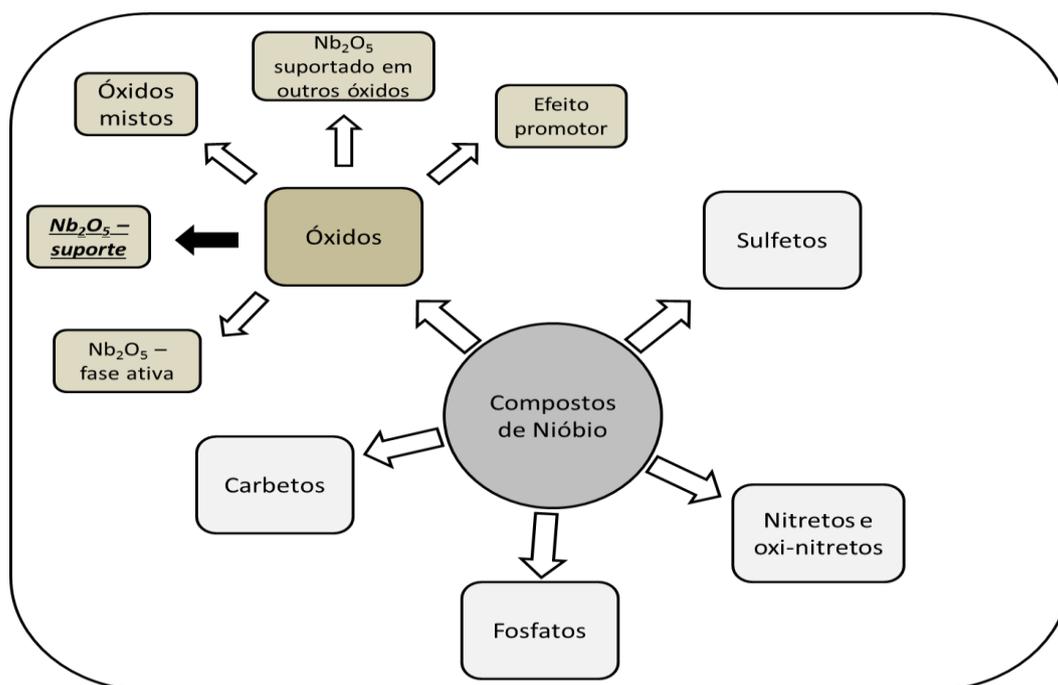


Figura 2.1. Natureza química e aplicações dos compostos de nióbio.

Os compostos de nióbio mais utilizados são os óxidos, como o Nb_2O_5 , devido à extensa gama de variações da ligação Nb–O, conduzindo à formação de materiais com diferentes estruturas e propriedades, exibindo características únicas como atividade, seletividade e estabilidade para diversas reações. O pentóxido de nióbio pode ser encontrado na sua forma hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ácido nióbico) ou como Nb_2O_5 .

O óxido de nióbio hidratado possui elevada acidez superficial, correspondendo a 70% da acidez do ácido sulfúrico, o qual é excelente para reações ácido-catalisadas, como na síntese do combustível metil-isobutil cetona (HIGASHIO e NAKAYAMA, 1996).

Já o Nb_2O_5 possui, dentre outras aplicações, efeito promotor e de suporte para diversos catalisadores. Seu efeito promotor é observado ao se adicionar pequenas

quantidades de Nb₂O₅ a catalisadores conhecidos, aumentando notavelmente a atividade catalítica e prolongando o tempo de uso do catalisador (NORONHA *et al.*, 2000; GUERRERO *et al.*, 2009). Esta melhora pode ser atribuída à presença das espécies NbO_x em íntimo contato com a fase metálica (NORONHA *et al.*, 2000) ou à alteração da morfologia das partículas de Nb₂O₅ na superfície do catalisador (LI *et al.*, 2004), as quais previnem a reoxidação de partículas metálicas, favorecendo reações em que a fase metálica é a fase ativa do catalisador.

Por sua vez, o efeito do Nb₂O₅ como suporte é mais amplamente estudado e será enfatizado neste tópico.

O pentóxido de nióbio é utilizado como suporte para diversos metais, sejam eles nobres e não-nobres, como *Re* e *Cr* (JEHNG *et al.*, 1992), *Rh* e *Pd* (UCHIJIMA, 1996), *Pt* e *Pt-Sn* (ARANDA *et al.*, 1996; MARQUES *et al.*, 2006), *Co* (NORONHA *et al.*, 1999) e *Cu* (GUARIDO *et al.*, 2009), entre outros.

Outro importante elemento investigado em sistemas contendo nióbia é o níquel. Desde que Kugler e Tauster mostraram em 1980 que o catalisador Ni/Nb₂O₅ apresentou maior conversão que Ni/Al₂O₃ para a hidrogenação do CO, e KO *et al.* (1983) reportaram maior seletividade deste material do que Ni/SiO₂ para formação de hidrocarbonetos olefínicos (C₂-C₄) nesta mesma reação, sistemas contendo níquel e nióbia vêm sendo aplicados em diversas reações, investigando vários parâmetros que influenciam a atividade catalítica do material.

CHARY *et al.* (2004) avaliaram a influência do teor de níquel e da interação metal-suporte na atividade catalítica do sistema Ni/Nb₂O₅ na reação de hidrodecloração do 1,2,4-triclorobenzeno. Os autores observaram uma correlação entre a temperatura máxima de redução do catalisador com sua atividade catalítica, indicando que quanto maior a interação entre a fase metálica e o suporte, melhor o desempenho do catalisador. Não foi verificada uma relação entre o teor de níquel e atividade, de modo que o catalisador mais ativo foi o sistema 6% Ni/Nb₂O₅, o qual apresentou maior interação metal-suporte.

Ainda no contexto da influência da interação metal-suporte sobre a atividade catalítica de compostos contendo níquel e nióbia, ROJAS *et al.* (2013) utilizaram ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) e nióbia (Nb₂O₅) como suportes para nanopartículas de NiO, e

avaliaram a atividade catalítica destes materiais na conversão de etano em acetonitrila.

Os resultados exibiram a formação de uma fase mista do tipo Nb-Ni-O para ambos os suportes, evidenciando uma forte interação entre as nanopartículas de NiO e os suportes Nb₂O₅.nH₂O e Nb₂O₅, a qual ocorreu em diferentes extensões, sendo maior para o ácido nióbio. Desta forma, observou-se a formação de duas diferentes estruturas para a fase Nb-Ni-O, de acordo com o teor de níquel, das quais aquelas contendo maior teor de Ni (30 – 40% em massa) exibiram maiores cristalitas de NiO (20 – 50 nm) e menor razão de picos Nb-Ni-O/NiO no DRX (0,5), e aquelas com menor teor de Ni (10 – 20%) apresentaram menores cristalitas de NiO (4 – 6 nm) e maiores valores de razão Nb-Ni-O/NiO.

Após os testes catalíticos, observou-se um melhor desempenho na conversão de etano para as amostras suportadas em Nb₂O₅.nH₂O e contendo maior teor de níquel (30 - 40% em massa), o qual foi atribuído ao maior diâmetro de partículas de NiO (20 - 50 nm) e à quantidade adequada de espécies Nb-Ni-O e NiO, obtida para a razão Nb-Ni-O/NiO de 0,5. Já o melhor desempenho do suporte Nb₂O₅.nH₂O foi atribuído à maior extensão da interação Ni-Nb, provocada por duas características do ácido nióbio: a primeira é sua maior área específica, capaz de dispersar melhor as nanopartículas de NiO, favorecendo uma maior interação com o suporte, e a segunda é sua natureza amorfa, a qual confere uma estrutura mais flexível, capaz de interagir melhor com outras moléculas, como o NiO.

Apesar de não observar elevada interação entre as partículas de níquel e nióbio, LI *et al.* (2004) observaram um efeito promotor e de suporte para os catalisadores Ni/Nb₂O₅ e Ni-Cu/Nb₂O₅ na reação de decomposição do metano, realizada a 500 °C e com GHSV = 24000 mL.g⁻¹.h⁻¹, em comparação a outros suportados também estudados.

O efeito de suporte foi observado a partir dos testes catalíticos, os quais mostraram que após o período inicial de reação sobre os catalisadores Ni/Nb₂O₅, observou-se uma modificação na estrutura superficial do catalisador, havendo a formação de partículas metálicas no topo dos filamentos de carbono produzidos na interface Ni – Nb₂O₅, as quais foram responsáveis pela elevada produção de H₂.

Por sua vez, o efeito promotor foi observado a partir da adição de quantidades diferentes de Nb₂O₅ aos catalisadores Ni-Cu, os quais tiveram sua morfologia alterada no estado oxidado, aumentando a intensidade relativa dos planos Ni (100), Ni (110) e Ni (111) no estado reduzido, que se mostraram os planos mais ativos para as etapas de

decomposição do metano e de quebra da ligação C – C. O melhor resultado foi obtido para o sistema 65Ni–25Cu–5Nb₂O₅, em que se observou um dos maiores valores de quantidade produzida de H₂ (7274 mol H₂/mol Ni) até então publicados.

Embora os estudos acima tenham descrito a existência de uma interação metal-suporte capaz de alterar as características superficiais de catalisadores contendo Nb₂O₅, e assim modificar a distribuição dos produtos de reação, os autores não apresentaram caracterizações suficientes para se identificar *in situ* as espécies constituintes desta interação e compreender o papel desempenhado por elas na reação catalítica.

De fato, existe uma lacuna na literatura por estudos *in situ* que ajudem a elucidar e identificar as espécies químicas que surgem das interações metal-suporte e as consequências desta interação sobre catalisadores contendo Nb₂O₅, principalmente com relação ao efeito SMSI (*strong metal-support interaction*) e sua influência nas propriedades catalíticas de um determinado catalisador.

2.2. Efeito SMSI (*strong metal-support interaction*)

Os primeiros registros da existência de um efeito de interação entre metal e suporte foram feitos por Nehring e Dreyer em 1960. Eles avaliaram a seletividade de catalisadores de Platina suportados em TiO₂, Al₂O₃, MgO e SiO₂ para as reações de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano. Observou-se que a reação de desidrogenação foi favorecida pelo catalisador Pt/TiO₂. A este fato os autores atribuíram um efeito eletrônico devido à interação metal-suporte, mas não desenvolveram um aprofundamento no papel do suporte nesta interação.

Estudos mais elaborados sobre a influência do suporte na interação descrita por Nehring e Dreyer foram realizados em 1978 por TAUSTER *et al.*, nos quais catalisadores compostos por metais nobres do grupo VIII suportados em TiO₂ foram avaliados quanto à capacidade de quimissorção de H₂ e CO.

Os resultados de quimissorção de H₂ e CO em diferentes temperaturas de redução evidenciaram uma forte supressão da quimissorção de H₂ e CO para os

catalisadores reduzidos a 500 °C, a qual foi atribuída a um efeito de interação metal-suporte denominado efeito SMSI (*strong metal-support interaction*).

O efeito SMSI é descrito como um fenômeno típico de catalisadores suportados utilizando óxidos redutíveis (TiO₂, CeO₂ e Nb₂O₅) como suporte. Neste efeito, ocorre um recobrimento da superfície metálica por espécies reduzidas do suporte, alterando a capacidade de quimissorção de moléculas hidrocarbônicas pelas partículas metálicas.

O efeito SMSI ocorre em temperaturas de redução da fase metálica iguais ou superiores a 500 °C e pode ser reversível sob condições reacionais, como verificado por ANDERSON *et al.* (1986) em experimentos de quimissorção de H₂ antes e após a reação de hidrogenação do CO. Estes autores observaram uma drástica queda da capacidade quimissorçtiva da fase metálica (Pt e Rh) antes da reação devido ao efeito SMSI (redução com H₂ a 500 °C), mas verificaram uma recuperação parcial desta capacidade após alguns minutos em ambientes reacionais (H₂ + CO, a 275 °C), devido à ação oxidativa de produtos como H₂O e átomos de oxigênio superficiais, formados durante a reação.

A interpretação deste fenômeno é atualmente discutida por dois modelos: o efeito geométrico e o efeito eletrônico (ARANDA e SCHMAL, 1997).

- **Efeito geométrico:** descreve o bloqueio dos sítios metálicos através do recobrimento por uma fina camada de espécies reduzidas do suporte, como exemplificado na Figura 2.2.
- **Efeito eletrônico (ou efeito de ligante):** compreende a transferência de elétrons das espécies reduzidas do suporte para o metal, alterando sua densidade eletrônica e, conseqüentemente, a energia de adsorção de moléculas hidrocarbônicas pelos átomos metálicos.

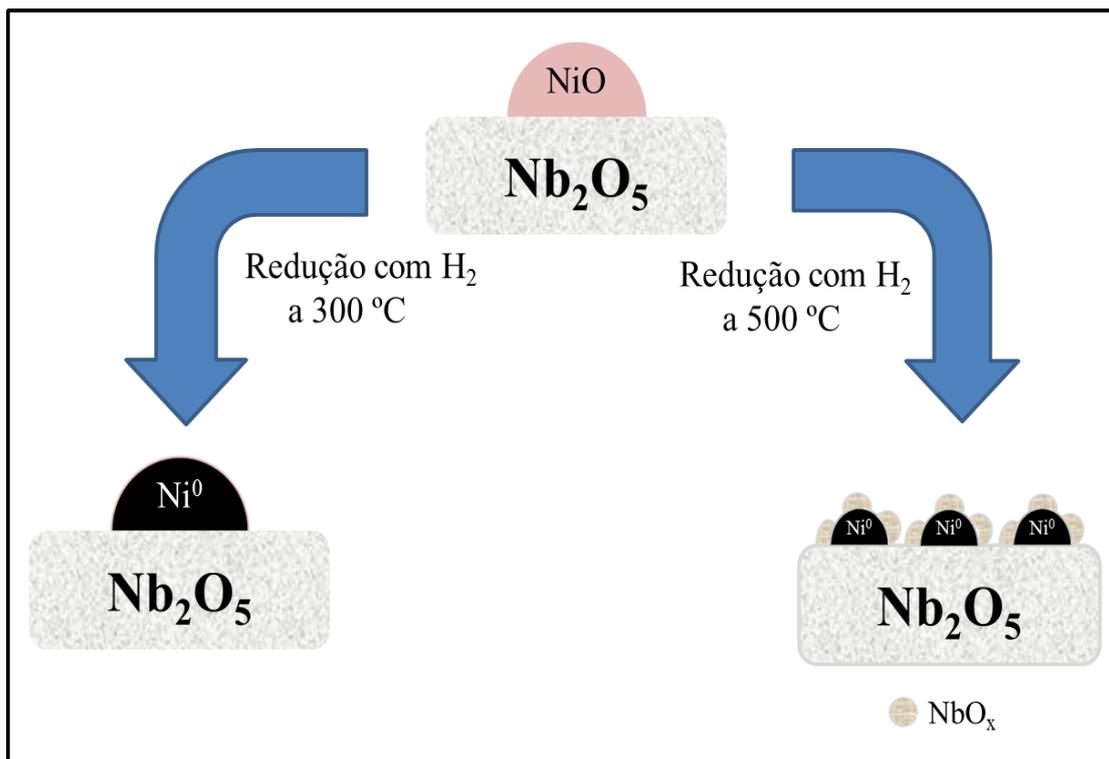


Figura 2.2. Modificação superficial do catalisador Ni/Nb₂O₅ após redução em hidrogênio a diferentes temperaturas.

Os principais indícios da ocorrência do efeito SMSI em um catalisador eram obtidos através de técnicas de quimissorção de H₂ ou CO e medidas de redutibilidade (TPR-H₂), em que se atribuía a supressão da capacidade quimissorçiva dos metais ao recobrimento provocado por espécies reduzidas do suporte (HU *et al.*, 1989; UCHIJIMA, 1996).

Posteriormente, observou-se que este efeito ocorria em diferentes intensidades para reações sensíveis e insensíveis a estrutura (RESASCO e HALLER, 1983), sendo que as reações sensíveis eram afetadas em maior extensão, devido ao fato de que este tipo de reação apresentava alteração da taxa de reação por sítio ativo (TOF – *Turnover frequency*) a partir da variação do tamanho de partícula da fase ativa.

Com o passar dos anos, outras técnicas de identificação e caracterização do efeito SMSI foram exploradas por diversos autores, visando fornecer informações mais detalhadas das espécies presentes no catalisador após o efeito SMSI.

VANNICE *et al.* (1983) utilizaram medidas de espectroscopia de absorção de IV de CO adsorvido para caracterizar o efeito SMSI em catalisadores Pt/TiO₂ reduzidos a 200 e 500 °C e avaliar a influência deste efeito na reação de hidrogenação do CO.

Os resultados evidenciaram uma redução da intensidade da banda de absorção do CO linearmente coordenado à platina (CO – Pt) com o aumento da temperatura de redução de 200 para 500 °C. Este resultado foi compreendido como um indicativo de que, após redução a 500 °C, somente uma pequena fração dos átomos superficiais de platina constituía sítios ativos de adsorção, de modo que o restante estava recoberto pelas espécies reduzidas do suporte (TiO_x), em acordo com o modelo geométrico proposto para o efeito SMSI.

Outro importante resultado observado por VANNICE *et al.* foi a natureza fraca da força de adsorção do CO sobre a superfície do catalisador Pt/TiO₂ reduzido a 500 °C, o que indica uma forte interação carbono – metal. Esta interação reflete em uma fraca ligação C–O, a qual é responsável por provocar um deslocamento na frequência de vibração da banda CO – Pt.

Todos estes resultados contribuem de forma significativa para o complemento dos dados de quimissorção de CO, que é uma das caracterizações mais utilizadas na identificação do efeito SMSI em catalisadores contendo suportes redutíveis.

Como discutido por TAUSTER *et al.* (1978), o suporte exerce um importante papel na ocorrência do efeito SMSI. Desta forma, FLEISCH *et al.* (1988) discutiu os efeitos do suporte como efeitos diretos ou indiretos. O efeito direto, também conhecido como efeito Schwab, é aquele em que o suporte altera as propriedades eletrônicas do metal, provocando a perda da identidade metálica. Por sua vez, o efeito indireto é aquele em que o suporte pode exercer funções catalíticas ou alterar a estrutura dos cristalitos metálicos, mas sem alterar a identidade do metal.

Assim, FLEISCH *et al.* (1988) investigaram as modificações eletrônicas (efeito direto) e geométricas (efeito indireto) provocadas pelo efeito SMSI em catalisadores de platina suportados em alguns óxidos irredutíveis e sobre o TiO₂, um óxido redutível, através da técnica de espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS).

O catalisador Pt/TiO₂ apresentou uma queda significativa da razão Pt/Ti com o aumento da temperatura de redução em H₂ de 200 para 500 °C, indicando a presença de uma menor quantidade de sítios metálicos para elevadas temperaturas de redução, em acordo com o modelo geométrico do efeito SMSI. Observou-se ainda uma mudança do

sinal da função trabalho do metal, provavelmente causada por uma interação eletrônica entre os átomos metálicos superficiais e as espécies parcialmente reduzidas do suporte, as quais poderiam ser mais bem descritas como uma reibridização entre os orbitais d^9 do metal (Pt^0) e os orbitais $d^{\delta x}$ do íon metálico do suporte (Ti^{+4}), em que δx é geralmente igual ou menor que 1.

A técnica de espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) demonstrou enorme serventia na identificação e caracterização do efeito SMSI. Porém, esta é uma técnica de interpretação complexa e elevado custo de operação e manutenção, sendo uma técnica inviável para centros de pesquisa com menor potencial aquisitivo. Neste trabalho, serão apresentadas novas formas de verificação do efeito SMSI através de técnicas *in situ* mais simples e de maior facilidade de interpretação, como espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS UV-vis), difração de raios X (DRX) e reação superficial a temperatura programada (TPSR).

No campo da microscopia, BERNAL *et al.* (2003) apresentaram algumas contribuições para a compreensão do efeito SMSI investigando catalisadores de ródio e platina suportados em TiO_2 e CeO_2 , através de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias obtidas para o catalisador Rh/TiO_2 após redução com H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram claramente a formação de uma fina camada de espécies TiO_x recobrando as partículas de ródio e do suporte. A presença desta camada é atribuída à formação de espécies reduzidas do suporte (TiO_x), devido ao efeito SMSI, que de acordo com BERNAL *et al.* (1996), não afeta toda superfície metálica mesmo após redução a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mas já é suficiente para provocar alterações na capacidade quimissortiva de H_2 e CO . Resultados semelhantes foram obtidos por O'SHEA *et al.* 2011, em catalisadores de Co/TiO_2 .

Já no campo teórico dos estudos sobre o efeito SMSI, HELALI *et al.* (2013) apresentaram um trabalho utilizando cálculo funcional de densidade (DFT) para investigar a influência da interação metal-suporte sobre a adsorção de átomos de hidrogênio sobre as partículas metálicas, através da avaliação de todos os metais do 4º período da tabela periódica ($M = K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ e Zn) como átomos puros (M) e suportados em TiO_2 (M/TiO_2). Os resultados mostraram que a força

de interação metal-hidrogênio na superfície do suporte foi aumentada para alguns metais e reduzida para outros, quando comparada aos átomos metálicos puros.

Observou-se que, comparados aos metais não suportados, somente os átomos K, Co, Ni e Cu quando suportados, apresentaram menor reatividade com hidrogênio. Tal comportamento está relacionado ao processo de transferência de elétrons e as variações do número de oxidação do metal quando ligado ao hidrogênio e ao suporte.

A formação da ligação metal-hidrogênio é um processo redox na qual ocorre a transferência de um elétron do metal para o hidrogênio, levando à formação das espécies M^{+1} e H^{-1} . A adsorção do metal no suporte TiO_2 também se trata de um processo redox e envolve a transferência de outro elétron do metal, levando a redução dos íons Ti^{4+} para Ti^{3+} . Ou seja, o metal somente se ligará eficientemente ao suporte e ao hidrogênio simultaneamente quando envolver dois ou mais elétrons no processo redox global (HELALI *et al.*, 2012).

Deste modo, ao se verificar a lista dos átomos suportados que apresentaram menor reatividade com hidrogênio (K, Co, Ni e Cu), observa-se que estes são exatamente os átomos que possuem apenas um elétron *facilmente* transferível na camada de valência, apesar de possuir dois elétrons nesta camada, como publicado no trabalho de HELALI *et al.*, (2012).

2.2.1. Efeito SMSI em catalisadores contendo nióbia

Um dos primeiros relatos de estudos do efeito SMSI em sistemas a base nióbia foi realizado por KO *et al.* em 1983, no qual o catalisador Ni/Nb_2O_5 contendo teores metálicos de 2 e 10% foi avaliado quanto à sua capacidade de quimissorção de hidrogênio, após redução a 300 °C e 500 °C.

Com base nos resultados observados pelos autores, o efeito SMSI parece ter causado maior supressão da quimissorção de hidrogênio nos materiais submetidos a maior temperatura de redução e com menor teor metálico. Isto significa que, para uma mesma temperatura de redução, observou-se maior susceptibilidade ao efeito SMSI para menores teores metálicos (2%), que segundo KO *et al.* (1983), foi devido ao menor diâmetro das partículas de níquel apresentadas pelo sistema 2% Ni/Nb_2O_5 , quando comparadas ao catalisador 10% Ni/Nb_2O_5 . Observou-se ainda que, ao se comparar a interação das partículas metálicas com nióbia e titânia, a interação ocorreu em maior

extensão com a primeira, devido à maior redutibilidade do Nb_2O_5 na presença da fase metálica.

Nos anos seguintes foram publicados diversos trabalhos relacionados à caracterização do efeito SMSI em sistemas contendo principalmente Nb_2O_5 e TiO_2 (WEISSMAN *et al.*, 1990, , UCHIJIMA, 1996).

SANKAR *et al.* (1988) utilizaram a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS) para identificar as fases presentes nos catalisadores $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Ni/TiO_2 decorrentes do efeito SMSI. Após redução a $500\text{ }^\circ\text{C}$, o catalisador $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ exibiu a presença de duas distâncias de ligação Ni-Nb, indicando a formação de dois sítios de níquel com diferente coordenação. Os autores atribuíram este resultado ao efeito SMSI, que pode ter provocado uma reorganização estrutural do suporte Nb_2O_5 nas proximidades das partículas de Ni^0 . Entretanto, os autores não observaram evidências da formação de subcamadas de espécies NbO_x , apesar de não excluir sua existência.

Efetivamente, a nióbia pode ocasionar o efeito SMSI agindo como suporte (BLACKMOND e KO, 1985) ou como promotor, tal como observado por HU *et al.* (1989) e KUNIMORI *et al.* (1993) para os catalisadores Rh/SiO_2 e Ni/SiO_2 , respectivamente, após serem promovidos com Nb_2O_5 . Com o intuito de verificar as fases metálicas presentes durante o efeito SMSI, ambos os autores utilizaram dados de difração de raios X (DRX) das amostras reduzidas e oxidadas.

Para o catalisador $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, observou-se a formação de espécies RhNbO_4 , oriundas da reação entre o Rh_2O_3 e o Nb_2O_5 , as quais após redução a $500\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2 geraram espécies Rh^0 e NbO_2 , indicando a ocorrência do efeito SMSI. Os autores ainda comprovaram que este efeito é reversível, restaurando o estado original do catalisador através da oxidação a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Já para o catalisador $\text{NiNb}_2\text{O}_6/\text{SiO}_2$, observou-se a ocorrência do efeito SMSI somente após redução a $600\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2 , com formação de espécies NbO_x ($x = 2$) e partículas Ni^0 na superfície da sílica. Este catalisador foi avaliado na reação de desidrogenação do ciclohexano, o qual apresentou alteração na seletividade aos produtos de acordo com o tratamento térmico utilizado. Ao realizar a redução a $300\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2 , observou-se apenas a fase NiNb_2O_6 como fase de níquel, a qual apresentou seletividade de 85% para o benzeno (o segundo produto mais formado foi o CH_4). Por sua vez, ao proceder a redução a $600\text{ }^\circ\text{C}$, houve a formação das fases Ni^0 e NbO_2 , as

quais obtiveram uma seletividade de 100% para o benzeno, evidenciando que o efeito SMSI provocou alterações estruturais capazes de modificar significativamente a seletividade do catalisador aos produtos de reação.

Outro estudo relacionado ao efeito SMSI e sua influência na seletividade dos produtos da reação de desidrogenação do ciclohexano foi apresentado por PEREIRA *et al.* (2000). Neste trabalho investigou-se a ocorrência do efeito SMSI no catalisador Ni/Nb₂O₅-SiO₂ através da força de interação entre níquel, nióbia e sílica para baixos teores metálicos. Utilizando dados de redutibilidade e de atividade nas reações de hidrogenação do benzeno e desidrogenação do ciclohexano, observou-se que as partículas de níquel apresentaram uma maior interação com a nióbia do que a sílica, devido à doação preferencial de oxigênio da nióbia para as partículas de NiO. Os resultados mostraram ainda que a força desta interação é função do contato nióbia-sílica, que afeta a disponibilidade de partículas de Nb₂O₅ para interagir com a fase metálica.

O método de preparo também se mostrou um importante parâmetro na determinação da natureza da interação metal-suporte em catalisadores suportados em Nb₂O₅. WOJCIESZAK *et al.*, (2006) estudaram a influência do método de preparo do catalisador Ni/Nb₂O₅ sobre o efeito SMSI, utilizando dois métodos de preparo; o método clássico, consistindo na impregnação simples de uma solução de Ni²⁺ sobre o suporte, e o método não clássico, que envolveu a mistura de uma solução contendo íons Ni²⁺ com hidrazina (N₂H₄), de modo a promover a redução das partículas de níquel, segundo a equação 2.3.



Os resultados mostraram que a forte interação metal-suporte provocou diferentes comportamentos na etapa de redução do catalisador para ambos os métodos de preparo. Para o método clássico, observou-se que somente os íons Ni²⁺ superficiais fracamente coordenados ao suporte foram reduzidos, permanecendo sobre uma camada de partículas Ni²⁺ fortemente ligadas à nióbia.

Para o método não clássico, observou-se que a hidrazina provocou a redução do suporte, mas não afetou as partículas de óxido de níquel. Verificou-se ainda que a

interação metal-suporte observada, embora desfavorável para a reação de hidrogenação do benzeno, exerceu um importante papel na passivação dos sítios Ni^{2+} , de modo que as espécies reduzidas foram as do suporte e não as de níquel.

Fica claro que o efeito de interação metal-suporte discutido no trabalho de WOJCIESZAK *et al.*, (2006) se difere do modelo proposto por TAUSTER *et al.* (1978) para o efeito SMSI, devido às diferentes espécies obtidas após redução com hidrogênio. Com a utilização de um agente redutor (hidrazina – N_2H_4), observou-se a redução do suporte gerando espécies NbO_x , as quais geraram uma manutenção das partículas de níquel em seu estado oxidado (Ni^{2+}). Já na ausência de hidrazina, os íons Ni^{2+} foram reduzidos a Ni^0 obtendo-se um grau de redução de 123%, dos quais mais de 50% foram devido à redução da nióbia na presença das partículas de níquel.

2.3. Oxidação parcial do metano (OPM)

Uma vez apresentadas as características e propriedades dos catalisadores que exibem o efeito SMSI, bem como as alterações estruturais e eletrônicas decorrentes deste efeito, verifica-se a importância de estudos direcionados a este tema no campo da catálise, principalmente utilizando catalisadores à base de nióbio.

Sabendo-se que o conhecimento das propriedades eletrônicas e estruturais das espécies presentes no catalisador permite a previsão de seu comportamento catalítico, escolheu-se a reação de oxidação parcial do metano como forma de investigar o potencial catalítico do sistema 2% Ni/ Nb_2O_5 , na ausência e na presença do efeito SMSI, visando identificar a influência deste efeito sobre as propriedades do catalisador.

A reação de OPM apresenta diversas vantagens em relação aos processos convencionais de geração de gás de síntese (reforma seca e reforma a vapor), como leve exotermicidade, dispensando a adição de fontes externas de energia; produz H_2 e CO em uma razão 2/1, ideal para a síntese de Fischer-Tropsch e pode operar em elevadas velocidades espaciais, demandando menor investimento para mesma capacidade de produção.

2.3.1. Mecanismos da reação de OPM

Os primeiros estudos relacionados à oxidação parcial do metano (OPM) foram descritos por LIANDER *et al.* (1929), cujo interesse centrava-se na geração de gás de síntese para produção de amônia. Neste trabalho, foi sugerido que a oxidação parcial do metano ocorria de forma direta, de acordo com a equação 2.4:



Posteriormente, PRETTRE *et al.* (1945) propuseram que a oxidação parcial do metano ocorria de forma indireta, através de duas etapas: a primeira exotérmica, a partir da combustão do metano, representada pela equação 2.5, e a segunda endotérmica, devido às reações de reforma do metano não convertido ao longo do leito com os produtos da combustão (H_2O e CO_2), de acordo com as equações 2.6 e 2.7, respectivamente.

Esta rota indireta de produção de gás de síntese foi sugerida com base na medida da temperatura ao longo do leito catalítico, a qual apresentou uma elevação no início do leito, sugerindo uma reação altamente exotérmica (combustão do CH_4), seguida da redução de temperatura na saída do leito, indicando a ocorrência de reações endotérmicas (reforma com CO_2 e H_2O), como descrito por DISSANAYAKE *et al.*, 1991.

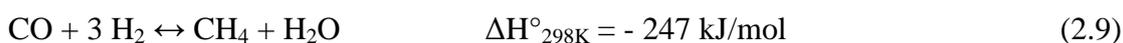


Embora a oxidação parcial do metano tenha sido descrita décadas atrás, houve um período de ausência de trabalhos relacionados a este processo, devido ao maior sucesso e estabelecimento da tecnologia de reforma a vapor. Somente a partir da década de 90 é que estudos mais bem elaborados com relação à termodinâmica e ao desenvolvimento de novos catalisadores mais ativos e estáveis para a reação de OPM foram publicados (YORK *et al.*, 2003).

2.3.2. Termodinâmica da reação de OPM

Considerando que a reação de oxidação parcial do metano ocorre em duas etapas, conforme descrito por PRETTRE *et al.*, espera-se que outros produtos além daqueles obtidos diretamente (CO e H₂) sejam formados, como CO₂, H₂O e carbono elementar.

A distribuição destes produtos depende fortemente de variáveis como o tipo de catalisador empregado, temperatura, pressão, razão CH₄/O₂, bem como fatores cinéticos. Estes produtos podem ainda ser afetados por reações paralelas, como as reações de deslocamento gas-água (*WGS – water-gas shift*) e de metanação (equações 2.8 e 2.9, respectivamente). Entretanto, todas estas reações são governadas pelo equilíbrio termodinâmico das espécies envolvidas no processo.



A oxidação parcial do metano é favorecida em elevadas temperaturas e baixas pressões, favorecendo uma maior conversão de metano e maior seletividade a CO e H₂. Cálculos termodinâmicos revelaram que diferentes razões de alimentação CH₄/O₂ podem modificar a distribuição dos produtos, em que valores de 0.5 geram produtos da combustão completa (CO₂ e H₂O) e valores superiores geram produtos da oxidação parcial (CO e H₂).

Para se ter uma ideia, os resultados obtidos no equilíbrio termodinâmico da reação de OPM prevê uma conversão de mais de 90% e seletividades a CO e H₂ próximas a 100% para uma mistura reacional CH₄/O₂ em uma razão 2/1, com temperatura de 800 °C e pressão atmosférica (NAVARRO *et al.*, 2007).

2.3.3. Catalisadores para a reação de OPM

Após os mais de 80 anos de desenvolvimento de catalisadores para a reação de oxidação parcial do metano, três classes de materiais aparecem como as mais extensivamente estudadas: sistemas contendo os metais níquel, cobalto ou ferro

suportados; sistemas contendo metais nobres suportados e os carbetos de metais de transição, das quais as duas primeiras são mais amplamente estudadas.

O níquel é sem dúvida a fase ativa mais utilizada para a reação de OPM, muito devido ao seu baixo custo e atividade semelhante a dos metais nobres (CLARIDGE *et al.*, 1993). O maior desafio para a utilização destes materiais ainda é evitar sua desativação durante a reação, a qual pode ocorrer por deposição de carbono, processos de sinterização e oxidação das partículas metálicas (ENGER *et al.*, 2008).

Com relação ao suporte, os compostos mais utilizados para esta função são óxidos, como Al_2O_3 , SiO_2 e MgO . A alumina (Al_2O_3) é com certeza um dos suportes mais investigados para dispersar partículas de níquel em aplicações na reação de oxidação parcial do metano, devido à sua elevada área específica, baixo custo e notável estabilidade a elevadas temperaturas e condições extremas de reação.

Embora DISSANAYAKE *et al.* (1991) tenham obtido elevadas conversões de metano e seletividades a H_2 e CO próximas ao equilíbrio termodinâmico para catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial do metano, observou-se uma rápida desativação deste catalisador devido à ocorrência de reações em fase sólida ($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$) e à formação de coque sobre a superfície de níquel. As reações em fase sólida ocorreram devido à elevada interação metal-suporte, decorrente das diferentes interações entre as partículas de níquel e o suporte, resultando na formação de três espécies de níquel (NiAl_2O_4 , NiO e Ni^0) na superfície da alumina. Resultados semelhantes com relação à interação metal-suporte e atividade catalítica foram obtidos para catalisadores do tipo Ni/MgO (REQUIES, 2005).

Apesar dos catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ni/MgO apresentarem uma elevada interação metal-suporte, resultando na formação de diferentes fases de níquel na superfície dos suportes, é preciso destacar que esta interação é diferente do efeito SMSI, o qual não ocorre para óxidos irredutíveis como Al_2O_3 , MgO e SiO_2 .

Na realidade, existe uma escassez de trabalhos que avaliam a influência do efeito SMSI em reações de geração de gás de síntese, principalmente sobre a reação de oxidação parcial do metano.

Um dos estudos existentes a respeito deste tema foi apresentado por WU *et al.* (2005), em que avaliou-se o desempenho do catalisador 8% Ni/TiO_2 na reação de OPM e as modificações estruturais ocorridas devido às interações existentes

entre as partículas e níquel e o óxido redutível TiO_2 . Os resultados dos testes de atividade catalítica conduzidos a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com $\text{GHSV} = 1.5 \times 10^5\text{ h}^{-1}$ e pressão de 1 atm mostraram que apesar de exibir elevada atividade e seletividade para a reação de OPM, o catalisador 8% Ni/TiO_2 apresentou forte desativação ao longo de reação. Os autores atribuíram este fenômeno à ocorrência de reações em fase sólida ($\text{NiO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{NiTiO}_3$), de modo que as espécies NiTiO_3 não apresentaram atividade na reação de OPM, provocando um decréscimo de 40% na conversão de metano após 20 h de reação. WU *et al.* ainda atribuíram o fenômeno de desativação à possível ocorrência do efeito SMSI, que seria responsável pela redução de sítios Ni^0 expostos na superfície da titânia, porém, os autores não realizaram caracterizações que comprovassem a ocorrência deste efeito

De forma adicional, CHOUDHARY *et al.* (1993) mostraram que a titânia exibiu baixa atividade e seletividade ao gás de síntese na reação de oxidação parcial do metano, devido à facilidade de sinterização do NiO e à natureza inerte do óxido binário formado sob elevadas temperaturas (NiTiO_3).

Resultados semelhantes com relação à ocorrência do efeito SMSI em processos de geração de gás de síntese foram observados para catalisadores de níquel suportados em céria (CeO_2). YAN *et al.* (1997) avaliaram o desempenho catalítico do sistema 10% $\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial do metano e observaram a ocorrência do efeito SMSI após redução do catalisador a $600\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2 .

Os autores observaram que a adição da céria ao catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ provocou um decréscimo do diâmetro de cristalito de Ni^0 de 23 para 13 nm antes da reação. Após a redução do catalisador 10% $\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com H_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e posterior utilização na reação de OPM, verificou-se que o diâmetro médio de cristalito de Ni^0 se manteve em 13 nm, devido à migração de algumas espécies reduzidas do suporte (CeO_x) para a superfície metálica, o que gerou um recobrimento de grande parte das partículas de níquel impedindo o crescimento dos cristais de Ni^0 . Esta supressão do crescimento dos cristalitos de Ni^0 manteve algumas destas partículas sobre a superfície do suporte sem poder se mover livremente (devido à presença das espécies CeO_x), resultando em uma manutenção da quantidade de sítios ativos e consequentemente em um aumento da estabilidade do catalisador.

A estabilidade apresentada por este material foi atribuída ao fato de que a formação de gás de síntese sobre as partículas de níquel demanda 12 sítios ativos

adjacentes na superfície do catalisador, enquanto que a deposição de carbono necessita de 16 sítios ativos para ocorrer. Desta forma, a presença das espécies CeO_x impediu a formação de uma grande quantidade de cristalitos de Ni^0 adjacentes, desfavorecendo a reação de deposição de carbono mas sem impedir a ocorrência da reação de oxidação parcial do metano.

Baseado no comportamento dos óxidos redutíveis TiO_2 e CeO_2 durante a ocorrência do efeito SMSI e sua influência sobre a atividade, seletividade e principalmente a estabilidade das partículas de níquel na reação de OPM, a nióbia (Nb_2O_5) também apresentou elevado potencial como suporte para o estudo do efeito SMSI, devido às suas propriedades redox (óxido redutível) e elevada interação metal-suporte.

Como não existem relatos na literatura sobre catalisadores de níquel suportado em nióbia na reação de oxidação parcial do metano, destacaremos a seguir o uso de catalisadores à base de metais nobres na tentativa de compreender o papel da nióbia no efeito SMSI e na alteração dos parâmetros catalíticos (atividade, seletividade e estabilidade) na reação de OPM.

RUCKENSTEIN e WANG (1999) investigaram a influência da redutibilidade e da interação metal-suporte de catalisadores de ródio suportados em óxidos redutíveis (CeO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 e Nb_2O_5) e óxidos não redutíveis (Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 e Y_2O_3) na atividade e seletividade ao gás de síntese para a reação de OPM. Após a impregnação do precursor de ródio, os catalisadores foram calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (1% $\text{Rh}(\text{O})/\text{M}_x\text{O}_y$) e reduzidos com H_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (1% $\text{Rh}/\text{M}_x\text{O}_y$), em que $\text{M} = \text{Ce}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Al}, \text{La}, \text{Mg}, \text{Si}$ e Y . Em seguida, fez-se passar pelo catalisador ($m_{\text{cat}} = 5,0\text{ mg}$) uma mistura gasosa contendo CH_4/O_2 em uma razão 2/1 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 6 horas. O valor de GHSV utilizado foi de $72000\text{ h}^{-1}.\text{mL}/\text{g}_{\text{cat}}$.

Os resultados dos testes catalíticos apontaram uma forte dependência do desempenho dos catalisadores com a natureza do suporte utilizado. Com exceção do Ta_2O_5 , todos os óxidos redutíveis (Nb_2O_5 , CeO_2 , ZrO_2 e TiO_2) apresentaram menores valores de conversão e seletividade do que aqueles não redutíveis, devido à ocorrência do efeito SMSI. Esta maior atividade do Ta_2O_5 foi atribuída à maior energia superficial de suas espécies reduzidas (Ta_2O_x), que impediram a migração destas espécies para a

superfície metálica, mantendo os sítios de Rh^0 ainda expostos, mesmo na ocorrência do efeito SMSI.

Por outro lado, a baixa atividade dos óxidos Nb_2O_5 , CeO_2 , ZrO_2 e TiO_2 foi atribuída justamente ao efeito SMSI, que provocou um recobrimento dos sítios de Rh^0 por espécies reduzidas destes suportes, diminuindo a quantidade de sítios ativos expostos para ativação de metano e oxigênio.

RUCKENSTEIN e WANG (1999) também investigaram o desempenho catalítico dos materiais avaliados através da injeção de pulsos de uma mistura de CH_4/O_2 (2/1) a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Os testes em que se utilizaram somente os suportes não apresentaram diferenças significativas entre suportes redutíveis e não redutíveis, exibindo uma conversão de metano quatro vezes maior que a do oxigênio, o que sugere a ocorrência da reação de oxidação total do metano e geração de CO_2 e H_2O . Já os produtos da oxidação parcial (CO e H_2) não foram observados.

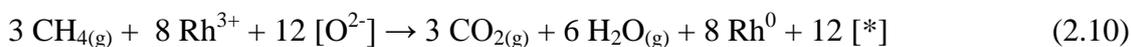
Entretanto, para os catalisadores de ródio em sua forma oxidada ($1\% \text{Rh}(\text{O})/\text{M}_x\text{O}_y$), observou-se uma diferença significativa na conversão de metano para sistemas contendo suportes redutíveis e suportes não redutíveis.

Para os catalisadores contendo suportes não redutíveis, obtiveram-se os produtos CO , H_2 , CO_2 e H_2O , sendo que no primeiro pulso observaram-se unicamente a formação de produtos da oxidação total do metano (CO_2 e H_2O) além de espécies Rh^0 obtidas através da ativação do CH_4 nos sítios Rh^{3+} . Já nos pulsos seguintes, estes produtos foram convertidos em CO e H_2 através das reações de reforma conduzidas pelos sítios de Rh^0 . Por sua vez, os catalisadores contendo óxidos redutíveis forneceram majoritariamente produtos da oxidação total (CO_2 e H_2O), dentre os quais os sistemas $\text{Rh}(\text{O})/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Rh}(\text{O})/\text{TiO}_2$ apresentaram pior desempenho, devido à ocorrência do efeito SMSI e à formação de óxidos binários (RhNbO_4 e NiTiO_3) de natureza pouco reativa na etapa de oxidação parcial do metano.

Especificamente para o catalisador $\text{Rh}(\text{O})/\text{Nb}_2\text{O}_5$, foi realizado também um estudo do efeito da temperatura sobre sua atividade catalítica através de pulsos de CH_4/O_2 em uma razão 2/1.

Os resultados evidenciaram conversões de metano abaixo de 10% para o catalisador $\text{Rh}(\text{O})/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 650 e $750\text{ }^\circ\text{C}$, tal como a ausência de formação de CO e geração apenas de produtos da oxidação total do metano (CO_2 e H_2O). Nesta temperatura, o mecanismo proposto apresentou duas etapas, na qual a primeira envolveu

a reação entre o metano e o oxigênio superficial, gerando CO₂ e H₂O simultaneamente à redução de Rh₂O₃ a Rh⁰ e geração de vacâncias superficiais (equação 2.10), e a segunda compreendeu a reoxidação das partículas de Rh⁰ a Rh³⁺ pelo oxigênio gasoso, restaurando o estado original do catalisador, como apresentado pela equação 2.11.



em que [*] denota uma vacância aniônica.

Por outro lado, ao se elevar a temperatura de reação para 850 °C observou-se uma conversão de 75% de CH₄ e 100% de O₂ durante o primeiro pulso de CH₄/O₂ (2/1), gerando somente CO₂ e H₂O como produtos. Efetivamente, era esperada uma conversão de 25% de CH₄ para uma conversão total de O₂ (equação 2.5), porém, a conversão obtida em excesso (50%) foi atribuída à utilização de oxigênio da rede da nióbia, a qual propiciou a formação de partículas de Rh⁰, de acordo com a equação 2.10. Estas partículas de Rh⁰ foram justamente as espécies responsáveis pela geração de CO nos pulsos seguintes de CH₄/O₂ (2/1).

O comportamento apresentado pela nióbia como suporte para partículas de Rh⁰ demonstrou a natureza dinâmica das espécies superficiais obtidas na presença e na ausência do efeito SMSI. De forma adicional, o ambiente ao mesmo tempo redutor (CH₄) e oxidante (O₂) verificado na reação de oxidação parcial do metano provocou alterações contínuas nos estados de oxidação da fase ativa e do suporte, o que proporciona um ambiente químico altamente favorável para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas de catalisadores suportados em nióbia.

Desta forma, baseado nas características apresentadas pelos catalisadores que exibiram o efeito SMSI e nas lacunas ainda existentes na literatura com relação à caracterização *in situ* deste efeito, o presente trabalho visa apresentar de forma clara e objetiva novas formas de avaliação das alterações estruturais e superficiais provocadas pelo efeito SMSI, através de técnicas ainda não utilizadas para este fim, como DRS UV-vis, TPSR e DRX *in situ*.

De fato, as caracterizações até então utilizadas para a identificação do efeito SMSI (quimissorção de H₂ ou CO, TEM, XPS) não forneciam todas as informações

essenciais para o completo entendimento deste efeito, de modo que se tornava necessária a utilização de diversas outras técnicas de caracterização para a melhor compreensão dos fenômenos geométricos e eletrônicos ocorrendo na superfície do catalisador.

Já no presente trabalho, as técnicas de TPSR e DRX *in situ* associadas às medidas de quimissorção de CO fornecerão um detalhamento sobre o modelo geométrico do efeito SMSI enquanto que a técnica de DRS UV-vis *in situ* proporcionará o entendimento das interações eletrônicas decorrentes da interação metal-suporte.

Adicionalmente, será realizada uma avaliação da influência do efeito SMSI sobre a atividade e seletividade aos produtos da reação de oxidação parcial do metano, visando investigar a natureza e o comportamento dos sítios ativos do catalisador Ni/Nb₂O₅ em cada etapa da reação. A investigação das potencialidades deste catalisador na reação de OPM se torna muito oportuna, visto que ainda não existem trabalhos publicados na literatura com relação à utilização do sistema Ni/Nb₂O₅ para esta reação.

3. Procedimento experimental

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. Suporte

O suporte tem como função conferir ao catalisador resistência mecânica e térmica, bem como porosidade e área específica para dispersar a fase ativa. Neste trabalho, o suporte utilizado foi o Nb_2O_5 , cujo preparo consistiu na calcinação em mufla do precursor ácido nióbio $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HY-340/1249, CBMM) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em atmosfera de ar, sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em regime estático.

3.1.2. Catalisador

O catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi obtido através da incorporação de níquel a este suporte pelo método de impregnação ao ponto úmido. Neste método, o volume da solução impregnante é igual ao volume de poros do suporte.

Uma solução aquosa de acetato de níquel (II) tetra hidratado $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ foi utilizada como precursor da fase ativa, em quantidade capaz de fornecer um teor mássico de 2% de níquel (% m/m). Para isto, foi preparada uma solução saturada de acetato de níquel, dissolvendo 0,636 g deste composto em 4,0 mL de água deionizada. A escolha do acetato de níquel como sal precursor foi devido à sua maior capacidade de formar partículas de níquel metálico mais dispersas após redução em hidrogênio, como observado no trabalho de LI *et al.* (2009).

Adicionou-se então 7,35 g de suporte a ser impregnado em um gral e iniciou-se a adição da solução contendo a fase ativa, utilizando uma pipeta de Pasteur. Esta solução era gotejada de forma lenta em lugares distintos do suporte, de modo que após cada etapa de adição e posterior homogeneização, o material era levado à estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para remoção da água. Esta etapa de gotejamento foi repetida 6 vezes, até que toda a solução fosse utilizada.

Após a etapa de impregnação, foi realizada uma secagem a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e posterior calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em atmosfera de ar, como indicado no item 3.1.1.

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)

As análises de composição química dos materiais foram obtidas em um espectrômetro *Rigaku*, modelo *Rix 3100*, utilizando um tubo de ródio como fonte de emissão de raios X. As amostras contendo 0,5 g de material (suporte ou catalisador) foram compactadas em pastilhas e analisadas sem a necessidade de um pré-tratamento. Também foram realizadas análises qualitativas, permitindo avaliar a presença de impurezas.

3.2.2. Fisissorção de N₂

A caracterização textural dos materiais foi obtida a partir da técnica de fisissorção de N₂ e foi realizada em um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics®). O procedimento foi iniciado com a pesagem da amostra, em torno de 0,5 g seguida de um pré-tratamento sob vácuo ($1,0 \times 10^{-6}$ mmHg) a 300 °C por 24 h para retirada de água adsorvida na amostra. Em seguida, a massa da amostra foi novamente determinada e a análise foi iniciada obtendo-se isotermas de adsorção de N₂ para diferentes pressões relativas de N₂ na temperatura de condensação do N₂ líquido (T = -196 °C). Os dados de propriedades texturais foram obtidos através do método B.E.T. e a distribuição do tamanho de poros e volume de poros através do método B.J.H, utilizando a isoterma de dessorção.

3.2.3. Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, utilizando radiação de cobre (CuK α λ = 1,54178 Å). O procedimento consistiu em uma varredura angular de 2 a 80° utilizando o modo contínuo, com um passo de 0,05° e uma taxa de varredura de 2°/min.

3.2.4. Redução à temperatura programada em H₂ (TPR-H₂)

Os perfis de redução do suporte e catalisador foram obtidos em uma unidade contendo um reator de quartzo em U conectado às linhas de alimentação dos gases (10% H₂/Ar e Ar puro, sendo Ar = Argônio). O reator era aquecido por um forno com controle de temperatura e estava acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD) para medida da quantidade consumida de hidrogênio.

A primeira etapa da análise consistiu na secagem da amostra (0,3 g) sob fluxo de Ar (60 mL/min) a 200 °C por 1 h para retirada de água adsorvida, seguida do resfriamento até temperatura ambiente. A segunda etapa consistiu no monitoramento da quantidade consumida de hidrogênio através do aquecimento da amostra até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de uma mistura redutora 10% H₂/Ar.

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do suporte e catalisador foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), modelo Quanta 400 (FEY company), operando com tensão de 30 KV. As amostras não foram submetidas a um pré-tratamento e foram preparadas colocando-se pequenas quantidades das mesmas sobre um filme de carbono condutor aderido a um porta amostra de latão.

Por se tratar de materiais não condutores, as amostras foram recobertas com ouro através da técnica conhecida como *sputtering*, que consiste no uso de um metalizador para realizar uma pulverização catódica sobre a superfície do material. As imagens foram obtidas em diversas ampliações e o detector utilizado foi o de elétrons secundários.

Também foram realizadas análises utilizando detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), visando obter informações sobre a distribuição das partículas de níquel sobre o suporte e a composição química superficial. Esta última, apenas como medidas semi-quantitativas.

3.2.6. Quimissorção de CO

As medidas de quimissorção de CO visaram quantificar os sítios metálicos e determinar a dispersão destas espécies sobre o suporte. Esta análise foi realizada em um equipamento ASAP 2020C (Micromeritics®), operando em regime estático e utilizando um reator de quartzo em U contendo 0,5 g de amostra.

O procedimento foi iniciado com uma secagem a 150 °C por 30 minutos sob vácuo, seguido do resfriamento até 35 °C. As amostras foram então reduzidas em diferentes temperaturas (300, 400 ou 500 °C) com uma mistura de 10% H₂/He (50 mL/min) a uma taxa de 10 °C/min permanecendo por 1 h na temperatura desejada.

Após a redução, removeu-se o H₂ proveniente da redução fazendo-se vácuo na amostra por 1 h na temperatura de redução, seguido do resfriamento até 35 °C, também sob vácuo. Procedeu-se a adsorção de CO a 35 °C, sob pressões conhecidas deste gás (50, 80, 100, 120, 160, 200, 250, 300, 350 mmHg), após as quais eram medidas a quantidade adsorvida de CO sobre a superfície do catalisador, obtendo-se assim, a isoterma total de adsorção. Em seguida, foi feito vácuo sob a amostra para retirada do CO fisissorvido, repetiu-se o procedimento de adsorção de CO e obteve-se a isoterma reversível de adsorção.

A quantificação de CO quimissorvido foi obtida através da subtração da quantidade total adsorvida pela quantidade fisissorvida. A primeira foi determinada extrapolando-se a seção linear da isoterma total até a pressão nula, enquanto que a segunda foi calculada através da média dos valores obtidos na seção linear da isoterma reversível. A estequiometria de adsorção (E) utilizada foi de uma molécula de CO para um átomo de níquel (CO/Ni = 1).

Desta forma, foi possível calcular a quantidade total de CO quimissorvido (n_{CO}) pelo catalisador através da equação 3.1 (SCHMAL, 2010):

$$n_{CO}(\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}}) = 10^6 \cdot \frac{V_{\text{ads}}}{V_M} \cdot E \quad (3.1)$$

em que V_{ads} é o volume adsorvido de CO ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$), E é o fator estequiométrico de adsorção do CO (neste caso é igual a 1) e V_M é o volume molar nas CNTP ($22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Para o cálculo da dispersão foi utilizada a definição dada pela equação 3.2:

$$D_{Ni}(\%) = 100 \cdot \frac{\text{Fração de átomos Ni}^0 \text{ na superfície } (\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}})}{\text{Quantidade total de átomos Ni}^0 (\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}})} \quad (3.2)$$

em que a fração de átomos metálicos Ni⁰ na superfície ($n_{Ni_{sup}}$) é igual a quantidade total de CO quimissorvido (n_{CO}) e o número de mols totais de Ni⁰ (n_{Ni_T}) é obtida a partir da equação 3.3, que utiliza o teor de níquel (W) obtido a partir da técnica de FRX:

$$n_{Ni_T} (\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}}) = 10^6 \cdot \frac{W \cdot f_{red}}{M} \quad (3.3)$$

em que M é a massa molar de níquel (58,71 g/mol), W é o teor de Ni na amostra (0,02 g_{Ni}/g_{cat}), f_{red} é o grau de redução da amostra obtido através do TPR-H₂ (72,2%) e o produto $W \cdot f_{red}$ é a quantidade de Ni⁰ formada a partir do NiO. É importante ressaltar que este grau de redução foi considerado o mesmo para todas as temperaturas de redução (300, 400 e 500 °C) avaliadas. Assim, obteve-se a equação 3.4 relativa à dispersão D_{Ni} :

$$D_{Ni}(\%) = \frac{n_{Ni_{sup}}}{n_{Ni_T}} \quad (3.4)$$

A área metálica S_m (m²/g_{cat}) pode ser calculada através da equação 3.5, de acordo com GUARINO (2005).

$$S_m (m^2 / g_{cat}) = \frac{n_{CO} \cdot N_A}{\nu} \cdot E \quad (3.5)$$

em que ν é a densidade de sítios metálicos, para o níquel $1,54 \cdot 10^{19}$ átomos de Ni/m² e N_A é a constante de Avogadro (6,02.1023 átomos de Ni/g_{cat}).

Já para o cálculo do diâmetro médio de cristalito de Ni⁰ (\bar{d}_{Ni}), foi considerado que as partículas de níquel possuíam geometria esférica, de modo que o valor do fator

de forma (f) foi de 6 (SCHMAL, 2010). A equação 3.6 define o cálculo do diâmetro médio de cristalito de níquel \bar{d}_{Ni} (nm).

$$\bar{d}_{Ni}(nm) = \frac{f \cdot V_{spNi}}{S_m} \cdot W \cdot f_{red} \quad (3.6)$$

em que W é o teor real de Ni (obtido por FRX, 0,02 g_{Ni}/g_{cat}), f é o fator de forma ($f = 6$) e V_{spNi} (cm³/g_{Ni}) é o volume específico do níquel, 0,112 cm³/g_{Ni}).

3.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa no Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) de CO adsorvido

As análises de IV de CO adsorvido foram realizadas com o intuito de identificar o tipo de coordenação das partículas metálicas com o CO durante os experimentos de quimissorção de CO. Sabe-se que este composto pode se coordenar ao níquel em sua forma linear ou em ponte, e que cada uma destas formas possui uma banda característica no espectro de IV (PRIMET *et al.*, 1977; HADJIIVANOV *et al.*, 1998).

As medidas de IV de CO foram obtidas em um equipamento Thermo NEXUS 470 contendo um acessório de reflectância difusa dentro de uma câmara para reação *in situ* a elevadas temperaturas, bem como janelas de seleneto de zinco e detector MCT. As análises foram realizadas no intervalo de 2500 a 600 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras (40 mg) foram previamente secas a 300 °C por 30 min sob fluxo de He a 30 mL/min. Em seguida, as mesmas foram reduzidas a 300, 400 ou 500 °C com 30 mL/min de uma mistura redutora 10% H₂/He a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos.

Em seguida fez-se a remoção de hidrogênio adsorvido com um fluxo de He a 30 mL/min por 30 minutos, seguida do resfriamento até a temperatura ambiente. Foram então coletados espectros na temperatura ambiente sob fluxo de hélio, os quais foram usados como “background” para os experimentos de adsorção.

Logo após, foi realizada a adsorção de CO utilizando-se uma vazão de 30 mL/min de 5% CO/He durante 15 minutos, a 25 °C. Após este tempo, fez-se passar uma vazão de 30 mL/min de He pela amostra, seguido da obtenção dos espectros de IV de CO quimissorvido.

3.2.8. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (DRS UV-Vis)

As análises de DRS visaram determinar *in situ* o ambiente químico das partículas de níquel sobre a nióbia e foram realizadas em um equipamento Varian Cary 5000 contendo uma câmara de redução acoplada a um acessório de reflectância difusa Harrick. As análises foram realizadas fazendo uma varredura na região do UV-Visível (200 – 800 nm) medindo a intensidade de absorção da amostra.

O pré-tratamento das amostras consistiu na secagem a 300 °C por 30 minutos sob fluxo de He com vazão de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, as amostras foram reduzidas com uma mistura redutora contendo 10% H₂/He em uma vazão de 30 mL/min, nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C, permanecendo na temperatura desejada por 60 minutos.

Com o intuito de separar a contribuição do suporte, foram realizadas análises de DRS da nióbia nas mesmas condições do catalisador. Para isso, a reflectância $R(\lambda)$ do catalisador, definida pela equação 3.7, foi dividida pela do suporte antes do cálculo da função “*Kubelka-Munk*”, $F(R)$, exibida pela equação 3.8.

$$R = 10^{-A} \quad (3.7)$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.8)$$

Em que A é a absorvância aparente e R é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e intensidade da radiação refletida pela referência BaSO₄.

3.2.9. Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi utilizada para investigar a ocorrência de depósitos de carbono sobre a superfície metálica após os testes catalíticos a partir da avaliação da presença das bandas características de materiais carbonáceos no espectro RAMAN da amostra.

As análises foram realizadas um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, equipado com laser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) de intensidade 5,5 mW. O equipamento possui um detector CCD (*Charge-coupled device*) mantido a $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ e um microscópio Olympus BX41 com lentes objetivas de 10x, 50x e 100x. Cada análise foi realizada em três locais diferentes da amostra, buscando avaliar se a heterogeneidade do material influenciaria o resultado final.

3.2.10. Difração de raios X *in situ*

A técnica de difração de raios X *in situ* foi utilizada para identificar as fases presentes no catalisador após redução com H_2 e durante a reação de OPM. Para isso, foi utilizado um difratômetro Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5488 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no modo contínuo em um intervalo $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com um passo de 0.05 e uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

Após as análises iniciais, observou-se que as amostras do catalisador 2% Ni/ Nb_2O_5 apresentaram um teor metálico muito baixo para detecção das fases cristalinas presentes. Portanto, preparou-se um catalisador com um teor de 10% de níquel (10% Ni/ Nb_2O_5) utilizando o mesmo método de preparo que o anterior, de modo a se obter resultados dentro do limite de detecção do equipamento.

Antes de realizar as análises das amostras reduzidas, submeteu-se a amostra a um processo de secagem com He a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, sob uma vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a secagem, obteve-se o difratograma para esta amostra. Em seguida, fez-se passar pela amostra uma vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$ da mistura redutora contendo 10% H_2/He . Elevou-se então a temperatura até 300, 400 ou $500 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo por 60 minutos na temperatura desejada. Após este tempo, foi obtido o difratograma para cada temperatura de redução.

Para as análises durante a reação de OPM, foram utilizadas as mesmas condições de secagem e redução das amostras reduzidas, porém, após permanecer por 60 minutos na temperatura de redução desejada (300, 400 ou $500 \text{ }^\circ\text{C}$), a mistura redutora foi substituída por He para elevação da temperatura atual até a temperatura de reação (700, 750, 800 ou $850 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, fez-se passar pelo reator uma mistura reacional contendo $50 \text{ mL}/\text{min}$ dos gases reagentes CH_4 , O_2 e He em uma razão $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ de

2/1/37. Após uma hora de reação, realizou-se a medida de difração para cada temperatura de reação.

Para o cálculo do diâmetro médio de cristalito (\bar{d}) de Ni⁰ foi utilizada a equação de Scherrer, representada pela equação 3.9 (SCHMAL, 2010):

$$\bar{d}(nm) = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.9)$$

em que \bar{d} = diâmetro médio de cristalito (nm), k = constante de proporcionalidade (0,893 para partículas esféricas), λ = comprimento de onda da radiação (0,15406 nm), β = largura à meia altura do pico (FWHM) e θ = ângulo de difração (dado em radianos)

3.3. Testes catalíticos

O desempenho do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ foi avaliado na reação de oxidação parcial catalítica do metano através de testes transientes de reação superficial a temperatura programada (TPSR), e testes em condições estacionárias (testes isotérmicos e de estabilidade).

Todos os testes foram realizados em uma unidade multipropósito contendo um reator com formato em U (com fluxo de alimentação descendente pela amostra) aquecido por um forno com controle de temperatura e alimentado por válvulas controladoras (MKS) dos gases reagentes. Os gases efluentes do reator eram conduzidos por uma linha aquecida – para evitar condensação de água na linha – até um espectrômetro de massas tipo quadrupolo, da *Balzers* (modelo *Omnistar*) e um cromatógrafo gasoso, da *Shimadzu*, modelo 2014, equipado com duas colunas de separação (Porabond e Peneira molecular) e três detectores (1 FID e 2 TCDs), os quais estavam conectados a um computador com o software *GCSolution*, adequado para aquisição e tratamento dos dados obtidos.

A Figura 3.1 ilustra a unidade experimental utilizada neste trabalho, cujos números em destaque correspondem aos seguintes itens:

- (1) Linhas e válvulas de alimentação dos gases
- (2) Controlador de vazão MKS
- (3) Válvula *by-pass* / reator
- (4) Reator em U inserido no forno resistivo
- (5) Controlador de temperatura conectado a um termopar
- (6) Linhas aquecidas de condução dos gases efluentes
- (7) Espectrômetro de massas (Balzers-Pfeiffer)
- (8) Cromatógrafo gasoso (CG-2014)
- (9) Computador para aquisição e tratamento dos dados



Figura 3.1. Unidade experimental acoplada ao sistema de análise (espectrômetro de massas e cromatógrafo à gás).

3.3.1. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

As análises de TPSR foram realizadas com o intuito de identificar as temperaturas onde ocorre o consumo dos reagentes e a formação dos produtos, bem como avaliar semi-quantitativamente a composição molar de saída do reator. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg e a taxa de aquecimento para cada etapa (secagem, redução e análise) do procedimento foi de 10 °C/min.

Esta unidade foi acoplada em linha com um espectrômetro de massas Balzers-Pfeiffer, no qual se monitoravam as intensidades dos sinais dos elementos de razão m/z 2, 4, 15, 18, 28, 32 e 44, referentes ao H_2 , He, CH_4 , H_2O , CO (ou N_2), O_2 e CO_2 , respectivamente.

O pré-tratamento da amostra consistiu em uma secagem a 300 °C por 30 minutos sob fluxo de He, seguida do resfriamento até a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada a redução do catalisador sob um fluxo de 10% H_2/He (50 mL/min) nas temperaturas desejadas (300, 400 ou 500 °C) por 1 h, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A amostra foi então submetida à mistura reacional contendo 25 mL/min de 10% CH_4/He e 25 mL/min de 5% O_2/He , em uma razão $CH_4/O_2/He$ de 2/1/37, ainda a temperatura ambiente. Em seguida, a temperatura foi aumentada até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min, e avaliou-se o comportamento dos sinais relativos aos compostos observados (CH_4 , O_2 , H_2 , CO, CO_2 e H_2O).

Foi realizada uma calibração prévia destes compostos no espectrômetro de massas, buscando-se estabelecer uma correlação linear entre a fração molar do composto avaliado e a intensidade de seu sinal m/z , no espectro. Para isso, variou-se a concentração de cada composto desejado, através de sua diluição em hélio, e mensurou-se a intensidade de seu sinal m/z . As curvas de calibração obtidas encontram-se no apêndice.

3.3.2. Cálculos de conversão e distribuição dos produtos

Os cálculos de conversão e distribuição dos produtos foram realizados utilizando o método de quantificação por injeção de um padrão interno, neste caso, o N_2 . A quantificação pelo método de padrão interno minimiza os erros de medida devido às variações no volume de injeção, visto que utiliza a razão entre a área do pico do analito e a do padrão interno como resposta analítica para cálculos de conversão e distribuição dos produtos. O N_2 foi utilizado como padrão interno em todos os experimentos e sua escolha se deve ao fato de que possui características desejáveis para um bom padrão, como estar ausente nos reagentes e produtos, ser altamente estável e sua eluição durante o procedimento cromatográfico ocorrer muito próxima e separadamente dos compostos de interesse (SOARES, 2001).

Para os cálculos, foram utilizadas as áreas dos compostos obtidas no cromatograma de cada injeção, a fim de se estabelecer uma relação entre a área do composto desejado com a área do N₂ (padrão).

Primeiramente, foi necessário calcular os fatores de resposta de cada gás com relação ao N₂ e, como o sistema de análise do cromatógrafo utilizado possui duas linhas de injeção com gases de arraste diferentes (He e Ar), seria necessário calcular os fatores de resposta para cada gás de arraste utilizado. Entretanto, estes fatores já se encontram presentes na literatura para o gás de arraste He, reportados por DIETZ III, 1967. Assim, os fatores foram determinados somente para o gás de arraste Argônio.

O procedimento do cálculo dos fatores de resposta consistiu no preparo de uma mistura contendo 30% do composto analisado (H₂, O₂, CO, CO₂ e CH₄) e 70% de N₂, em uma vazão total de 50 cm³/min. As áreas obtidas de cada composto permitiram calcular o fator de resposta de cada gás, de acordo com a equação 3.10, em que considerou-se o fator do N₂ como sendo 42.

$$Y_{N_2} = \left(\frac{\frac{A_{N_2}}{f_{N_2}}}{\frac{A_{N_2}}{f_{N_2}} + \frac{A_{comp.}}{f_{comp.}}} \right) \quad (3.10)$$

Onde Y_{N_2} é a fração molar do N₂ na mistura gasosa (0,7), A_{N_2} e $A_{comp.}$ são as áreas cromatográficas do N₂ e do composto analisado, respectivamente, e f_{N_2} e $f_{comp.}$ são os fatores de resposta do N₂ (42) e do composto analisado, respectivamente.

Com isso, foi possível identificar os fatores de resposta ($f_{comp.}$) para todos os componentes envolvidos na reação de oxidação parcial do metano, os quais seguem apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Fatores de resposta dos compostos analisados por cromatografia gasosa.

Composto analisado	Fator de resposta ($f_{comp.}$)	
	Gás de arraste He (adaptado de DIETZ III, 1967)	Gás de arraste argônio
H ₂	0,54	539
O ₂	40	57
N ₂	42	42
CO	42	41
CH ₄	35,7	154
CO ₂	48	92
Eteno	48	-
Etano	51,2	-
C ₃ (propeno e propano)	64,5	-

De posse destas informações, foi possível calcular as áreas corrigidas pelos seus respectivos fatores de resposta ($f_{comp.}$) e então proceder ao cálculo da conversão de metano (X_{CH_4}) através da equação 3.11.

$$X_{CH_4} = \frac{\left(\left(\frac{A^c_{CH_4c} * A^c_{N_2i}}{A^c_{N_2c}} \right) - A^c_{CH_4i} \right)}{\left(A^c_{CH_4c} * A^c_{N_2i} \right)} \quad (3.11)$$

em que $A^c_{CH_4c}$ e $A^c_{N_2c}$ são as áreas corrigidas pelo fator de resposta ($f_{comp.}$) do CH₄ e N₂ na carga reacional, respectivamente, e $A^c_{CH_4i}$ e $A^c_{N_2i}$ são as áreas corrigidas pelo fator de resposta ($f_{comp.}$) do CH₄ e N₂ no tempo i de reação, respectivamente.

De forma análoga, pode-se calcular a conversão de oxigênio de acordo com a equação 3.12.

$$X_{O_2} = \frac{\left(\left(\frac{A^c_{O_2c} * A^c_{N_2i}}{A^c_{N_2c}} \right) - A^c_{O_2i} \right)}{\left(A^c_{O_2c} * A^c_{N_2i} \right)} \quad (3.12)$$

em que $A_{O_2c}^c$ e $A_{N_2c}^c$ são as áreas corrigidas pelo fator de resposta ($f_{comp.}$) do O_2 e N_2 na carga reacional, respectivamente, e $A_{O_2i}^c$ e $A_{N_2i}^c$ são as áreas corrigidas pelo fator de resposta ($f_{comp.}$) do O_2 e N_2 no tempo i de reação, respectivamente.

Previamente ao cálculo de seletividade dos produtos H_2 , CO , CO_2 , eteno e etano, realizou-se um procedimento de unificação dos dados de área cromatográfica em uma única coluna de separação, já que todos os produtos apresentaram eluição em ambas as colunas (Porabond, cujo gás de arraste é o hélio, e Peneira molecular, cujo gás de arraste é o argônio). Este procedimento foi realizado a partir da injeção de uma vazão de 50 mL/min de cada gás puro, verificando-se o valor da área do composto em cada coluna. Em seguida, calculou-se o fator de coluna f_{col} , dado pela razão entre a área obtida na coluna Porabond (PBQ) e área obtida na coluna Peneira molecular (PM), sem a correção pelos seus respectivos fatores de resposta, de acordo com a equação 3.13.

$$f_{col} = \frac{A_{Composto}^{PBQ}}{A_{Composto}^{PM}} \quad (3.13)$$

Desta forma, os compostos eluidos na Peneira Molecular eram transferidos para a coluna Porabond multiplicando-se o valor da área de cada composto obtida na Peneira Molecular (sem a correção pelo fator de resposta) pelo fator de coluna previamente calculado para cada gás analisado (H_2 , CO , CO_2). Por fim, cada gás tinha sua área corrigida pelo seu respectivo fator de resposta utilizando o gás de arraste He como referência, como observado na Tabela 3.1.

A seletividade aos produtos foi calculada através da equação 3.14, conforme descrito por SCHMAL (2010).

$$S_i(\%) = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \cdot 100 \quad (3.14)$$

em que S_i e y_i correspondem à seletividade e à fração molar dos compostos analisados, respectivamente.

3.3.3. Testes isotérmicos

Os testes isotérmicos foram realizados a pressão atmosférica para diferentes temperaturas de redução do catalisador (300, 400 e 500 °C) em uma faixa de temperatura de reação entre 650 e 850 °C, com intervalos de 50 °C. Também foram realizados testes na ausência de catalisador e testes utilizando somente o suporte Nb₂O₅.

Em todos os experimentos, a massa de catalisador utilizada foi de 200 mg e a vazão total da mistura reacional, 50 cm³/min. Com estes dados, e utilizando a densidade aparente do catalisador (d_{ap} - Ni/Nb₂O₅ = 0.808 g/cm³), foi possível calcular a velocidade espacial GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) dos gases (equação 3.15), através da equação que relaciona a vazão total dos gases (v_0) e a massa de catalisador (m_{cat}).

$$GHSV (h^{-1}) = \frac{v_0 * d_{ap}}{m_{cat}} \quad (3.15)$$

O valor de GHSV utilizado nos testes isotérmicos e de estabilidade foi de 12120 h⁻¹. As etapas de pré-tratamento e redução das amostras foram similares às utilizadas nos experimentos de TPSR (seção 3.3.1). Em seguida, posicionou-se a válvula frontal para *by-pass* com o intuito de iniciar a estabilização da carga reacional, composta por uma mistura contendo 20% de CH₄, 10% de O₂, 10% de N₂ e o balanço em argônio. Após a estabilização, foram realizadas quatro injeções da carga no cromatógrafo, com o intuito de utilizar as áreas cromatográficas nos cálculos de atividade do catalisador. Em seguida, a válvula frontal foi posicionada para a posição reator, dando início à reação. O tempo total de reação para cada temperatura avaliada (700, 750, 800 e 850 °C) foi de 6 h.

O cromatógrafo utilizado possuía um sistema de duas linhas independentes de injeção, ou seja, os gases de saída do reator passavam pelas válvulas de injeção de cada linha e eram direcionados para colunas cromatográficas distintas, cada uma utilizando diferentes condições analíticas.

A identificação e separação dos gases analisados ocorrem devido a dois fatores: a temperatura de ebulição de cada gás e a interação deste com a fase estacionária

presente na coluna cromatográfica. Quanto maior esta interação ou a temperatura de ebulição, mais tempo o analito gasta para eluir pela coluna, resultando em diferentes tempos de retenção (t_{ret}) para cada composto. As condições da análise cromatográfica utilizadas em todos os experimentos estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 2.2. Condições cromatográficas utilizadas para a reação de OPM.

	Linha 1	Linha 2
Gás de arraste	He	Ar
Tipo de coluna	PoraBOND Q, 25 m x 0,53 mm	HP MOL SIV, 30 m x 0,32 mm
Gases separados	CH ₄ , CO ₂ , eteno, etano e C ₃	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ e CO
Detector	TCD e FID*	TCD*
T _{injetor}	250 °C	
T _{detector}	250 °C	

*TCD = Thermal conductivity detector (detector de condutividade térmica)

*FID = Flame ionization detector (detector de ionização por chama)

Com o intuito de se obter uma melhor separação dos compostos analisados, foi realizada uma programação de temperatura para o forno cromatográfico, conforme ilustrado na Figura 3.2.

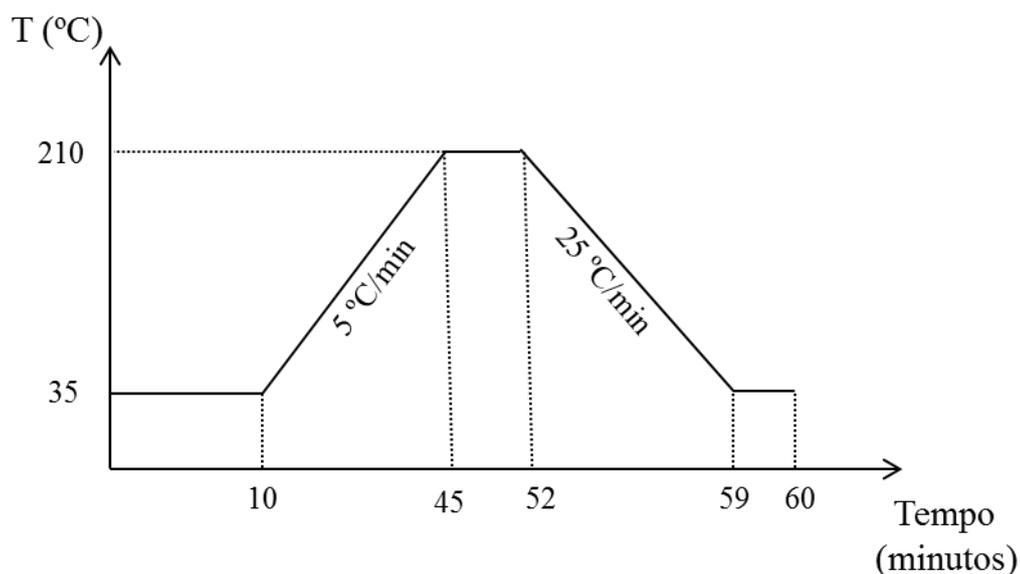


Figura 3.2. Rampa de aquecimento do forno cromatográfico.

A análise era iniciada a 35 °C, permanecendo por 10 minutos nesta temperatura. Em seguida, o forno era aquecido a uma taxa de 5 °C/min até 210 °C, onde permanecia por mais 7 minutos, para remoção de impurezas e compostos mais pesados. Logo após, o forno era resfriado até a temperatura inicial a uma taxa de 25 °C/min, para ser iniciada uma nova análise. A duração total deste procedimento era de 60 minutos.

Durante os 10 primeiros minutos de análise, cuja temperatura era de 35 °C, foi possível identificar e separar a maioria dos compostos desejados. Na linha 1, contendo a coluna Porabond e He como gás de arraste, foram separados os compostos CH₄ ($t_{\text{ret}} = 1.3$ min), etano ($t_{\text{ret}} = 2.2$ min) e eteno ($t_{\text{ret}} = 1.9$ min), utilizando o detector FID, e o composto CO₂ ($t_{\text{ret}} = 1.4$ min), com o auxílio do detector TCD. Já na linha 2, contendo a coluna peneira molecular e argônio como gás de arraste, foram separados os compostos H₂ ($t_{\text{ret}} = 2.1$ min), O₂ ($t_{\text{ret}} = 2.5$ min), N₂ ($t_{\text{ret}} = 3.5$ min), CH₄ ($t_{\text{ret}} = 4.3$ min) e CO ($t_{\text{ret}} = 7.5$ min). Nos minutos seguintes, com o aumento da temperatura, foram separados os compostos restantes de maior massa molar, propano e propeno ($t_{\text{ret}} = 22.5$ min) na linha 1, os quais foram detectados com auxílio de um TCD.

3.3.4. Verificação da condição cinética

Os testes de verificação do regime cinético foram realizados variando-se as vazões volumétricas da mistura reacional, mantendo a massa de catalisador constante (200 mg). Foram utilizadas as vazões de 50 cm³/min, 100 cm³/min e 150 cm³/min e a conversão de metano foi avaliada após 6 h de reação.

A condição de regime cinético é observada se a conversão variar proporcionalmente com a vazão total, de modo que ao dobrar a vazão total, espera-se que a conversão seja reduzida à metade. Caso exista proporcionalidade, esta é um indício da ausência de limitações de transferência de massa externa no catalisador.

3.3.5. Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade (“*time on stream*”) foram realizados submetendo o leito catalítico à mistura reacional por 48 h nas condições onde foram obtidos os melhores resultados em termos de conversão e seletividade a H₂. Estas condições foram obtidas a 800 °C, para o catalisador reduzido a 400 °C. A temperatura de reação foi de 850 °C e a velocidade espacial utilizada (GHSV) foi a mesma dos testes isotérmicos, 12120 h⁻¹.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Composição química (FRX)

A composição química do suporte Nb_2O_5 e do catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi obtida através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). A determinação da proporção molar, como percentagem em massa (%), foi obtida por medidas quantitativas e a presença de impurezas por medidas qualitativas. Os resultados encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Dados de composição química do suporte e catalisador.

	Teor nominal (%)		Teor real (%)		Impurezas* (%)
	Ni	Nb_2O_5	Ni	Nb_2O_5	
Nb_2O_5	-	100	-	99,9	< 0,1
2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	2,0	98,0	2,1	97,9	< 0,1

*Impurezas: Cl^- , Ta_2O_5

A utilização do método de impregnação ao ponto úmido para o preparo do catalisador possibilitou a obtenção de valores reais de composição química muito próxima aos teóricos, com erro experimental inferior a 1%. Isto indica que a metodologia de preparo adotada proporcionou uma perda mínima de material durante o procedimento gerando uma minimização dos erros de medida.

As impurezas identificadas na análise qualitativa dos materiais indicaram a presença de íons cloreto e óxido de tântalo, em mínimas quantidades (< 0,1%, em massa). De fato, a presença de cada uma destas impurezas pode estar associada ao material de partida, neste caso, o ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

O Ta_2O_5 é encontrado associado ao Nb_2O_5 no mineral pirocloro, que é o mineral de partida utilizado para preparar o ácido nióbio. Já os íons cloreto, geralmente aparecem como espécies que podem ocupar as vacâncias deixadas pelos átomos de oxigênio na rede de Nb_2O_5 após tratamento térmico, de modo que estes íons (Cl^-) atuam

como agentes estabilizantes de carga na rede superficial do óxido de nióbio (KO e WEISMANN, 1990).

4.1.2. Propriedades texturais

As propriedades texturais do suporte e do catalisador foram investigadas através da técnica de fisissorção de N₂. O conhecimento destas propriedades permite explorar a estrutura porosa do suporte, no que diz respeito à área específica e ao diâmetro e volume médio de poros. Tais medidas são de extrema importância, pois fornecem informações sobre a superfície onde ocorrerá a distribuição da fase ativa, auxiliando na interpretação de resultados de dispersão metálica e, conseqüentemente no desempenho catalítico.

Os valores de área específica, diâmetro e volume médio de poros encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Propriedades texturais do suporte e catalisador.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros (cm ³ /g)
Nb ₂ O ₅	57	54	0,11
2% Ni/Nb ₂ O ₅	50	56	0,11

A área específica da nióbia (57 m²/g), obtida pelo método BET, encontra-se em acordo com outros trabalhos utilizando o mesmo suporte e o mesmo tratamento térmico (CHARY *et al.*, 2004; GUARIDO, 2007; CAGNOLI *et al.*, 2007).

De fato, a área específica da nióbia depende da temperatura de calcinação utilizada. KO *et al.* (1983) avaliaram a perda de área específica do suporte Nb₂O₅ de acordo com a temperatura de calcinação. A perda percentual de área foi calculada comparando-se os valores de área obtidos antes e após o procedimento de calcinação, de modo que os autores observaram uma perda de aproximadamente 77% da área específica ao aumentar a temperatura de calcinação de 480 para 540 °C.

Os autores reportaram que a completa decomposição do ácido nióbico à Nb₂O₅ amorfo foi observada a 300 °C. Deste modo, a faixa de temperatura avaliada compreendeu valores em torno de 500 °C, onde deveria ocorrer a próxima transformação de fase do Nb₂O₅, que é a conversão da fase amorfa em sua fase

cristalina hexagonal (TT-Nb₂O₅) (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Uma significativa perda de área específica foi observada a 520 °C, a qual foi atribuída à transformação de fase descrita acima (Nb₂O₅ amorfo à TT-Nb₂O₅). A temperatura 20 °C mais elevada do que a esperada para cristalização (500 °C) pode ser devido à presença de impurezas, como íons cloreto, que estabilizam a rede superficial do Nb₂O₅, ocupando as posições dos átomos de oxigênio superficiais, deixadas após tratamento térmico (KO e WEISSMAN, 1990).

PAULIS *et al.* (1999) também avaliaram a influência da temperatura de calcinação sobre a área específica do Nb₂O₅. As amostras de Nb₂O₅ calcinadas a 400, 500, 700 e 900 °C obtiveram área específica de 144, 79, 16 e 4 m²/g, respectivamente, mostrando que o aumento da temperatura conduziu a um decréscimo na área específica. Esta alteração foi relacionada às transformações de fase (amorfo → hexagonal → ortorrômbica → monoclinica) e ao crescimento e sinterização dos cristalitos de Nb₂O₅.

Desta forma, a calcinação do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ a 500 °C no presente trabalho foi muito oportuna devido às transformações texturais e estruturais ocorridas em temperaturas próximas a esta, como apresentado por KO *et al.* (1983) e PAULIS *et al.* (1999), obtendo-se um equilíbrio entre área específica e ausência de sinterização de partículas de Nb₂O₅.

Ambos os materiais avaliados (suporte e catalisador) no presente trabalho exibiram isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do tipo IV (classificação IUPAC), como representado na Figura 4.1a, pelo perfil do suporte. Estes materiais também apresentaram histerese em pressões intermediárias, as quais são características típicas de sólidos mesoporosos, apresentando poros com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm.

Já a mesoporosidade do suporte foi confirmada através do perfil de distribuição de tamanho de poros, obtido pelo método BJH, como apresentado na Figura 4.1b.

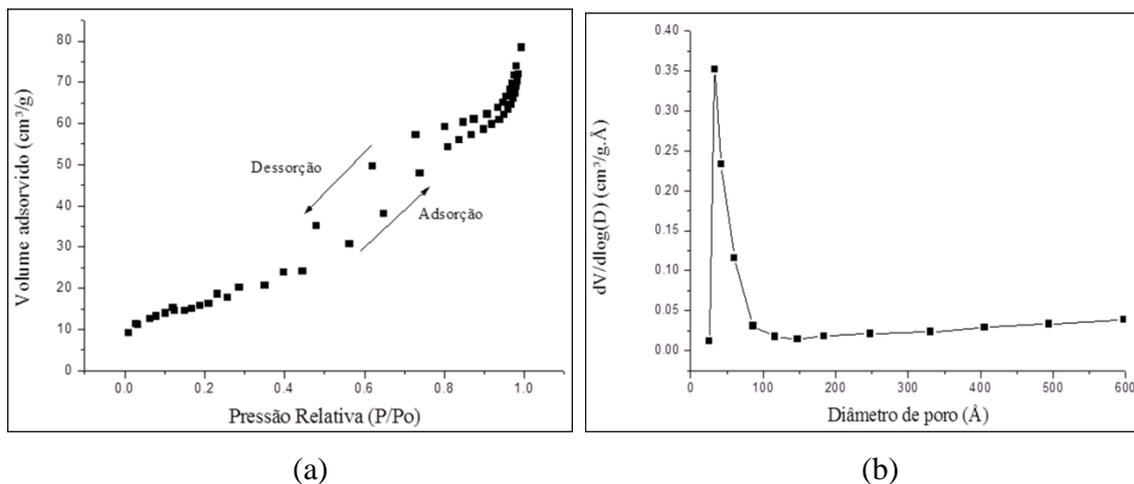


Figura 4.1. Resultados de (a) isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) perfil de distribuição de diâmetro de poros para o suporte Nb_2O_5 .

O perfil do suporte apresentou uma distribuição monomodal, com diâmetro de poros na faixa de 30 a 80 Å (3 a 8 nm) e centrado a 50 Å. Este perfil demonstrou uniformidade na distribuição do tamanho de poros na amostra.

Para o catalisador, a distribuição de tamanho de poros foi semelhante à do suporte, indicando que a adição da fase ativa sobre o mesmo não provocou alterações da matriz porosa de Nb_2O_5 .

4.1.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do precursor de nióbio ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), do suporte (Nb_2O_5) e do catalisador (2% Ni/ Nb_2O_5) são apresentados na Figura 4.2.

O difratograma relativo ao ácido nióbbico apresentou um perfil típico de materiais amorfos, observando-se a presença de dois picos largos em $2\theta = 27^\circ$ e 55° , os quais são atribuídos ao óxido de nióbio amorfo (ROJAS *et al.*, 2013).

Já nos difratogramas do suporte e do catalisador, foi possível verificar o surgimento de um pequeno pico em $2\theta = 28^\circ$ e um ombro mais acentuado em $2\theta = 37^\circ$, correspondentes à fase hexagonal (TT- Nb_2O_5) da nióbia. Entretanto, o perfil de difração destes materiais continuou predominantemente amorfo, indicando que o tratamento térmico utilizado (calcinação a 500 °C por 2 h, sob atmosfera de ar), não foi suficiente para provocar a cristalização do Nb_2O_5 , a qual foi observada em alguns trabalhos

utilizando as mesmas condições de calcinação (CHARY *et al.*, 2004; GUARIDO, 2007).

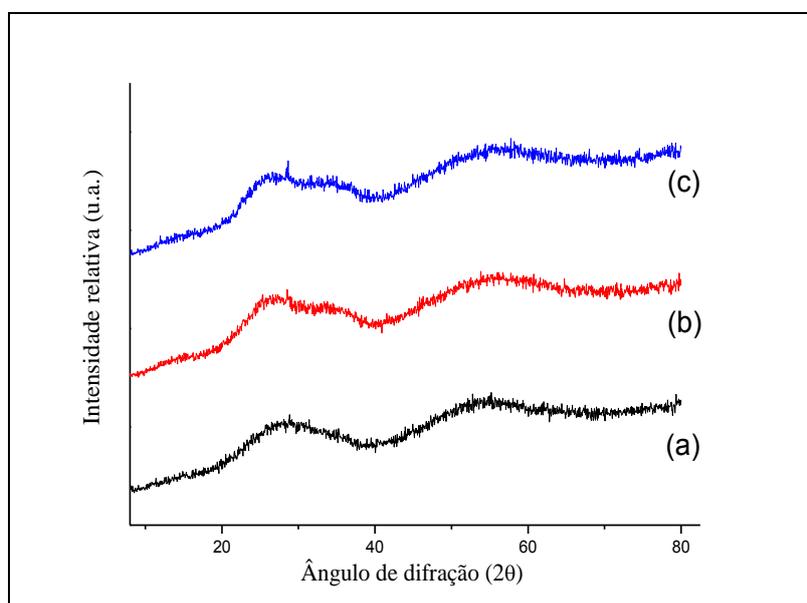


Figura 4.2. Difratoograma de raios X do (a) precursor ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), (b) suporte Nb_2O_5 e (c) catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

De fato, a temperatura de cristalização do ácido nióbico depende de alguns fatores, principalmente do método de preparo, das condições do tratamento térmico utilizado (rampa de aquecimento, temperatura e tempo de calcinação) e da presença de impurezas (Cl^- , OH^-) e suas interações com outras espécies presentes na amostra, como sítios superficiais de níquel e oxigênio. Deste modo, a temperatura de cristalização em torno de 500 °C deve ser tomada como uma aproximação e não como temperatura absoluta (KO e WEISSMAN, 1990; VEDRINE *et al.*, 1996).

Como observado a partir dos dados de fluorescência de raios X (FRX), foi verificada a presença de íons Cl^- no suporte e no catalisador. Estes íons podem ter sido responsáveis por estabilizar a estrutura amorfa do Nb_2O_5 , elevando sua temperatura de cristalização para valores acima de 500 °C.

De acordo com KO e WEISSMAN (1990), a estabilização da rede de Nb_2O_5 pode ocorrer através de mecanismos de substituição dos átomos de oxigênio superficiais por espécies monovalentes (como os íons Cl^-) ou vacâncias, durante a etapa de tratamento térmico.

Observou-se também que o perfil de difração exibido pelo catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ foi idêntico ao do suporte, indicando que a adição do precursor metálico e posterior tratamento térmico não alteraram de forma substancial a estrutura amorfa da nióbia.

A ausência de picos relativos à fase NiO no perfil do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ pode ser devido ao baixo teor metálico, que proporcionou a formação de pequenas partículas de NiO bem dispersas sobre o suporte, as quais não puderam ser detectadas por DRX, mas que em análises posteriores de DRX *in situ* para amostras do catalisador Ni/Nb₂O₅ contendo 10% de níquel (m/m), serão apresentadas estimativas do diâmetro de cristalito de NiO para este maior teor metálico (10%), servindo como tendência para o sistema 2% Ni/Nb₂O₅. Resultados semelhantes ao perfil de DRX observado no presente trabalho foram obtidos por CAGNOLI *et al.* (2007) para o catalisador Fe/Nb₂O₅, em que os autores concluíram que o baixo teor de ferro (4,5% em massa) e o reduzido tamanho de cristalito (6,5 nm) foram os fatores determinantes para a obtenção de perfis idênticos do suporte e do catalisador.

Os perfis de DRX das amostras analisadas também revelaram a ausência de fases óxidas mistas, como NiNb₂O₆ ou Ni_x-Nb_{1-x}-O, que podem ser formadas a partir de reações em fase sólida entre NiO e Nb₂O₅, indicando que a calcinação a 500 °C exibiu uma ação efetiva somente para decompor o precursor metálico em partículas de NiO, e não foi suficiente para provocar a formação de novas fases de níquel.

Por outro lado, estas fases mistas já foram identificadas em outros trabalhos utilizando materiais a base de Ni e Nb. KHAMMAN *et al.* (2007), ao avaliarem a influência da temperatura de calcinação na estrutura cristalina do sistema NiO/Nb₂O₅, verificaram a formação das fases NiNb₂O₆, após calcinação a 600 °C, e Ni₄Nb₂O₉, após calcinação a 750 °C. Os autores também observaram que para temperaturas de calcinação superiores a 900 °C, a fase predominante foi o NiNb₂O₆ e para temperaturas abaixo de 600 °C, as fases obtidas foram NiO e Nb₂O₅.

Como observado no trabalho de KHAMANN *et al.* (2007), a formação de fases óxidas mistas ocorreu somente em temperaturas elevadas (acima de 600 °C), as quais aumentaram de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Assim, considerando que no presente trabalho o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ será aplicado na reação de oxidação parcial do metano, cujas temperaturas de operação se encontram na faixa entre 700 e 900 °C torna-se plausível a expectativa da formação destas fases

durante a reação. Desta forma, serão realizadas análises de DRX em condições reacionais para identificar as fases de níquel presentes na superfície do catalisador durante a reação de OPM.

4.1.4. Redutibilidade (TPR-H₂)

Os perfis de redução do suporte e do catalisador foram obtidos através da técnica de redução a temperatura programada com H₂ (TPR-H₂) e estão apresentados na Figura 4.3.

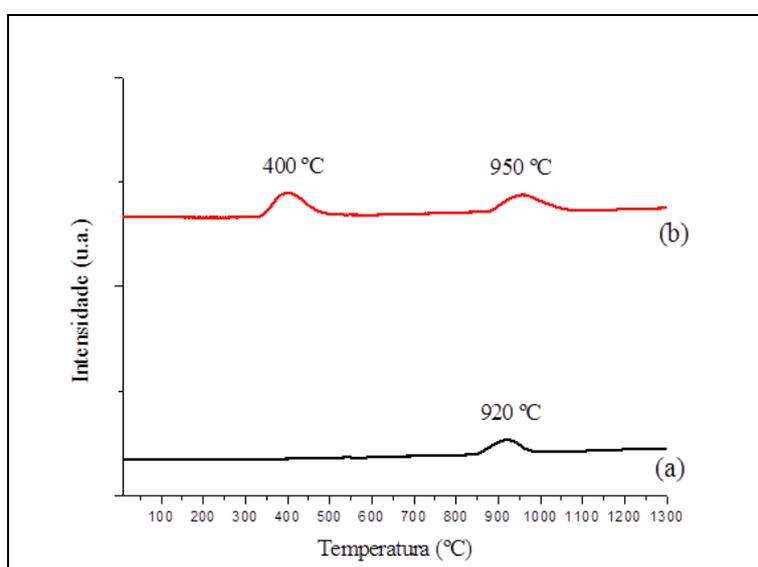


Figura 4.3. Perfil de TPR-H₂ para (a) suporte Nb₂O₅ e (b) catalisador 2% Ni/Nb₂O₅.

Não foram observados picos de redução a temperatura ambiente ou baixas temperaturas (< 300 °C) para ambos os materiais avaliados.

O suporte Nb₂O₅ apresentou apenas um pico de redução, observado em torno de 920 °C. Esta redução em elevadas temperaturas é conhecida e é atribuída à redução do Nb₂O₅ mássico para formação do NbO₂, um sólido de coloração preto-azulada, que possui uma estrutura do tipo rutilo distorcida (KO *et al.*, 1993; NOWAK & ZIOLEK, 1999). Esta redução é reversível, de modo que o NbO₂ reoxidado produz o Nb₂O₅.

A equação 4.1 descreve a reação de redução da nióbia.



Resultados semelhantes foram observados por FURTADO (2004) e FARO *et al.* (2002). Ambos os autores verificaram apenas um pico de redução para o Nb₂O₅, na mesma região de temperatura (900 – 950 °C), atribuído à redução do Nb₂O₅ para NbO₂.

Por outro lado, o perfil de TPR-H₂ do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅, Figura 4.3b, exibiu dois picos de redução, sendo que aquele a temperatura mais alta é atribuído à redução da nióbia, notando-se um deslocamento da sua temperatura máximo para 950 °C, quando comparado ao perfil de redução do suporte puro. Este comportamento sugere a existência de um fenômeno de interação metal-suporte, responsável por dificultar a redução das partículas de Nb₂O₅.

Este fenômeno é bem conhecido em catalisadores a base de níquel e nióbio (KO *et al.*, 1983; LEWANDOWSKA *et al.*, 2002; CHARY *et al.*, 2004) e pode conduzir à formação de espécies de níquel com diferentes interações com o suporte, provocando uma alteração da redutibilidade das partículas de Ni²⁺ e de Nb₂O₅, as quais passam a ser reduzidas em temperaturas diferentes às dos mesmos separadamente.

Além disso, não foram observados picos de redução em temperaturas acima de 500 °C para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅, os quais geralmente são atribuídos a espécies Ni²⁺ de forte interação com o suporte ou com partículas de NiO difundidas no interior dos poros do suporte. NORONHA *et al.* (2003) e FURTADO (2004) observaram tais picos de redução para catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃ e SiO₂.

Para a amostra 2% Ni/Nb₂O₅ foi verificado somente um pico de redução de espécies de níquel, cuja faixa de temperatura observada foi de 320 a 510 °C, com máximo em 400 °C.

Ao confrontar o perfil de redução do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ com os resultados apresentados por CHARY *et al.* (2004), o pico de redução observado pode ser atribuído à redução das espécies Ni²⁺ mais expostas ou fracamente interagidas com o suporte, como representado pela equação 4.2.



Por outro lado, JASIK *et al.* (2005) observaram dois picos de redução em temperaturas intermediárias para o catalisador 1% Ni/Nb₂O₅, um a 527 °C e outro a

687 °C, ambos atribuídos à redução de diferentes espécies de níquel fortemente interagidas com o suporte.

De fato, a força da interação metal-suporte é influenciada por diversos parâmetros como o método de preparo do catalisador, o teor metálico, o tipo de suporte (reduzível ou não reduzível) e as condições utilizadas no tratamento térmico e na ativação do catalisador (CHARY *et al.*, 2004; WOJCIESZAK *et al.*, 2006; ROJAS *et al.*, 2012).

O perfil de TPR-H₂ não sugere a formação de fases mistas, como NiNb₂O₆ e Ni_x-Nb_{1-x}-O, durante o preparo e/ou tratamento térmico devido à inexistência de picos que pudessem ser atribuídos a essas fases. Tal constatação está de acordo com os resultados de difração de raios X, que não mostraram picos de reflexão associados às fases NiNb₂O₆ e Ni_x-Nb_{1-x}-O.

O grau de redução, R(%), das espécies NiO e Nb₂O₅ foi calculado a partir do consumo teórico e experimental de hidrogênio durante o TPR-H₂. A quantidade teórica de H₂ (Q_{H2(teórica)}) necessária para reduzir o NiO presente no catalisador a Ni⁰ foi obtida através de cálculos estequiométricos, baseados na equação 4.2 e no teor real de níquel. Já o consumo experimental de H₂ (Q_{H2(exp)}) foi calculado a partir da área sob o pico de redução do NiO, mostrado na Figura 4.3. O mesmo se aplicou ao cálculo do grau de redução do suporte Nb₂O₅/NbO₂.

O grau de redução R(%) das partículas de níquel foi determinado como sendo a razão entre o consumo de H₂ experimental (Q_{H2(exp)}) e o teórico (Q_{H2(teórica)}), como representado pela equação 4.3.

$$R(\%) = \frac{Q_{H_2(\text{exp})}}{Q_{H_2(\text{teórica})}} \quad (4.3)$$

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de graus de redução para o suporte Nb₂O₅ e catalisador 2% Ni/Nb₂O₅.

Tabela 4.3. Dados de consumo de H₂ durante os experimentos de TPR-H₂ para o suporte e o catalisador.

	Suporte (Nb ₂ O ₅)	Catalisador (2% Ni/Nb ₂ O ₅)	
	Nb ₂ O ₅ → NbO ₂	NiO → Ni ⁰ *	Nb ₂ O ₅ → NbO ₂ **
Q _{H2(exp)} (μmol/g _{cat})	216,0	506,8	334,7
Q _{H2(teórica)} (μmol/g _{cat})	7524,0	701,5	7373,0
Grau de redução (%)	2,9	72,2	4,5

* Correspondente ao 1º pico de redução no perfil de TPR-H₂ do catalisador

** Correspondente ao 2º pico de redução no perfil de TPR-H₂ do catalisador

Os resultados mostraram que a nióbia obteve um acréscimo de 1,6% em sua redutibilidade, provavelmente devido à presença das espécies de níquel, que atuaram como catalisadores para a redução do Nb₂O₅ a NbO₂ através da adsorção de hidrogênio pelos sítios Ni⁰, em que as espécies H_(ads) migraram para o suporte provocando a redução do Nb₂O₅ (WOJCIESZAK *et al.*, 2006).

Observou-se ainda que o grau de redução do NiO foi de apenas 72% devido ao fato de algumas partículas de NiO interagirem fortemente com o suporte, impedindo a liberação de seus átomos de oxigênio, o que pode ter sido responsável pela larga faixa de temperatura em que ocorreu a redução do NiO (320-510 °C). Já em elevadas temperaturas ocorreu a redução parcial do suporte favorecida pela presença das partículas de Ni⁰ (CHARY *et al.*, 2004).

Por outro lado, KO *et al.* (1983) e FARO *et al.* (2002) observaram redução completa para catalisadores do tipo Ni/Nb₂O₅ contendo baixos teores metálicos. Como observado por WOJCIESZAK *et al.* (2006), que obteve diferentes graus de redução para catalisadores Ni/Nb₂O₅ sintetizados por diferentes métodos de preparo e com distintos teores metálicos, o grau de redução das partículas de NiO pode ser influenciado por diversos fatores, tais como o método de preparo, teor metálico e o tratamento térmico utilizado.

4.1.5. Propriedades morfológicas (MEV/MEV-EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de investigar a morfologia das partículas do suporte e identificar possíveis alterações morfológicas após a impregnação das partículas de níquel.

As micrografias obtidas em diferentes ampliações para o suporte Nb₂O₅ estão apresentadas na Figura 4.4.

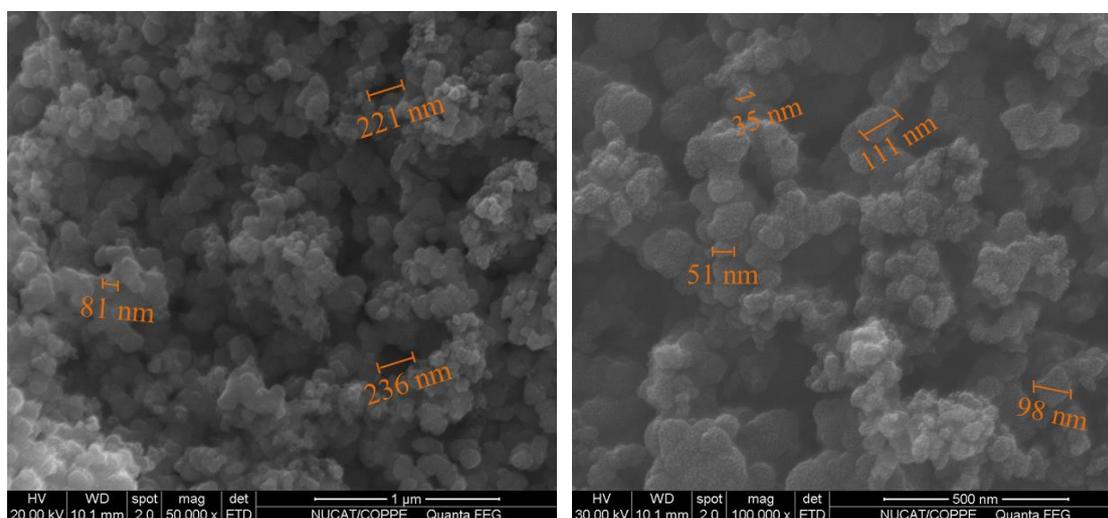


Figura 4.4. Micrografias do suporte Nb₂O₅ com ampliações de (a) 50 kx e (b) 100 kx.

A Figura 4.4 mostra que a nióbia apresenta uma morfologia bem definida, com partículas esféricas de tamanho polidisperso, cujos grãos possuem diâmetros variando na faixa entre 30 a 250 nm. Também é possível observar a presença de cavidades de diâmetros variados, correspondentes aos espaços interpartícula dos cristalitos de Nb₂O₅.

O tamanho dos grãos de Nb₂O₅ é fortemente afetado pelo método de preparo do catalisador, principalmente pelas condições utilizadas de tratamento térmico. MICHALKIEWICZ *et al.* (2008) observaram tendência à aglomeração de partículas de Nb₂O₅ em função do aumento da temperatura de calcinação. As fases T-Nb₂O₅, M-H-Nb₂O₅ e H-Nb₂O₅, calcinadas a 775 °C, 1000 °C e 1300 °C, respectivamente, apresentaram grãos com diâmetros nas faixas de 100 a 500 nm, 300 a 600 nm e 1000 a 3000 nm, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho, cuja faixa de diâmetro de grãos foi de 30 a 250 nm para calcinação a 500 °C, com os dados de MICHALKIEWICZ *et al.* (2008) citados no parágrafo anterior, observa-se a formação de menores agregados de Nb₂O₅ para temperaturas de calcinação mais baixas, em acordo com o que foi proposto pelos autores.

O suporte Nb_2O_5 também foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), visando se obter a composição química superficial. Cada ponto branco (ou claro) na imagem pode simbolizar um átomo ou um agregado de átomos do respectivo elemento.

As micrografias obtidas por MEV-EDS para o suporte são apresentadas na Figura 4.5. O mapeamento de cores apresentado indica uma distribuição uniforme dos elementos Nb e O ao longo da superfície da nióbia.

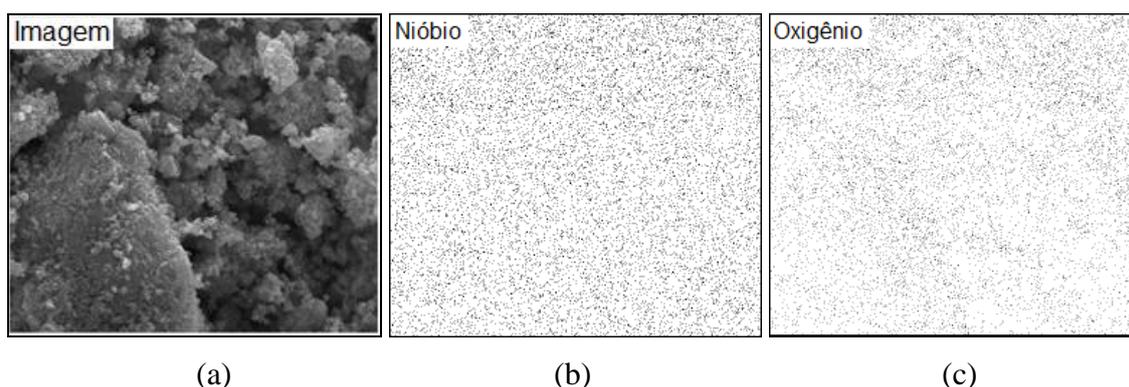


Figura 4.5. Imagens de MEV-EDS do suporte Nb_2O_5 relativas aos elementos analisados: (a) Imagem de coleta dos dados, (b) nióbio e (c) oxigênio.

Apesar dos resultados de fluorescência de raios X (FRX) indicarem a presença de íons Cl^- no suporte, estes não foram observados por MEV-EDS. De fato, a fluorescência de raios X é uma técnica que analisa toda a extensão da amostra enquanto que a microscopia eletrônica de varredura é uma técnica unicamente superficial. Deste modo, pode-se inferir que os íons Cl^- se encontram inseridos na rede interna da nióbia, não sendo detectados na superfície deste material.

A composição química superficial do suporte não pôde ser obtida devido ao fato de que a banda de absorção do nióbio coincide com a do ouro (utilizado como recobrimento das amostras) no espectro de MEV-EDS. Deste modo, não se obteve uma análise semi-quantitativa precisa da concentração de cada um destes elementos sobre a superfície da nióbia.

As micrografias referentes ao catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ estão apresentadas na Figura 4.6. Pode-se observar uma aglomeração de partículas de Nb_2O_5 , possivelmente

provocada pela nova etapa de calcinação a 500 °C, após a impregnação do precursor de níquel sobre o suporte, o qual havia sido previamente calcinado nesta mesma temperatura.

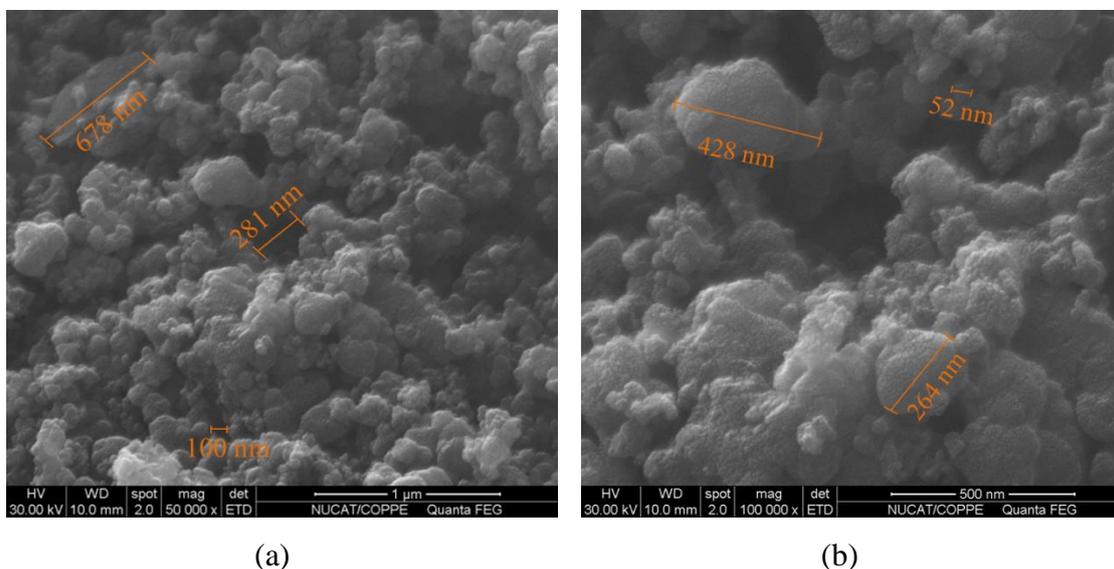


Figura 4.6. Micrografias do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ com ampliações de (a) 50 kx e (b) 100 kx.

A morfologia exibida pelo catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ apresentou maior irregularidade do que o suporte, porém consistiu em partículas predominantemente esféricas. Os grãos obtidos exibiram diâmetros variados, na faixa de 50 a 680 nm, bem como poros de maior diâmetro do que os verificados no suporte.

WEISSMAN *et al.* (1990) investigaram a morfologia de diferentes óxidos utilizados como suporte para partículas de níquel, dentre eles a nióbia. Os resultados apontaram que a exposição da nióbia ao oxigênio (ou ar) por longos períodos ou elevadas temperaturas provocaram um crescimento dos cristais de Nb₂O₅, devido aos processos de sinterização e rearranjo estrutural. Estes autores também investigaram a morfologia das partículas de níquel sobre a nióbia em diferentes temperaturas de redução, e constataram que o NiO estava predominantemente sob a forma de um filme uniforme de espessura de 0.9 nm, composto por partículas isométricas de NiO. Este comportamento, entretanto, foi atribuído ao método de preparo utilizado (pulverização por rádio-frequência), o qual permitiu o controle da morfologia das partículas níquel.

No presente trabalho, não foi possível identificar a morfologia das partículas de níquel devido ao seu reduzido diâmetro e alta dispersão. Entretanto, a adição destas partículas parece não ter alterado substancialmente a morfologia do suporte Nb₂O₅.

A distribuição dos átomos (ou agregados de átomos) de níquel sobre o suporte foi obtida através das análises de MEV-EDS para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅, cujo mapeamento de cores pode ser visto na Figura 4.7.

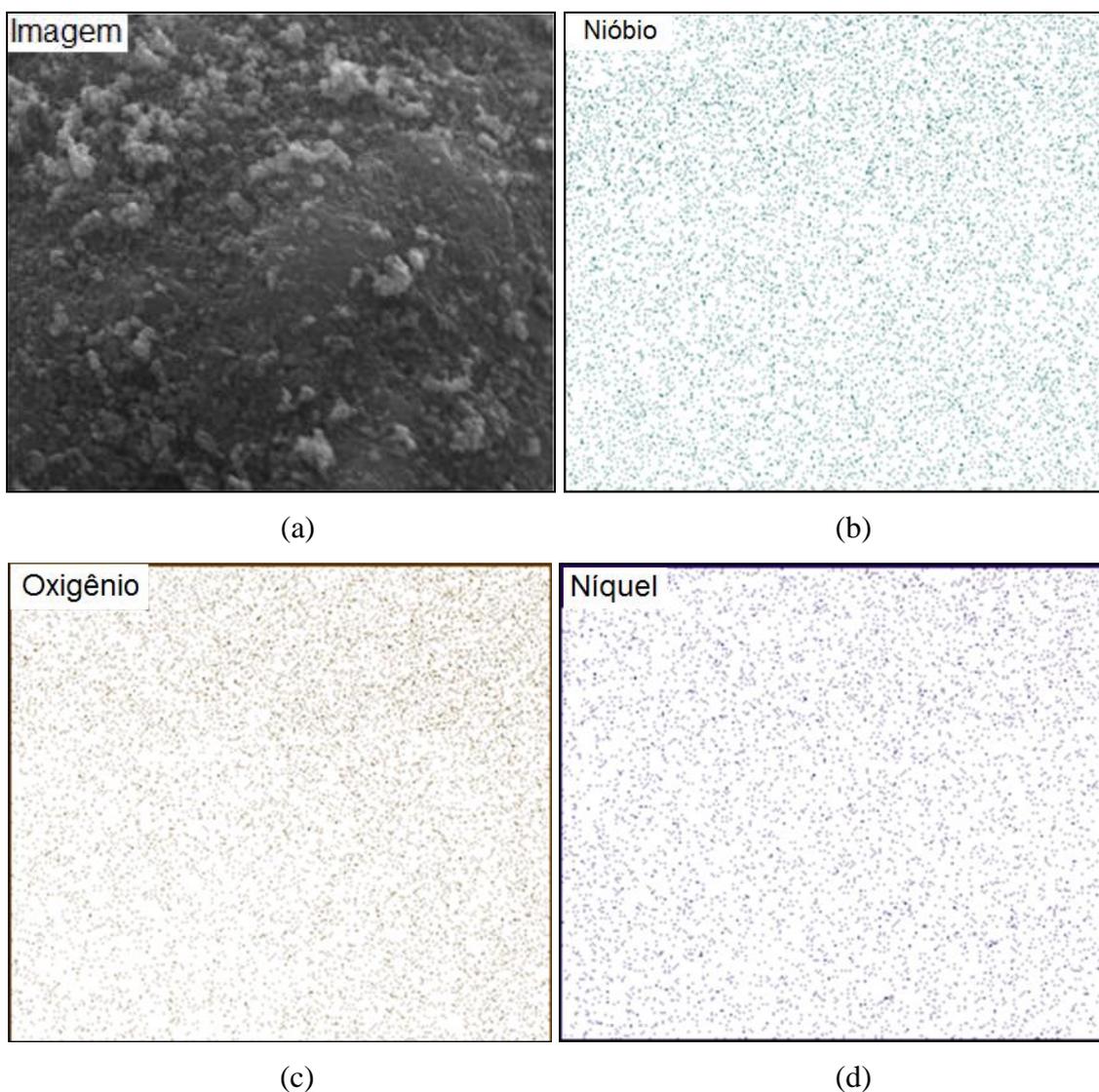


Figura 4.7. Imagens de MEV-EDS do catalisador 2 % Ni/Nb₂O₅ relativas à (a) imagem de coleta de dados e aos elementos (b) nióbio, (c) oxigênio e (d) níquel.

É possível observar uma menor densidade de pontos no espectro de níquel quando comparado aos espectros de nióbio e oxigênio, o que equivale a dizer que há uma menor concentração de átomos de níquel sobre a superfície da amostra do que nióbio e oxigênio. Estes resultados estão em acordo com o teor de níquel utilizado (2% em massa). Constata-se também uma boa distribuição de níquel sobre a superfície

do suporte, sugerindo a ocorrência de partículas bem dispersas sobre a nióbia. É preciso ressaltar, porém, que a distribuição superficial dos átomos de níquel obtida por MEV-EDS fornece apenas uma ideia de como os átomos estão distribuídos superficialmente, e que a dispersão metálica é quantificada pela técnica de quimissorção de CO.

As medidas de composição química superficial para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ não puderam ser consideradas, assim como as do suporte, devido ao fato da banda de absorção do nióbio se sobrepor a do ouro no espectro de MEV-EDS. Desta forma, não foi possível verificar, de forma semi-quantitativa, o teor de níquel na amostra do catalisador.

4.2. Identificação e caracterização do efeito SMSI

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para identificar o efeito SMSI (*Strong metal-support interaction*) e melhor entender sua influência sobre as propriedades estruturais e superficiais do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅.

Dentre estas técnicas, destacam-se a difração de raios X *in situ* (DRX) e a espectroscopia de reflectância difusa *in situ* (DRS), das quais ainda não se tem relatos na literatura sobre sua utilização para fins de caracterização do efeito SMSI.

4.2.1. Quimissorção de CO

A técnica de quimissorção de CO se mostrou uma excelente ferramenta na determinação da dispersão de níquel e do diâmetro médio das partículas metálicas. As Isotermas de quimissorção de CO para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ foram obtidas após redução em uma mistura 10% H₂/He por 1 h a diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C). Os perfis de adsorção para as duas temperaturas inferiores podem ser vistos na Figura 4.8; para a temperatura mais elevada não se detectou adsorção de CO.

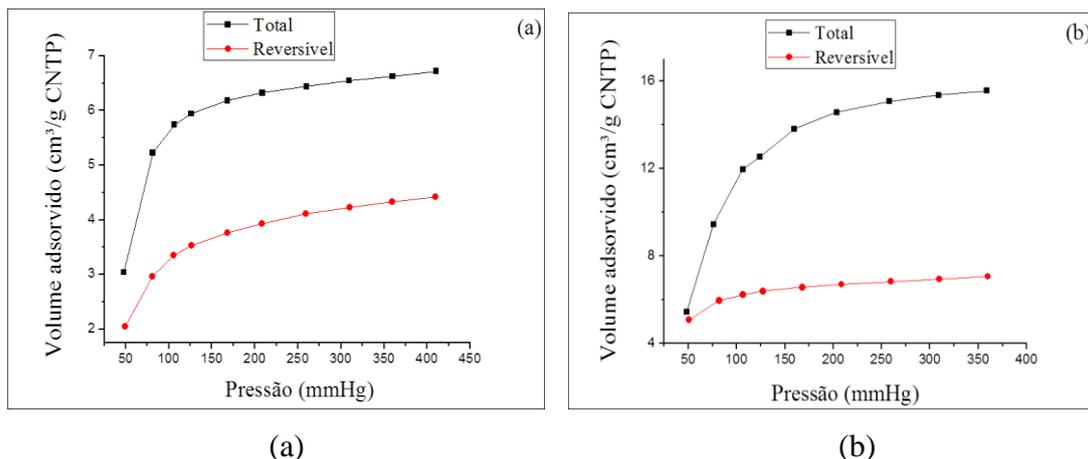


Figura 4.8. Isothermas de quimissorção de CO para o catalisador reduzido com H₂ a (a) 300 °C e (b) 400 °C. Símbolos pretos simbolizam a isoterma total e os símbolos vermelhos, a isoterma reversível.

Com o intuito de avaliar uma possível contribuição do suporte na adsorção de CO, a nióbia foi reduzida em H₂ nas mesmas temperaturas e condições do catalisador e, então submetida à quimissorção de CO. Os resultados mostraram que não houve quimissorção de CO detectável sobre o suporte nióbia após redução a 300, 400 e 500 °C. Portanto, a quimissorção de CO sobre o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ pode ser atribuída exclusivamente ao níquel.

A partir das isothermas de quimissorção de CO, calculou-se a quantidade de CO quimissorvida ($\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$) e, assumindo a estequiometria de adsorção CO/Ni de 1/1, estimou-se o valor da área metálica, do diâmetro médio das partículas de Ni⁰ e dispersão metálica, os quais são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Dados de quimissorção de CO para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅.

	Quantidade de CO quimissorvido ($\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$)	Área metálica ($\text{m}^2/g_{\text{cat}}$)*	Diâmetro médio da partícula Ni ⁰ (nm)*	Dispersão (%)*
Reduzido a 300 °C	100,7	3,9	2,5	41
Reduzido a 400 °C	143,8	5,6	1,7	58
Reduzido a 500 °C	0	-	-	-

*Estequiometria de adsorção CO-Ni de 1/1.

O catalisador reduzido em H₂ a 300 °C apresentou quimissorção de CO, o que sugere a presença de partículas metálicas. A princípio, isto não era esperado, visto que o perfil de TPR-H₂ indicou redução de níquel começando a partir de 320 °C. Porém, a formação de níquel metálico a 300 °C pode ter ocorrido devido ao maior tempo de exposição ao hidrogênio na etapa de redução prévia a quimissorção de CO, que foi de uma hora, em oposição ao TPR-H₂, cuja taxa de aquecimento de 10 °C/min não permitiu um tempo razoável para ocorrer a redução dos cristalitos de NiO. Estes dados estão em concordância com os resultados obtidos por DRX para o catalisador reduzido a 300 °C, para o qual o perfil de difração indicou a presença de espécies Ni⁰ e Ni²⁺, com predominância das partículas metálicas. Estes resultados serão melhor discutidos na seção 4.2.3.

A elevação da temperatura de redução de 300 para 400 °C provocou um aumento da quantidade quimissorvida de CO pelo catalisador. Este aumento pode ser atribuído à formação de uma maior quantidade de espécies metálicas, o que está em acordo com o perfil de TPR-H₂ do catalisador, cujo pico de redução das espécies Ni²⁺ tem seu máximo em 400 °C, indicando a formação de uma grande quantidade de partículas Ni⁰.

A partir dos valores de quantidade de CO quimissorvido estimou-se a área e dispersão metálica de cada amostra. Os resultados mostraram que os valores de área e dispersão metálica seguiram a seguinte ordem decrescente, relativa às temperaturas de redução utilizadas:

$$T_{\text{red}} = 400 \text{ °C} > T_{\text{red}} 300 \text{ °C} > T_{\text{red}} 500 \text{ °C}.$$

Estes valores estão vinculados à maior quantidade e exposição de partículas de níquel metálico para o catalisador reduzido a 400 °C, a qual está em acordo com os dados de TPR-H₂. Entretanto, devido ao fato dos cálculos de dispersão ter utilizado o mesmo grau de redução (72,2%) para todas as temperaturas de redução avaliadas (300, 400 e 500 °C), a fração de espécies Ni⁰ na superfície em cada temperatura de redução foi superestimada.

De fato, cada temperatura de redução possui um grau de redução diferente obtido pelo estudo de TPR-H₂ em cada temperatura específica, gerando quantidades diferentes de espécies Ni⁰_{total}, o que não foi possível se obter no presente trabalho, visto que a análise de TPR-H₂ foi realizada uma única vez, varrendo todas as temperaturas de redução no mesmo experimento. Desta forma, a comparação dos presentes resultados

com outros trabalhos se torna inviável, devido ao fato do cálculo de dispersão ter sido realizado de forma diferente.

A Figura 4.9 destaca os valores de dispersão e área metálica para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a diferentes temperaturas.

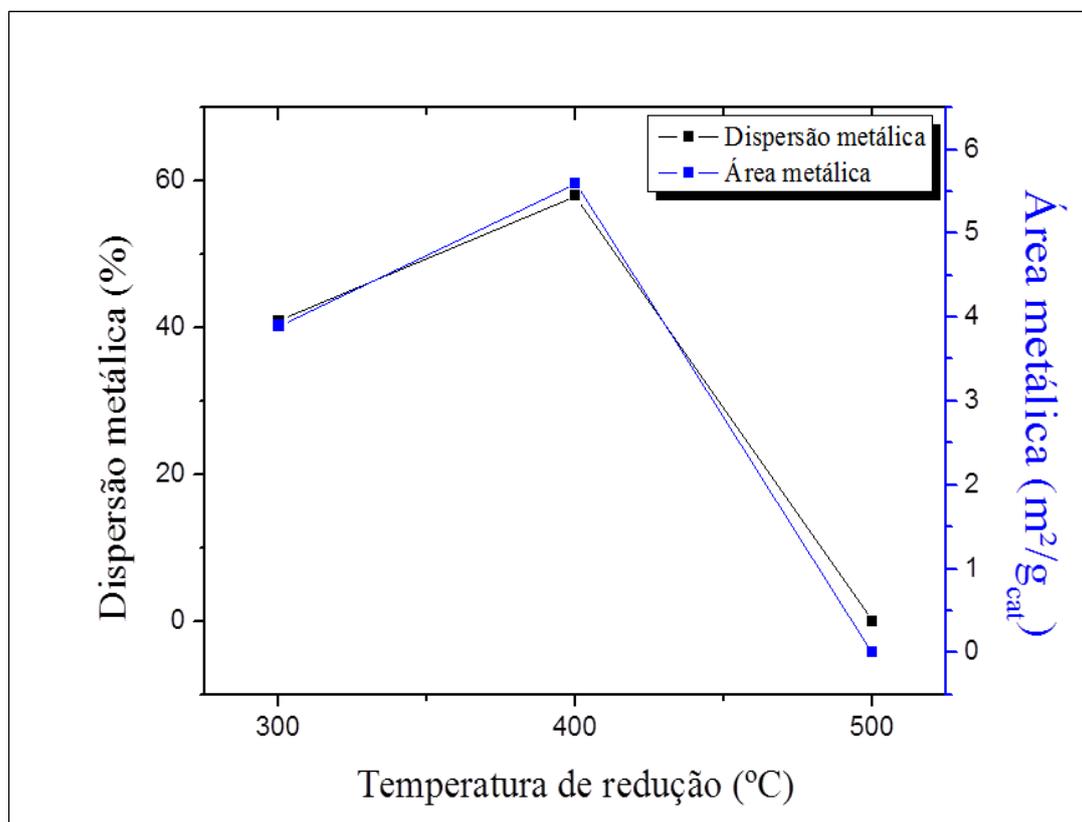


Figura 4.9. Dados de dispersão e área metálica para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido em diferentes temperaturas.

Por outro lado, ao se elevar a temperatura de redução do catalisador para 500 °C foi observada uma queda drástica da quantidade quimissorvida de CO até valores menores do que o limite de detecção do equipamento, o que impossibilitou a obtenção das isotermas de adsorção de CO.

Este comportamento de supressão da capacidade quimissorvida de moléculas hidrocarbônicas pelas partículas metálicas pode ser explicado pelo efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), o qual é geralmente discutido a partir de fenômenos geométricos e eletrônicos (ARANDA e SCHMAL, 1997). A compreensão geométrica sugere que a forte interação metal-suporte provocada por reduções com H₂ em temperaturas iguais ou superiores a 500 °C é capaz de gerar espécies reduzidas do

suporte, do tipo NbO_x , que acabam por recobrir grande parte das partículas metálicas com uma fina camada de NbO_x , impedindo o acesso das moléculas de CO a uma porção dos sítios de Ni^0 (ou mesmo por completo), como representado pela Figura 4.10 (KO *et al.*, 1983).

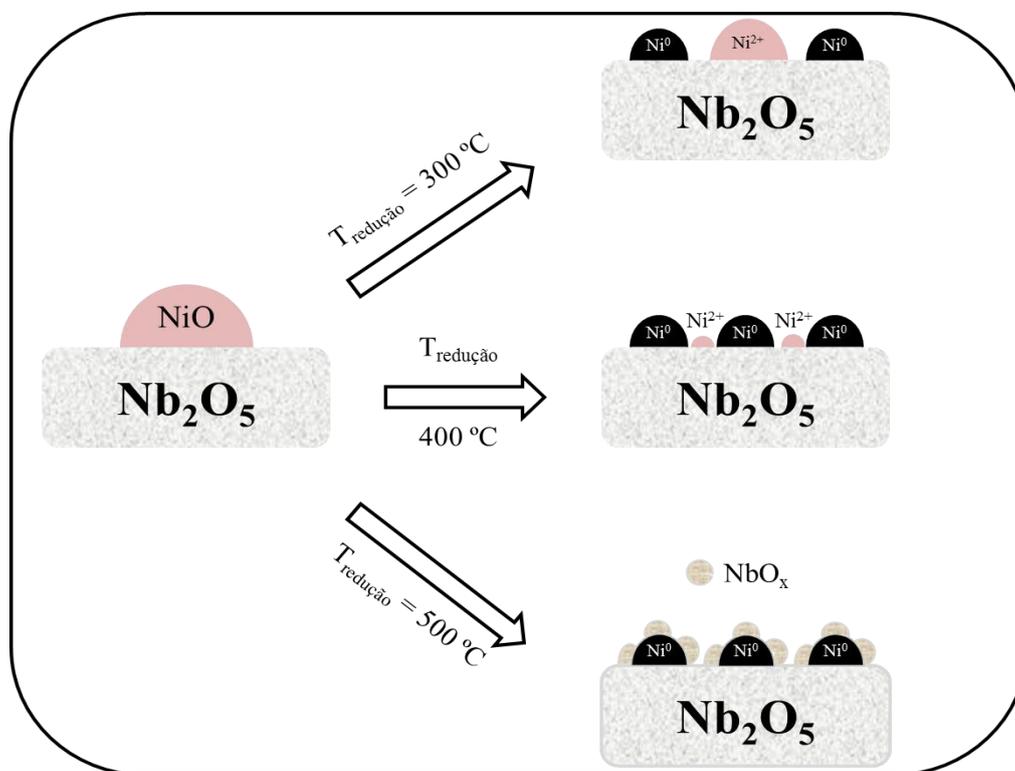


Figura 4.10. Compreensão geométrica do efeito SMSI em catalisadores $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

KO *et al.* (1983) também observaram forte supressão da capacidade quimissortiva das partículas de Ni^0 em catalisadores $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, após redução a $500\text{ }^\circ\text{C}$, à qual foi atribuído o efeito SMSI. Resultados semelhantes foram obtidos por KUNIMORI *et al.* (1993) e BLACKMOND e KO (1985).

KO *et al.* (1983) apontaram ainda que para a temperatura de redução de $500\text{ }^\circ\text{C}$, catalisadores com menores teores metálicos são mais afetados pelo efeito SMSI, pois devido ao menor tamanho das partículas metálica, estas são mais facilmente recobertas pelas espécies reduzidas do suporte, como também observado por UCHIJIMA (1996) e WU *et al.* (2005) para catalisadores $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Ni/TiO_2 , respectivamente.

Tal como observado por BERNAL *et al.* 1996 para catalisadores Rh/TiO_2 , o efeito SMSI pode não afetar toda a extensão da superfície metálica, mesmo após

reduções a 600 °C, de modo que observa-se geralmente apenas uma queda brusca da capacidade quimissorçiva do metal e não a ausência total de quimissorção de espécies hidrocarbônicas.

Porém, no presente trabalho foram observados valores nulos de quimissorção de CO após redução a 500 °C. Segundo BLACKMOND e KO (1985) isto pode estar associado à natureza do suporte utilizado, neste caso a nióbia, a qual apresenta alguns fatores que favorecem a ausência de quimissorção de CO pelas partículas de Ni⁰, como:

- Forte interação da nióbia com as espécies de níquel, ocasionando o efeito SMSI, responsável pelo bloqueio completo dos sítios metálicos dispersos sobre o suporte;
- Estrutura amorfa, o que permite maior mobilidade da rede de Nb₂O₅, potencializando o efeito SMSI.

4.2.2. Espectroscopia de reflectância difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) de CO adsorvido

Com o intuito de identificar a natureza (linear ou ponte) da coordenação das moléculas de CO com as partículas de níquel durante o procedimento de quimissorção de CO, foram realizadas medidas de absorção no infravermelho para amostras de catalisador reduzidas a diferentes temperaturas seguido de contato com uma mistura 5% CO/He.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de IV de CO adsorvido para o catalisador após redução a 300, 400 e 500 °C.

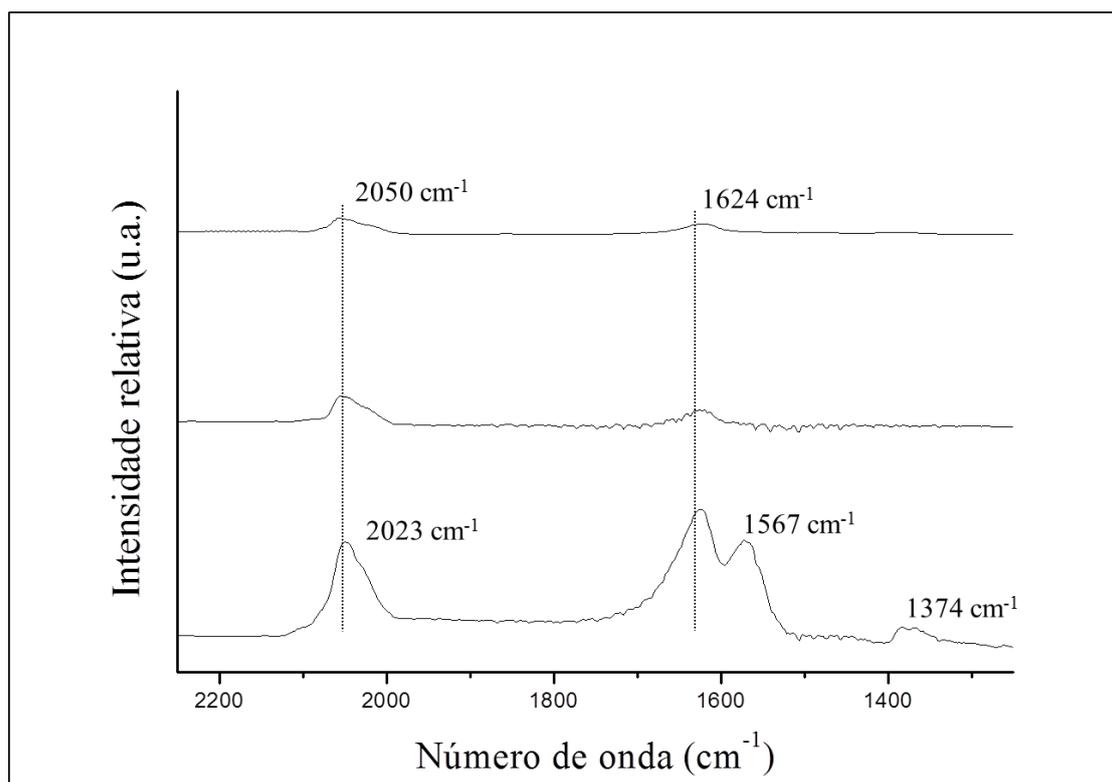


Figura 4.11. Espectros de IV de CO para o catalisador reduzido em H₂ a (a) 300 °C, (b) 400 °C e (c) 500 °C.

A banda em torno de 2050 cm⁻¹, presente em todas as amostras, é atribuída à formação de carbonilas coordenadas às partículas metálicas de forma linear (CO-Ni⁰), cuja região de absorção se encontra entre 2080 – 2020 cm⁻¹ (PRIMET *et al.*, 1977; CHEN *et al.*, 2014) ou 2090 - 2030 cm⁻¹ (LEGLISE *et al.*, 1988; HADJIIVANOV *et al.*, 2002).

Esta banda a 2050 cm⁻¹ apresentou um deslocamento para frequências de vibração mais elevadas com o aumento da temperatura de redução, de modo que as amostras reduzidas a 300, 400 e 500 °C exibiram bandas de absorção em 2050 cm⁻¹, 2053 cm⁻¹ e 2058 cm⁻¹, respectivamente.

Esta variação nas frequências de vibração da ligação C–O ocorre a partir do fenômeno de retro-doação de elétrons das espécies metálicas com seus orbitais *d* parcialmente preenchidos para o orbital 2π* antiligante vazio do CO. Assim, para sítios metálicos de alta coordenação (maior número de ligantes), há uma maior disponibilidade de elétrons do que nos de baixa coordenação, o que torna a ligação CO–Ni mais fraca, gerando bandas de absorção em frequências de vibração mais altas.

Este comportamento reforça a ocorrência do efeito SMSI na amostra reduzida a 500 °C, visto que o número maior de ligantes dos sítios de Ni⁰ pode estar vinculado à presença das espécies reduzidas do suporte (NbO_x) na superfície metálica.

O espectro de IV do catalisador reduzido a 300 °C (Fig. 4.12.a) apresenta um ombro a 2023 cm⁻¹, o qual não é observado nas outras amostras. De acordo com PRIMET *et al.* (1977), a existência deste ombro junto à banda relativa às carbonilas lineares depende do grau de redução e do tamanho médio das partículas metálicas, ocorrendo geralmente em sistemas onde coexistem partículas de Ni⁰ e cristaltos de níquel não reduzidos (NiO). Tais hipóteses concordam com os resultados obtidos por DRX *in situ* para o catalisador reduzido a 300 °C (nesta dissertação), que mostra a coexistência das fases NiO e Ni⁰ nesta condição.

Por outro lado, foram observadas divergências em relação aos resultados obtidos por quimissorção de CO, como o fato da amostra reduzida a 300 °C apresentar uma banda de absorção em 2050 cm⁻¹ mais intensa do que a amostra reduzida a 400 °C. Este resultado contradiz os dados de quimissorção de CO, em que se observa maior área metálica exposta para o catalisador reduzido a 400 °C, o que deveria significar uma banda mais intensa para esta amostra.

Outro resultado inesperado ocorreu para o catalisador reduzido a 500 °C, em que foi observada uma pequena banda de absorção em 2058 cm⁻¹ (atribuída à CO-Ni⁰), a que não era esperada, visto que esta amostra não apresentou quimissorção de CO.

As inconformidades verificadas nos espectros de IV de CO com relação aos dados de quimissorção podem ser devido à maior sensibilidade do método de análise por espectroscopia no infravermelho, a qual torna possível a identificação de átomos de níquel que não foram observados pela técnica de quimissorção de CO.

Por outro lado, estas inconformidades podem estar vinculadas à formação do complexo gasoso Ni(CO)₄, que apresenta banda de absorção em torno de 2050 cm⁻¹ e que foi observada nos espectros de absorção de todas as amostras (BARTHOLOMEW e PANNELL, 1980; FANG *et al.*, 1985; HADJIIVANOV *et al.*, 2002). Embora a presença deste complexo durante as medidas de quimissorção de CO não seja descartada, a formação do Ni(CO)₄ tende a ocorrer em menor extensão para suportes que possuem elevada interação com a fase metálica, como Nb₂O₅ e TiO₂, devido ao fato

desta forte interação provocar alterações na densidade eletrônica das espécies presentes na interface Ni-Nb₂O₅, limitando a etapa de adsorção de CO sobre as espécies Ni⁰ (BLACKMOND e KO, 1985).

Para todas as amostras, uma banda de absorção em 1624 cm⁻¹ também foi observada, a qual é característica de grupamentos carbonatos (CO₃²⁻), provavelmente formados através da reação do CO gasoso com as hidroxilas superficiais (-OH) presentes na nióbia. Esta banda tende a sofrer um decréscimo de sua intensidade com o aumento da temperatura de redução do catalisador, o que pode estar relacionado à remoção destas hidroxilas através do aumento da temperatura (DAVYDOV, 1990).

Já para a amostra reduzida a 300 °C foram identificadas ainda outras duas bandas de absorção, uma em 1567 cm⁻¹ e outra em 1374 cm⁻¹, as quais também são atribuídas às espécies CO₃²⁻, referentes ao carbonato formado pela reação do CO com as hidroxilas superficiais da nióbia (DAVYDOV, 1990).

De fato, não foram observadas outras bandas de absorção do grupo carbonila coordenadas ao níquel, seja devido às espécies Ni²⁺ e Ni⁺, ou relativas à sua coordenação em ponte com partículas Ni⁰, cuja ocorrência se dá em frequências abaixo de 2000 cm⁻¹ (PRIMET *et al.*, 1977, LEGLISE *et al.*, 1988; HADJIIVANOV *et al.*, 2002).

Desta forma, é possível inferir que a quimissorção das espécies CO sobre as partículas de níquel ocorreram unicamente de forma linear, de modo que a estequiometria de adsorção CO-Ni de 1/1 utilizada nos experimentos de quimissorção de CO está correta.

4.2.3. Difração de raios X (*in situ*) – Amostras reduzidas

As análises de DRX *in situ* das amostras reduzidas foram realizadas com o objetivo de identificar as fases presentes no catalisador Ni/Nb₂O₅ após a etapa de redução com H₂ em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C).

Entretanto, o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ apresentou um teor metálico muito baixo para detecção dos picos das fases de níquel, dificultando a interpretação do difratograma. Deste modo, foi utilizado o catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ obtido através do

mesmo método de preparo que o anterior, o qual apresentou um teor de níquel suficiente para exibir suas fases nos perfis de difração das amostras reduzidas.

Os difratogramas das amostras do catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ após redução em diferentes temperaturas podem ser vistos na Figura 4.12.

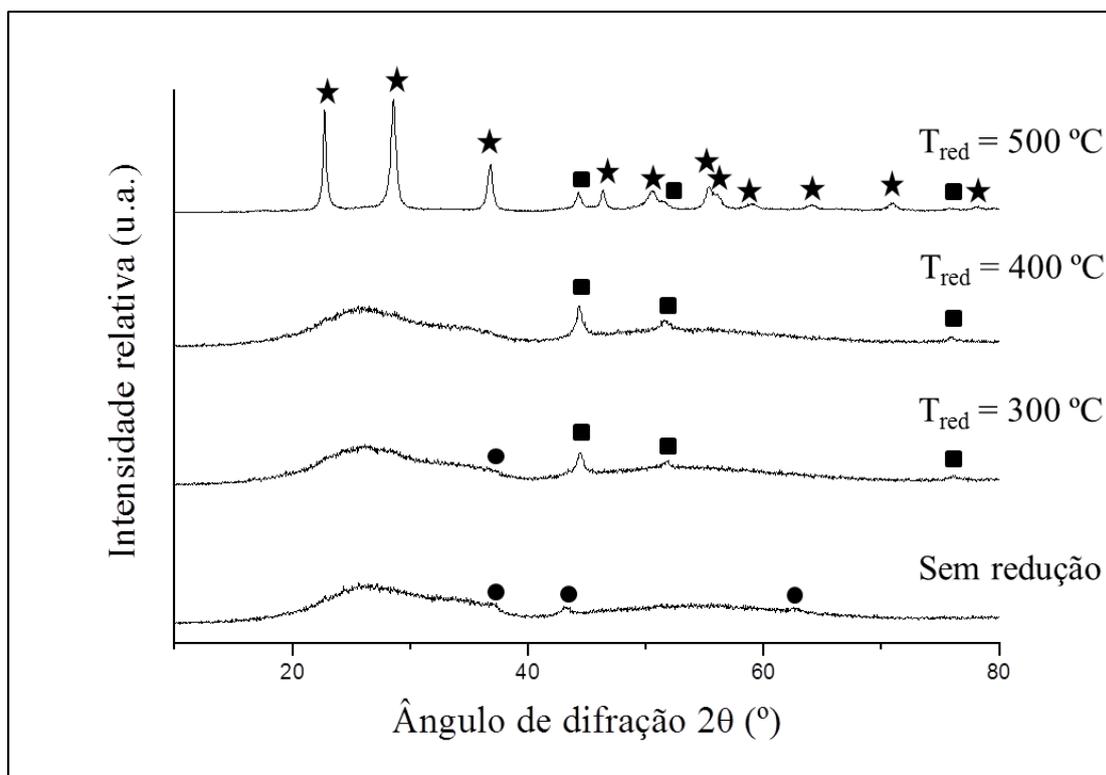


Figura 4.12. Difratogramas das amostras de catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ reduzidas em diferentes temperaturas. Os símbolos representam NiO (●), Ni⁰ (■), TT-Nb₂O₅ (★).

A amostra não reduzida apresentou um perfil amorfo, exibindo dois picos largos em $2\theta = 27^\circ$ e 55° , atribuídos à estrutura amorfa da nióbia. É possível identificar também três picos de difração, em $2\theta = 37.2^\circ$, 43.3° e 62.9° , os quais são referentes aos planos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica da fase NiO (JCPDS 47-1049).

Não foram observados picos de difração relativos a outras fases de níquel, como Ni₂O₃ ou fases mistas (ex: NiNb₂O₆) formadas pela interação NiO-Nb₂O₅. Estes resultados se encontram em acordo com aqueles obtidos na seção 4.1.3, em que análises de DRX em condições ambientes (25 °C e 1 atm) das amostras calcinadas a 500 °C apontaram uma estrutura amorfa para o catalisador Ni/Nb₂O₅ com ausência de picos referentes a óxidos mistos ou espécies de níquel com estados de oxidação superiores.

Para a amostra sem redução, calculou-se o diâmetro médio dos cristalitos de NiO através da equação de Scherrer (equação 3.9), considerando o pico de maior intensidade ($2\theta = 43.3^\circ$, referente ao plano (200)) e o valor obtido foi de 8.6 nm. Este valor está próximo do obtido por ROJAS *et al.* (2013) para o mesmo catalisador (8 nm), porém calcinado a 450°C por 5 h.

Por outro lado, o perfil de difração do catalisador reduzido a 300°C apontou a presença de somente um pico de difração de baixa intensidade, da fase NiO (JCPDS 47-1049), sugerindo a presença de partículas bem dispersas deste óxido na amostra, cujos cristalitos de reduzido diâmetro não puderam ser detectados por DRX. Em compensação, foi possível observar também três picos centrados em $2\theta = 44.5^\circ$, $51,8^\circ$ e 76.4° , os quais podem ser atribuídos à presença de partículas de Ni^0 de estrutura cúbica (JCPDS 04-0850), cujos planos correspondentes são (111), (200) e (220), respectivamente.

De acordo com os resultados de TPR- H_2 , a faixa de temperatura de redução das partículas de níquel se inicia em torno de 320°C e vai até 490°C , com máximo em 400°C . Deste modo era esperado que a redução dos íons Ni^{2+} fosse inexistente (ou mínima), porém, o tempo de redução utilizado para os experimentos de DRX *in situ* foi de uma hora, o que pode ter causado maior exposição destas partículas ao hidrogênio em temperaturas próximas àquela onde se inicia o processo de redução, justificando a formação e presença de Ni^0 no catalisador reduzido a 300°C .

O cálculo do diâmetro médio de cristalito para as partículas de NiO não foi possível devido à baixa intensidade do pico desta fase. Entretanto, este cálculo foi executado para a fase Ni^0 , tomando como base seu pico de maior intensidade ($2\theta = 44.5^\circ$), que é referente ao plano (111). O valor de diâmetro médio de cristalito de Ni^0 obtido foi de 12.3 nm.

Para o catalisador reduzido a 400°C foram observados picos de difração relativos somente à estrutura cúbica da fase metálica Ni^0 (JCPDS 04-0850), não sendo observados picos de NiO. Entretanto, sabendo-se que a redução a 400°C não foi capaz de reduzir todo o NiO (grau de redução = 72,2%), esperava-se a identificação de picos desta fase, a qual provavelmente não ocorreu devido ao pequeno diâmetro das partículas de NiO, incapazes de ser detectadas por DRX.

Foi observado ainda que o suporte não sofreu alteração em sua estrutura amorfa após redução em H₂ a 400 °C. Este comportamento segue em concordância com os dados obtidos por KO e WEISSMAN (1990), que apontam que a cristalização da nióbia ocorre somente sob tratamento térmico em torno de 500 °C.

O diâmetro médio de cristalito de Ni⁰ calculado para o pico de maior intensidade ($2\theta = 44.5^\circ$) foi de 15 nm. Este valor é maior do que aquele obtido para a amostra reduzida a 300 °C (12.3 nm), o que pode ser explicado por fenômenos de sinterização das partículas de Ni⁰ durante a etapa de redução a 400 °C, produzindo cristalitos de maior diâmetro.

Já para o catalisador reduzido a 500 °C foi observada a cristalização do suporte Nb₂O₅ sob a forma hexagonal, representada pela fase TT-Nb₂O₅ (JCPDS 28-0317). Os picos principais de difração desta fase foram observados em $2\theta = 22.6^\circ$, 28.6° e 36.7° , os quais são referentes aos planos (001), (110) e (101) (CHARY *et al.*, 2004).

Confrontando estes resultados com aqueles obtidos na seção 4.1.3 para as amostras calcinadas na mesma temperatura, é possível verificar que em condições redutoras, a nióbia parece sofrer cristalização em temperaturas inferiores do que aquelas em condições oxidantes (calcinação).

O perfil de difração da amostra reduzida a 500 °C ainda exibiu outros três picos, centrados em $2\theta = 44.2^\circ$, 51.6° e 75.9° , cujo perfil é bastante semelhante ao da fase Ni⁰, porém com ângulos levemente deslocados. Este deslocamento de picos no difratograma ocorre devido à variação das distâncias interplanares provocada pela dilatação dos átomos de Ni⁰ através da elevada temperatura de redução (500 °C) utilizada. Para esta amostra, o diâmetro médio de cristalito de Ni⁰ obtido a partir do plano (111) referente ao ângulo $2\theta = 44.3^\circ$ foi de 17.8 nm. Este valor demonstra claramente uma tendência à sinterização com o aumento da temperatura de redução.

Embora o catalisador reduzido a 500 °C tenha exibido picos relativos à fase Ni⁰, estas partículas de níquel não parecem estar presentes na superfície desta amostra, visto que os resultados de quimissorção de CO exibiram quimissorção nula para o catalisador reduzido a 500 °C, indicando praticamente a ausência de espécies metálicas superficiais. Este resultado pode estar associado ao efeito SMSI, que possivelmente provocou um recobrimento dos cristalitos metálicos por espécies reduzidas do suporte (NbO_x), de modo que, apesar dos cristalitos de Ni⁰ não serem detectados pela técnica de quimissorção de CO, foram identificados através da difração de raios X. Este

comportamento é explicado pela diferença da natureza das técnicas de caracterização utilizadas: a quimissorção de CO é uma técnica superficial e a difração de raios X é uma técnica “bulk”, ou seja, que analisa toda a estrutura da amostra. Desta forma, os cristaltitos de Ni⁰ recobertos pela fina camada de NbO_x não detectável por DRX e incapazes de quimissorver CO, foram detectados pela análise de difração de raios X, evidenciando a ocorrência do fenômeno geométrico do efeito SMSI, como representado na Figura 4.13.

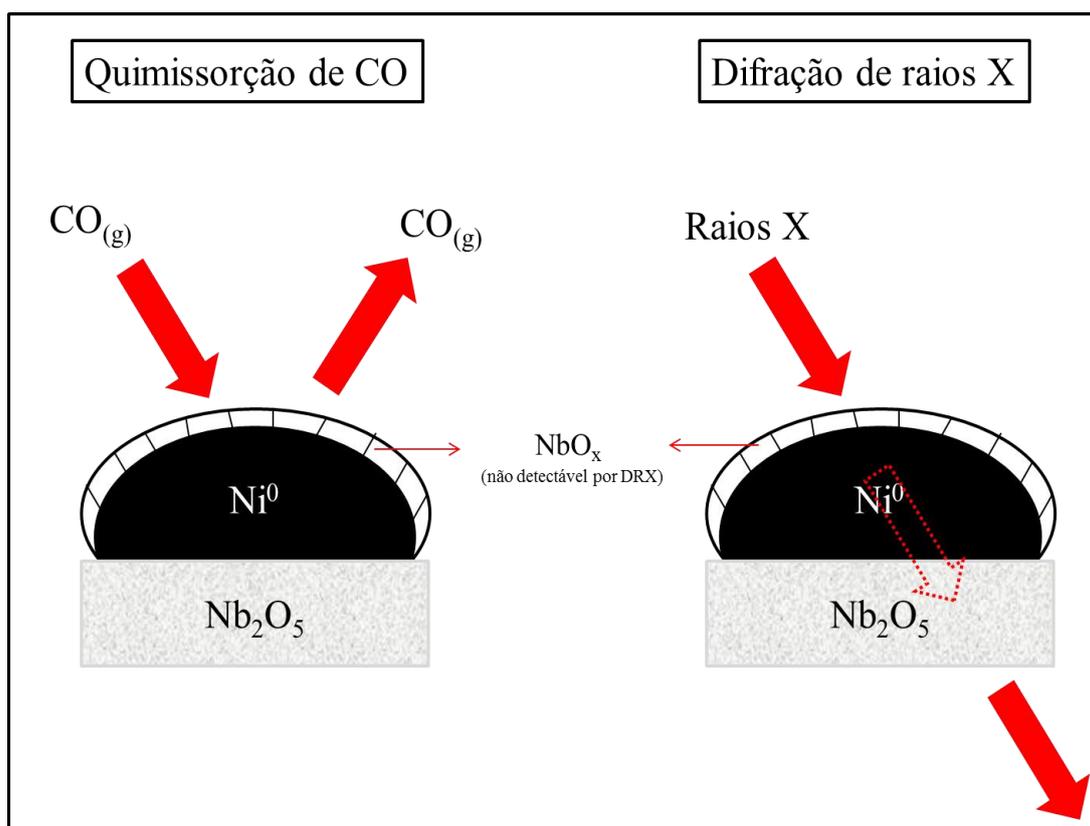


Figura 4.13. Influência do efeito SMSI na análise de quimissorção de CO (superficial) e DRX *in situ* (estrutural) para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido em H₂ a 500 °C.

4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-visível (DRS *in situ*)

As análises de DRS UV-vis foram realizadas com o intuito de verificar o ambiente químico das fases de níquel e nióbia e as possíveis interações eletrônicas ocorridas após a redução com hidrogênio a diferentes temperaturas. Estas análises são capazes de fornecer informações adequadas para a determinação da geometria de coordenação e do estado de oxidação das espécies de níquel na amostra, dado que é

possível identificar as bandas relativas às transições $d-d$ do metal e as bandas de transferência de carga, as quais podem ser muito úteis na caracterização do efeito SMSI. Deste modo, foram obtidos espectros de reflectância difusa para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ sem a etapa de redução e após redução a 300, 400 ou 500 °C.

Com o intuito de evitar a contribuição do suporte na reflectância do catalisador, fez-se a redução da nióbia nas mesmas condições do catalisador previamente às análises de DRS UV-vis. Assim, a reflectância R do catalisador foi dividida pela do suporte antes do cálculo da função F(R) de *Schuster-Kubelka-Munk (SKM)*. A Figura 4.14 apresenta os espectros de reflectância difusa para o catalisador reduzido a diferentes temperaturas.

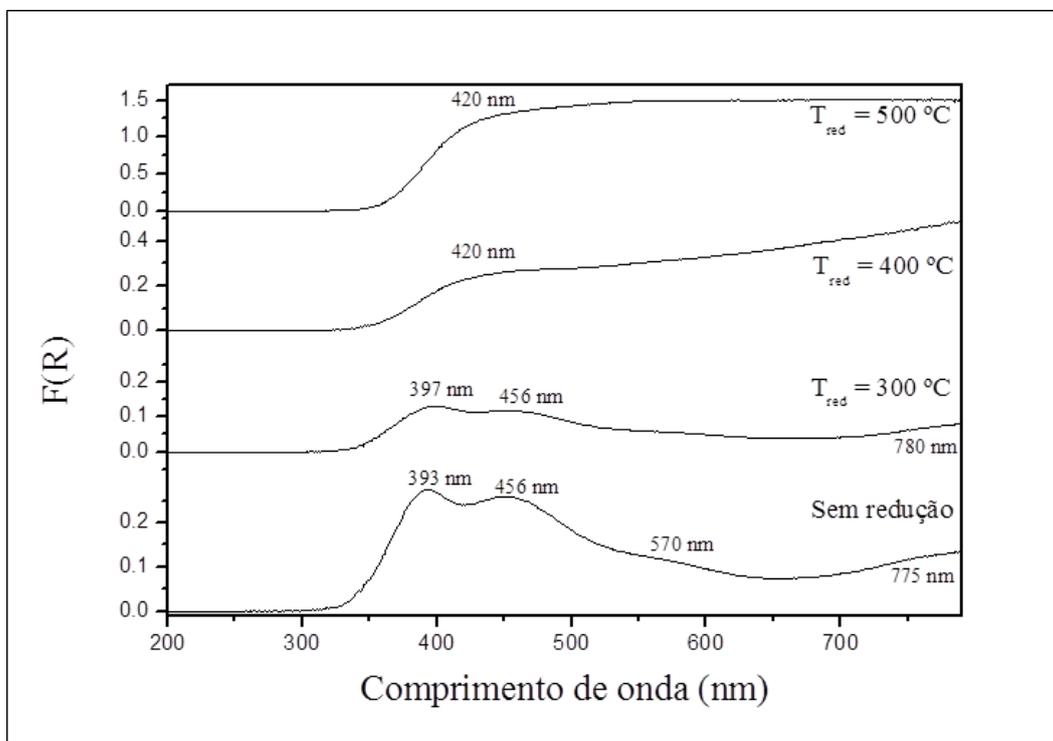


Figura 4.14. Perfis de DRS-UV-Vis do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ sem redução e reduzido a diferentes temperaturas.

A análise de DRS UV-vis do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ sem prévia redução apontou a presença de duas bandas principais de reflectância, a 393 nm e a 456 nm, bem como a ocorrência de um ombro situado a 570 nm e outra banda a 775 nm.

Este espectro é bastante semelhante ao do NiO mássico, cujas bandas principais são observadas a 385, 405, 456, 560 e 720 nm (LIU e CHEN, 1998, MATTOS *et al.*, 2004). Entretanto, algumas bandas encontram-se deslocadas no espectro de DRS em

relação ao do NiO, provavelmente devido à elevada interação metal-suporte, como demonstrado por FARO *et al.* (2002).

Segundo WANG *et al.* (2006) e LEPETIT e CHE (1996), a banda em 393 nm pode ser atribuída à presença de espécies Ni²⁺ formando um octaedro regular, como em NiO mássico ou complexos Ni(H₂O)₆²⁺. Já a banda a 450 nm é característica de transições *d-d* do tipo ³A_{2g} (F) → ³T_{1g} (P), referentes às espécies Ni²⁺ em coordenação octaédrica com seis átomos de oxigênio gerando possivelmente estruturas com octaedros distorcidos (TANDON e GUPTA, 1970; SENDODA *et al.*, 1975; FARO *et al.*, 2002).

O ombro situado a 570 nm e a banda a 780 nm podem ser atribuídos aos íons Ni²⁺ em ambiente octaédrico em que há interação com o suporte Nb₂O₅ (LEPETIT e CHE, 1996; FARO *et al.*, 2002).

Não foram observadas bandas relativas a transições *d-d* de espécies Ni²⁺ em coordenação tetraédrica, o que sugere uma uniformidade do ambiente químico das espécies de níquel (em termos de coordenação octaédrica) sobre o suporte Nb₂O₅.

Para a amostra reduzida a 300 °C foi verificado um decréscimo da intensidade de todas as bandas referentes às espécies Ni²⁺, especialmente a banda referente às transições *d-d* (450 nm), e o desaparecimento do ombro a 570 nm, sugerindo uma diminuição da fase NiO. Estes dados concordam com os resultados obtidos por DRX para o catalisador reduzido a 300 °C, em que se constatou um decréscimo dos picos relativos à fase NiO e o surgimento de picos da fase Ni⁰.

O aumento da temperatura de redução do catalisador para 400 °C provocou o desaparecimento das bandas de absorção *d-d* das espécies Ni²⁺, concomitante ao surgimento de uma única banda em torno de 420 nm com um contínuo background referente à formação de cristalitos de Ni⁰.

Resultados semelhantes foram obtidos por LEPETIT e CHE (1996) para catalisadores de níquel suportados em zeólitas do tipo faujasita. Os resultados referentes às amostras calcinadas apontaram a formação preferencial de sítios Ni²⁺ posicionados no centro de um prisma hexagonal, rodeados por seis átomos de oxigênio em coordenação octaédrica. Ao proceder a redução térmica com hidrogênio a 600 °C, os autores observaram o decréscimo da intensidade das bandas de transições *d-d*, as quais se tornaram inexistentes após 16 h de redução.

Sabe-se que na presença de partículas metálicas, a reflectância especular é predominante e provoca uma queda drástica da sensibilidade de detecção de outras espécies, como Ni^{2+} , o que explica a impossibilidade de observação das bandas relativas a estes íons para o catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ reduzido a 400 °C.

Por fim, ao realizar a análise de DRS UV-vis para o catalisador reduzido a 500 °C foi obtido um espectro com características bem peculiares. O espectro de DRS UV-vis desta amostra exibiu apenas uma banda de reflectância, em torno de 420 nm, juntamente à formação de um background de elevada intensidade, atingindo valores de $F(R)$ superiores a unidade.

Este comportamento é típico de sistemas em que ocorrem fenômenos de transferência de carga. Estes fenômenos são resultado da redistribuição da densidade de carga entre o metal e seu ligante, devido ao deslocamento de elétrons de um orbital com contribuição predominante do ligante para um orbital molecular, cuja contribuição majoritária é do metal. Os processos de transferência de carga podem ocorrer do ligante para o metal, (maior ocorrência), ou do metal para o ligante.

As bandas de transferência de carga metal-ligante geralmente são observadas em comprimentos de onda abaixo de 350 nm (SCHMAL, 2010). Já as bandas de transferência de carga metal-metal podem ser verificadas em comprimentos de onda acima de 400 nm (LEVER, 1984).

Desta forma, é possível atribuir a banda intensa a 420 nm à transferência de carga metal \rightarrow metal e o background à reflectância especular provocada pela formação de partículas metálicas de níquel (Ni^0).

A interpretação eletrônica do efeito SMSI é analisada como a transferência de elétrons das espécies NbO_x para o metal, alterando sua densidade eletrônica e, conseqüentemente, sua energia de adsorção de moléculas hidrocarbônicas. A transferência de carga metal-metal observada por DRS pode estar relacionada ao efeito SMSI, que como apresentado nas seções 4.2.1 - 4.2.3, e pode surgir após a redução do catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em H_2 a 500 °C.

Pelo fato do espectro de DRS não exibir bandas referentes às transferências de carga metal-oxigênio ou oxigênio-metal, situadas abaixo de 350 nm, mas apresentar uma banda intensa de transferência de carga metal-metal, a 420 nm, sugere-se que as espécies envolvidas neste processo de transferência de carga são $\text{Nb}^{\delta+}$ e Ni^0 e a ordem de transferência é $\text{Nb}^{\delta+} \rightarrow \text{Ni}^0$.

A partir dos resultados de DRS UV-vis foi possível estimar a energia de borda (*band gap*) do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅, visto que a nióbia possui propriedades semicondutoras (Nb⁵⁺/Nb⁴⁺). A Figura 4.15 mostra os espectros de DRS modificados para o cálculo da energia de borda para o catalisador sem a etapa de redução e reduzido a 300, 400 e 500 °C. Este cálculo foi feito a partir da projeção de uma reta sobre a porção linear da curva $[F(R).hv]^2 \times hv$, em que h é a constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34}$) e v a frequência. O valor da energia de borda foi obtido através da intercessão entre a reta traçada e o eixo das abscissas.

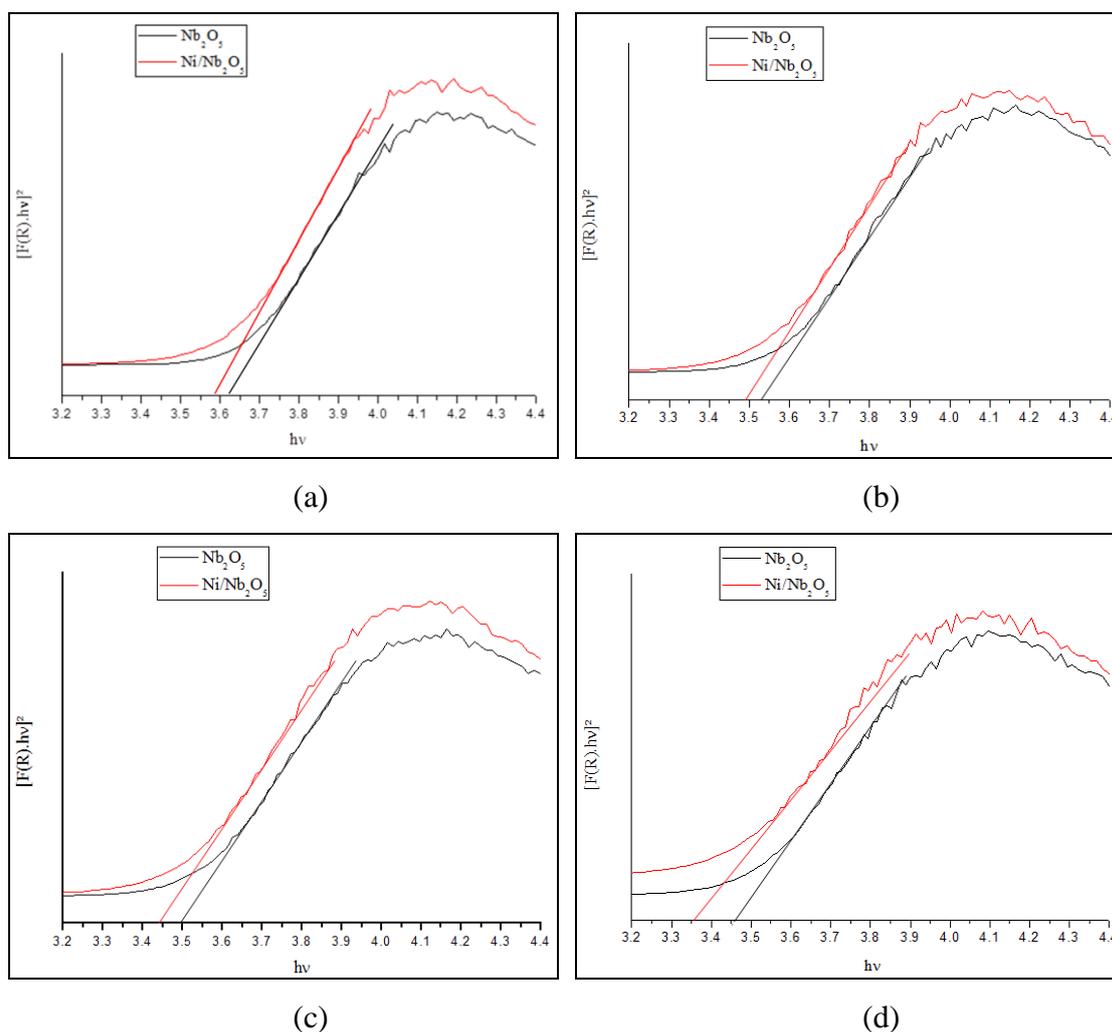


Figura 4.15. Espectros de energia de borda para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ (a) sem redução e reduzido com hidrogênio a (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C.

Os valores de energia de borda para o suporte e o catalisador são apresentados na Tabela 4.5. Verificou-se um decréscimo da energia de borda de absorção do suporte e do catalisador com o aumento da temperatura de redução. Este decréscimo significa

uma agregação do das partículas metálicas devido ao aumento do número de átomos vizinhos.

Tabela 4.5. Valores de energia de borda de absorção do suporte Nb₂O₅ e catalisador 2% Ni/Nb₂O₅.

	Nb₂O₅ (eV)	2% Ni/Nb₂O₅ (eV)
Sem redução	3,62	3,59
Redução a 300 °C	3,52	3,48
Redução a 400 °C	3,49	3,44
Redução a 500 °C	3,46	3,35

As amostras contendo níquel exibiram menores valores de energia de borda do que os suportes. Este fato ocorreu devido à inserção das espécies Ni²⁺ na rede amorfa da nióbia, provocando uma alteração das propriedades condutoras da nióbia, devido a interações eletrônicas entre Ni²⁺ e Nb₂O₅.

O menor valor de energia de borda observado foi justamente para o catalisador reduzido a 500 °C, em que os processos de sinterização das partículas metálicas foram mais intensos e houve a ocorrência do efeito SMSI. Para esta amostra ainda se observou a maior diferença de energia de borda entre o catalisador e o suporte (0,11 eV), quando comparada às outras amostras sem redução e reduzidas a 300 e 400 °C (~0,04 eV). Este comportamento pode estar associado à ocorrência de dois fenômenos simultâneos: o efeito SMSI e a cristalização do Nb₂O₅ amorfo em sua fase hexagonal TT-Nb₂O₅ (como observado nos resultados de DRX das amostras reduzidas).

De acordo com YAN e XUE (2008), o comprimento de onda e a intensidade de absorção no espectro de DRS UV-vis depende do tamanho, da morfologia e do tipo de estrutura cristalina do Nb₂O₅, de modo que diferentes estruturas cristalinas podem exibir modificações na energia de borda do material analisado. Por exemplo, para maiores partículas de Nb₂O₅, a absorção de energia UV-vis ocorrerá em comprimentos de onda superiores, ou seja, com menor energia (eV) (LIU *et al.*, 2011). Desta forma, o maior diâmetro de cristalito da do catalisador reduzido a 500 °C (17,8 nm) foi um dos fatores que contribuíram para a maior diferença de energia de borda observada nesta amostra.

4.3. Testes catalíticos

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações realizadas *in situ*, tais como reação superficial a temperatura programada (TPSR) e difração de raios X (DRX *in situ*), que serão utilizadas como forma de correlacionar o desempenho obtido pelo catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de oxidação parcial catalítica do metano com as mudanças estruturais e superficiais provocadas pelo efeito SMSI.

4.3.1. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

A análise de TPSR foi realizada com o intuito de obter o perfil de distribuição dos reagentes e produtos durante a reação de oxidação parcial do metano em função da temperatura.

Previamente aos experimentos de TPSR, as amostras do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ foram pré-tratadas em He a 300 °C para retirada de água fisissorvida e reduzidas em 10% H₂/He a 300, 400 e 500 °C. Em seguida, a mistura redutora foi trocada pela carga reacional composta por uma mistura CH₄/O₂/He = 2/1/37, e iniciou-se o monitoramento dos sinais de H₂, He, CH₄, H₂O, CO, O₂ e CO₂ com auxílio de um espectrômetro de massas, em função da temperatura.

A Figura 4.16 apresenta os perfis de TPSR semi-quantitativos para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C.

Os catalisadores 2% Ni/Nb₂O₅ reduzidos a diferentes temperaturas apresentaram perfis semelhantes, exibindo a formação de três produtos principais: H₂O, CO e H₂, além de uma pequena quantidade de CO₂.

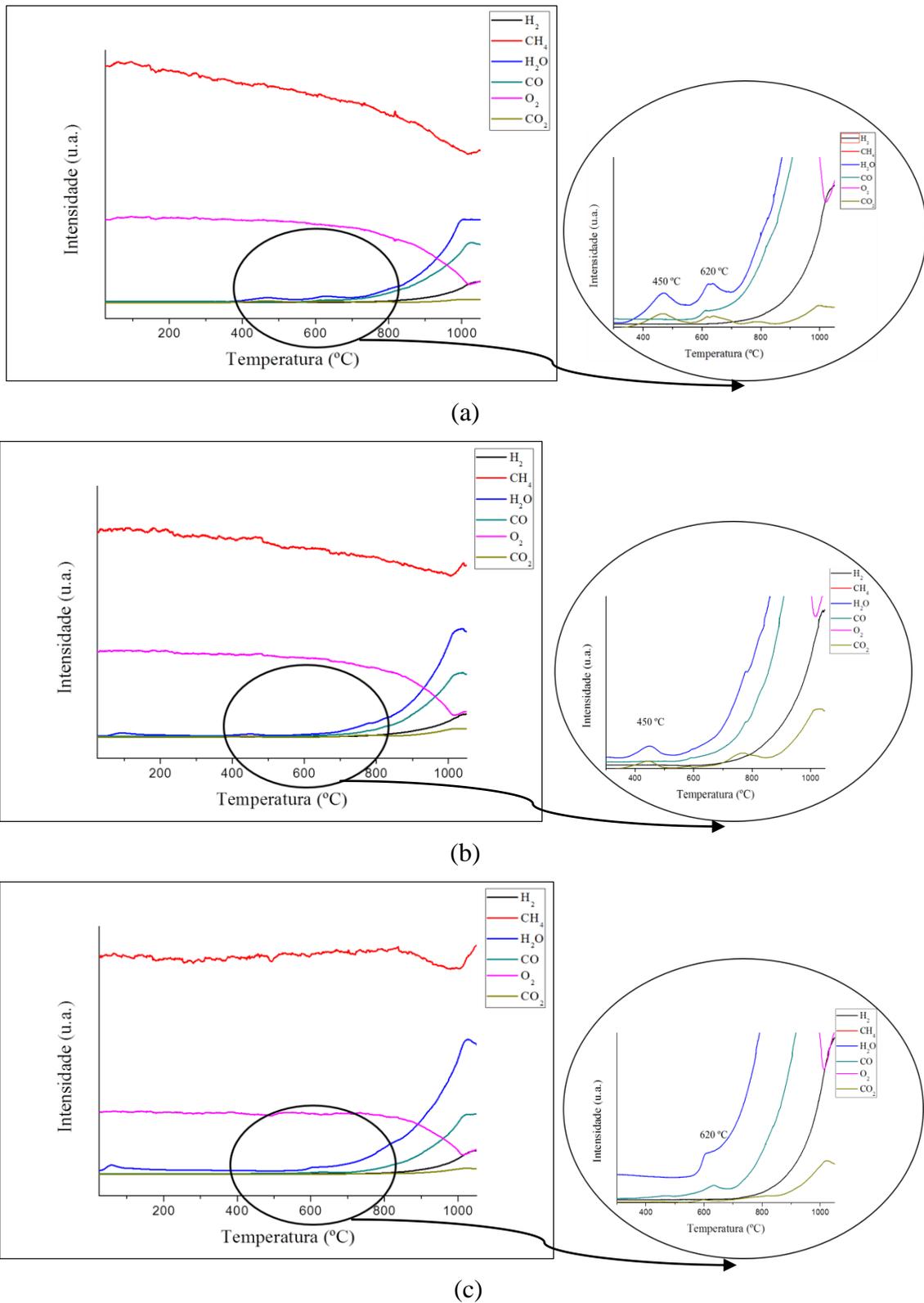


Figura 4.16. Perfil de TPSR para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido em (a) 300 °C, (b) 400 °C e (c) 500 °C. Razão CH₄/O₂/He = 2/1/37, GHSV = 12120 h⁻¹, taxa de aquecimento = 10 °C/min. Em detalhe, os picos relativos à ativação do metano (450 °C) e à etapa de oxidação total do metano (620 °C).

As amostras reduzidas a 300 e 400 °C mostraram também um consumo contínuo de metano desde baixas temperaturas até o patamar isotérmico a 1000 °C, em que, utilizando-se valores de fração molar obtidos pelas curvas de calibração do metano, se obteve o maior valor de conversão para cada amostra, 37% e 9%, respectivamente.

Este consumo de metano observado mesmo a baixas temperaturas pode ser devido ao processo de ativação do metano sobre o NiO presente na superfície do catalisador (já que o TPR-H₂ mostrou que a 300 e 400 °C não ocorre redução completa de NiO). Esta ativação, segundo JIN *et al.* (2000), pode ocorrer tanto sobre partículas de Ni⁰ quanto de NiO e, quando se dá sobre o NiO, provoca a formação de CO₂ e H₂O concomitante à redução das espécies NiO em Ni⁰, como representado pela equação 4.4.



A ocorrência desta etapa de ativação fica ainda mais evidente através da observação de picos de CO₂ e H₂O em torno de 450 °C nos perfis de TPSR das amostras reduzidas a 300 e 400 °C (melhor observados nas figuras ampliadas ao lado de cada perfil). De fato, este valor encontra-se inserido na faixa de temperatura obtida para a redução NiO → Ni⁰, que é de 320 a 490 °C, verificada no perfil de TPR-H₂ do catalisador (Figura 4.3), indicando a ocorrência da reação representada pela equação 4.4.

Observa-se também que a intensidade dos sinais referentes a CO₂ e H₂O a 450 °C para a amostra reduzida a 400 °C são menores do que os da amostra reduzida a 300 °C, sugerindo uma menor quantidade de sítios NiO superficiais, concordando com os resultados obtidos por DRX das amostras reduzidas. A menor quantidade de sítios NiO na superfície do catalisador reduzido a 400 °C também pode ter sido responsável pela ausência de picos de CO₂ e H₂O a 620 °C relativos à reação de oxidação total do metano, que ocorre preferencialmente neste tipo de sítio e foi observada para as amostras reduzidas a 300 °C e 500 °C (em menor quantidade devido ao efeito SMSI, que será posteriormente discutido). Desta forma, acredita-se que a maior conversão de metano (37%) observada para a amostra reduzida a 300 °C se deve principalmente à etapa de ativação do metano, observada em menor extensão para a amostra reduzida a 400 °C (9%) devido à menor presença de sítios NiO, como apresentado na Figura 4.16b.

Por outro lado, a amostra reduzida a 500 °C não apresentou consumo de metano até 850 °C, não sendo observado, portanto, o processo de ativação citado acima. Após esta temperatura, o metano começou a ser consumido, exibindo uma conversão máxima de 6%, a qual se manteve constante pelo período de 1 h em que a temperatura foi mantida em um patamar isotérmico de 1000 °C. A Figura 4.17 exibe a conversão de metano em função da temperatura de redução.

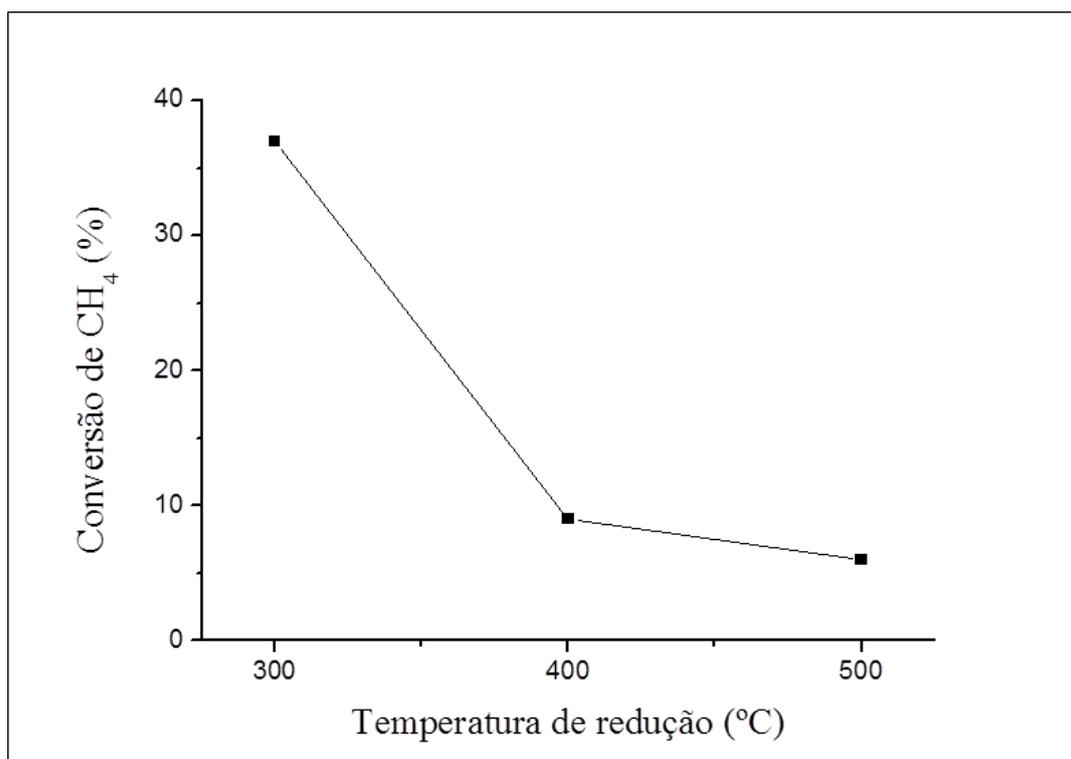


Figura 4.17. Conversão de metano em função da temperatura de redução do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅. Razão CH₄/O₂/He = 2/1/37, GHSV = 12120 h⁻¹, taxa de aquecimento = 10 °C/min.

A ausência deste processo de ativação na amostra reduzida a 500 °C pode ser devido à ocorrência do efeito SMSI (strong metal-support Interaction), que teria causado o recobrimento das partículas de Ni⁰ por espécies reduzidas do suporte (NbO_x), impedindo o acesso do metano aos sítios de níquel, como representado pela Figura 4.18.

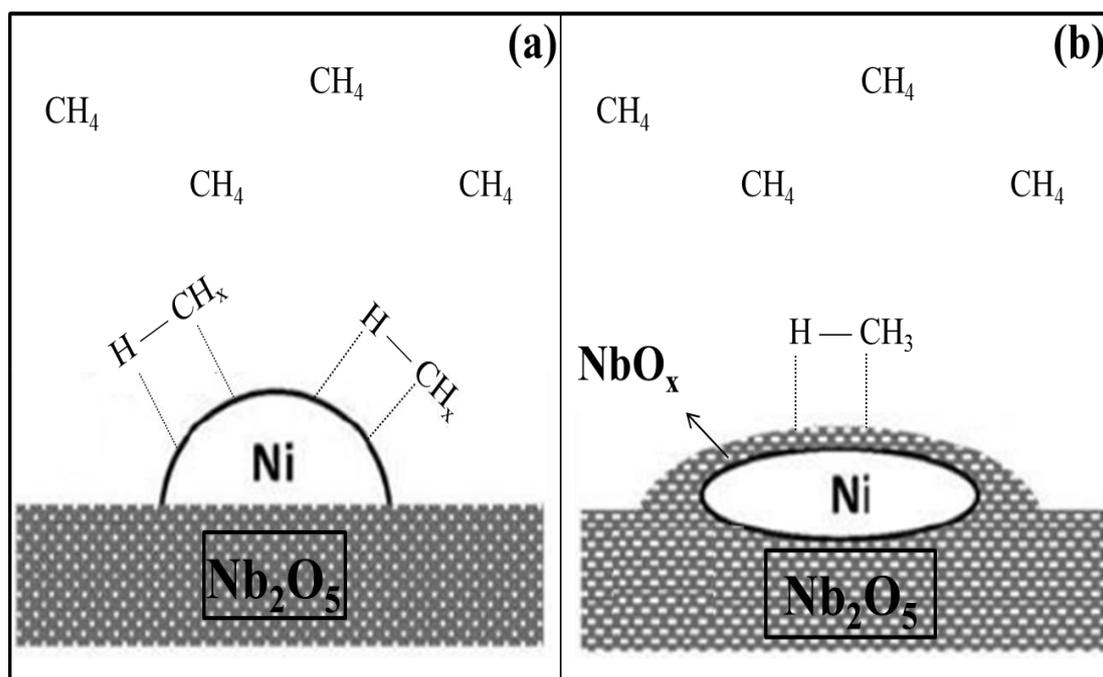
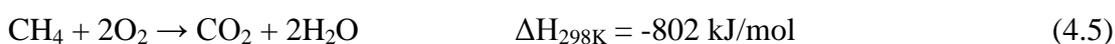


Figura 4.18. Adsorção e dissociação do metano sobre o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ (a) na ausência e (b) na presença do efeito SMSI.

A ocorrência do efeito SMSI na amostra reduzida a 500 °C permitiu identificar a temperatura em que o metano começa a ser consumido em fase gasosa para a reação com o oxigênio, que foi de 800 °C. Após esta temperatura, verificou-se uma diminuição na intensidade do sinal do metano concomitante à do oxigênio, sugerindo um consumo para fins de reações em fase gasosa entre estes compostos. Estes resultados concordam com aqueles obtidos para os testes isotérmicos em branco, em que se observou conversão de metano (1,5%) somente a partir de 800 °C. Estes resultados serão discutidos em detalhe na seção 4.3.4.

Embora o sinal do metano para o catalisador reduzido a 500 °C permaneça praticamente constante até 800 °C, não se pode afirmar que o CH₄ não foi consumido até esta temperatura, pois a partir de 600 °C já se verificou a formação de H₂O, provavelmente obtida a partir da reação de oxidação total do metano, gerando também CO₂ como produto, de acordo com a equação 4.5.



Entretanto, o perfil de TPSR desta amostra praticamente não exibiu alteração nos sinais do CH₄ e do CO₂, apresentando modificações visíveis somente para o sinal do

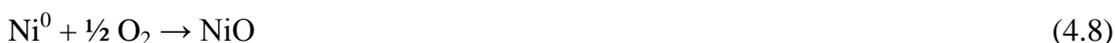
H₂O. Este fato se deve à maior sensibilidade do espectrômetro de massas à água, de modo que pequenas alterações na concentração da água provocam significativas modificações na intensidade do sinal deste composto no perfil de TPSR, enquanto que para o CH₄ consumido ou para o CO₂ formado não se observou tal modificação.

A ocorrência de reações em fase gasosa a temperaturas superiores a 800 °C foi ainda confirmada através do consumo significativo de O₂ somente após esta temperatura, gerando conversões máximas de 78%, 75% e 69% para as amostras reduzidas a 300, 400 e 500 °C, respectivamente.

Com relação aos outros produtos de reação, verificou-se a formação de CO em torno de 700 °C e de H₂ acima de 800 °C, atingindo suas quantidades máximas no patamar isotérmico a 1000 °C. A formação destes produtos está provavelmente relacionada às reações de reforma seca e a vapor do metano (equações 4.6 e 4.7, respectivamente), as quais foram descritas por PRETTRE *et al.* (1946) como etapas do mecanismo indireto da reação de oxidação parcial do metano.



Resultados semelhantes foram obtidos por JIN *et al.* (2000) ao estudar a oxidação parcial do metano sobre catalisadores Ni/Al₂O₃. Baseado em experimentos de TPSR, os autores propuseram que os produtos desta reação (CO, H₂, CO₂ e H₂O) são formados através de dois tipos de interação do metano com as partículas de níquel. Primeiramente, as partículas de Ni⁰ presentes no catalisador Ni/Al₂O₃ eram oxidadas a NiO pelo oxigênio presente na alimentação (equação 4.8), em seguida, ocorria o primeiro tipo de interação através da oxidação do metano a CO, CO₂ e H₂O nos sítios de NiO, promovendo a redução das espécies NiO a Ni⁰ como demonstrado na equação 4.4. O segundo tipo de interação do metano ocorreu com as partículas de Ni⁰ formadas a partir da interação descrita acima (NiO → Ni⁰) em que se observou a dissociação do CH₄ sobre os sítios metálicos gerando H₂ e carbono. Posteriormente, as espécies Ni⁰ eram novamente oxidadas a NiO pelo O₂ da alimentação.



Os resultados de TPSR obtidos por JIN *et al.* (2000) condizem com os resultados observados no presente estudo, visto que os principais compostos verificados em ambos os trabalhos foram o CO, CO₂ e H₂O, provocando a formação de H₂ somente em temperaturas mais elevadas, justamente devido à necessidade da presença de partículas Ni⁰ para ocorrer as reações de reforma do CH₄. As partículas de Ni⁰ são formadas durante a ativação do CH₄ com o NiO na superfície do catalisador e são posteriormente reoxidadas na presença do oxigênio da alimentação.

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram, portanto, que a temperatura de redução do catalisador (300, 400 ou 500 °C) provocou significativas alterações na capacidade do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ de converter metano, de modo que a redução a 500 °C obteve o pior desempenho (devido à menor quantidade de sítios ativos provocada pelo efeito SMSI). Verificou-se também a partir dos perfis de TPSR que a conversão de metano observada a partir de 800 °C tenha ocorrido majoritariamente devido às reações em fase gasosa (e não sobre os sítios ativos), como observado no perfil da amostra reduzida a 500 °C (em que na ausência de sítios NiO, o metano começa a ser convertido somente a partir de 800 °C) e nos testes isotérmicos em branco (em que se observou atividade na reação de OPM somente a partir de 800 °C), que serão detalhados na seção 4.3.4.

4.3.2. Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

As análises de difração de raios X *in situ* foram realizadas com o propósito de identificar as fases presentes no catalisador Ni/Nb₂O₅ durante a reação de oxidação parcial do metano e as possíveis alterações estruturais provocadas pelo ambiente reacional. O catalisador utilizado neste procedimento foi o sistema 10% Ni/Nb₂O₅, visto que o catalisador contendo 2% de níquel (% m/m) apresentou um teor metálico insuficiente para a detecção dos picos de difração das fases de níquel nas condições avaliadas.

Previamente às análises de DRX *in situ*, as amostras foram secas a 300 °C por 30 minutos em fluxo de He e reduzidas com uma mistura 10% H₂/He por uma hora nas temperaturas de 300, 400 ou 500 °C. Após a redução em cada temperatura, fez-se passar pelo catalisador uma mistura reacional contendo CH₄/O₂/He em um razão 2/1/37 nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C, mantendo-se cada temperatura por uma hora

até a obtenção do difratograma. A Figura 4.19 apresenta os difratogramas obtidos em diferentes temperaturas de reação para o catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 300 °C.

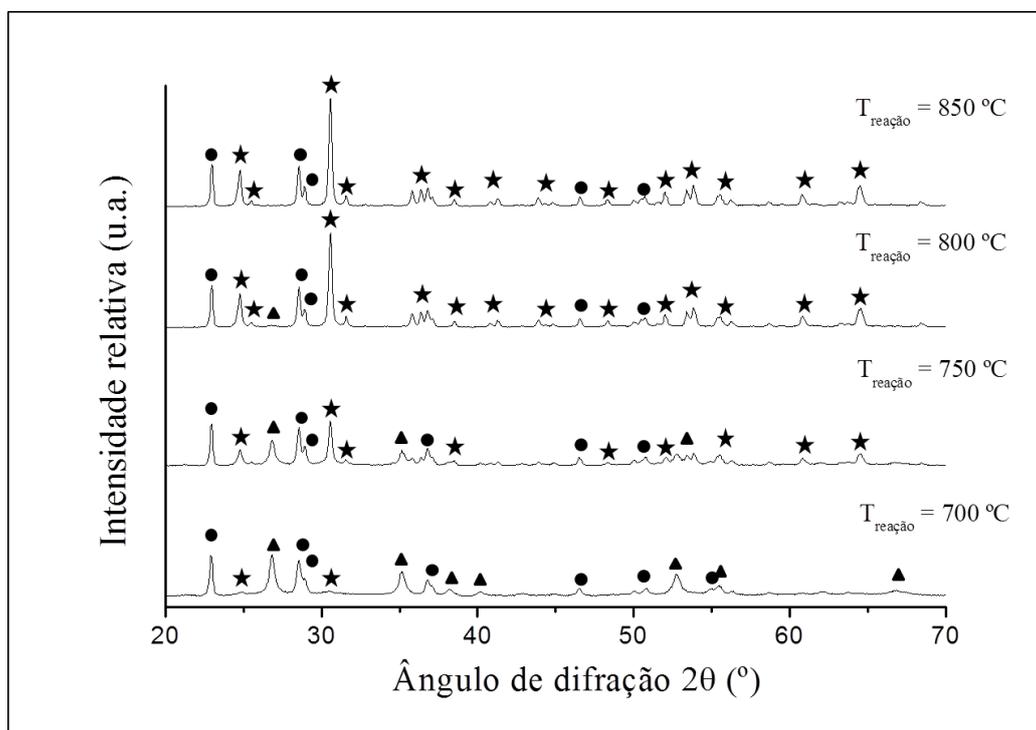


Figura 4.19. Difratogramas do catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 300 °C para diferentes temperaturas da reação de OPM, em que (●) Nb₂O₅ (JCPDS 27-1003), (▲) NiNbO₄ (isomorfo do FeNbO₄, JCPDS 16-0357) e (★) NiNb₂O₆ (JCPDS 32-0694).

Os difratogramas demonstraram claramente o efeito da temperatura de reação sobre as fases de níquel e nióbio presentes no catalisador, obtendo-se predominância de fases cristalinas distintas em diferentes temperaturas de reação.

Para a reação conduzida a 700 °C verificou-se a presença de dois principais compostos no catalisador 10% Ni/Nb₂O₅; o primeiro foi o Nb₂O₅ (JCPDS 27-1003) em sua fase ortorrômbica (T-Nb₂O₅), como fase majoritária referente ao suporte e o segundo foi o óxido misto NiNbO₄ com estrutura tetraédrica e isomórfica ao FeNbO₄ (JCPDS 16-0357), como fase predominante de níquel. Também foram observados dois pequenos picos em torno de 2θ = 25° e 31°, referentes ao NiNb₂O₆ em baixa cristalinidade.

Ao se elevar a temperatura de reação para 750 °C, verificou-se um decréscimo da intensidade dos picos de NiNbO₄ (cujo estado de oxidação do níquel é 3+), concomitante a um leve aumento da intensidade dos picos de NiNb₂O₆ (cujo estado de

oxidação é 2+), indicando que nesta temperatura, as partículas de NiNbO_4 foram reduzidas para formação do composto NiNb_2O_6 , através de reações de oxi-redução ocorridas na superfície/estrutura do catalisador 10% $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$.

Já ao se conduzir a análise de DRX *in situ* a 800 °C, observou-se a presença de somente alguns pequenos picos de NiNbO_4 e o surgimento de diversos picos referentes ao composto NiNb_2O_6 , indicando que nesta temperatura, a fase ativa de níquel era em quase sua totalidade composta por espécies Ni^{2+} em estrutura ortorrômbica.

Por fim, os difratogramas obtidos a 850 °C exibiram a ausência de picos de NiNbO_4 e a presença de duas fases cristalinas no catalisador; NiNb_2O_6 e Nb_2O_5 , ambos com estrutura ortorrômbica.

Comparando os perfis de difração das amostras reduzidas em hidrogênio (seção 4.2.3) com os obtidos para as amostras em condições reacionais, observou-se claramente a forte influência da temperatura e do ambiente químico nas propriedades estruturais do catalisador 10% $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$.

Observou-se a partir da Figura 4.19 um predomínio de diferentes fases de níquel dependendo da faixa de temperatura de reação, de modo que para temperaturas inferiores (700 e 750 °C) verificou-se uma presença majoritária da fase NiNbO_4 e para temperaturas superiores (800 e 850 °C) a fase NiNb_2O_6 foi predominante.

Portanto, o ambiente químico do níquel, sob condições reacionais de OPM, pode ser descrito como Ni^{3+} (NiNbO_4) e Ni^{2+} (NiNb_2O_6), a depender da temperatura de reação (quanto maior a temperatura, menor o estado de oxidação do níquel). Estas espécies se diferenciam daquelas verificadas para as amostras somente reduzidas em H_2 (Ni^{2+} e Ni^0), em que após redução a 300 °C se observou a presença das fases Ni^{2+} e Ni^0 (com picos mais intensos de Ni^0) e após redução a 400 e 500 °C se observou apenas a fase Ni^0 .

Os catalisadores reduzidos a 400 e 500 °C também foram avaliados por DRX *in situ* sob as mesmas condições e nas mesmas temperaturas de reação a que o catalisador reduzido a 300 °C foi submetido. Porém, não se verificaram diferenças significativas entre os difratogramas das amostras reduzidas a 300, 400 e 500 °C, mas somente algumas diferenças na intensidade relativa de alguns picos de difração para cada temperatura de reação avaliada (700, 750, 800 e 850 °C). Esta constatação não era esperada, pois a etapa de redução prévia em hidrogênio (a 300, 400 e 500 °C) deveria reduzir as espécies NiO a Ni^0 , que seriam posteriormente identificadas nos difratogramas em condições reacionais, de modo que o catalisador reduzido a 300 °C

deveria exibir picos das fases Ni^{2+} e Ni^0 , e o catalisador reduzido a 400 e 500 °C deveria apresentar somente picos relativos à fase Ni^0 .

As modificações estruturais ocorridas devido à redução a 300, 400 ou 500 °C parecem ter sido superadas pelas alterações em condições reacionais a elevada temperatura (> 700 °C). Nestas condições não se observa a presença de níquel metálico, e as fases predominantes são Ni^{2+} e Ni^{3+} , o que explica a formação dos produtos de oxidação total do metano (CO_2 e H_2O).

A obtenção de informações mais detalhadas da técnica de DRX *in situ* foi realizada comparando os difratogramas das diferentes amostras para cada temperatura de reação avaliada, conforme ilustrado nas Figuras 4.20 - 4.23. Adicionalmente, o leitor pode consultar os perfis de difração das amostras reduzidas a 400 e 500 °C obtidos para cada temperatura de reação avaliada, no apêndice. A Figura 4.20 exibe os difratogramas das amostras pré-tratadas em hidrogênio a diferentes temperaturas, e em seguida submetidas a uma mistura reacional $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 2/1/37 a 700 °C.

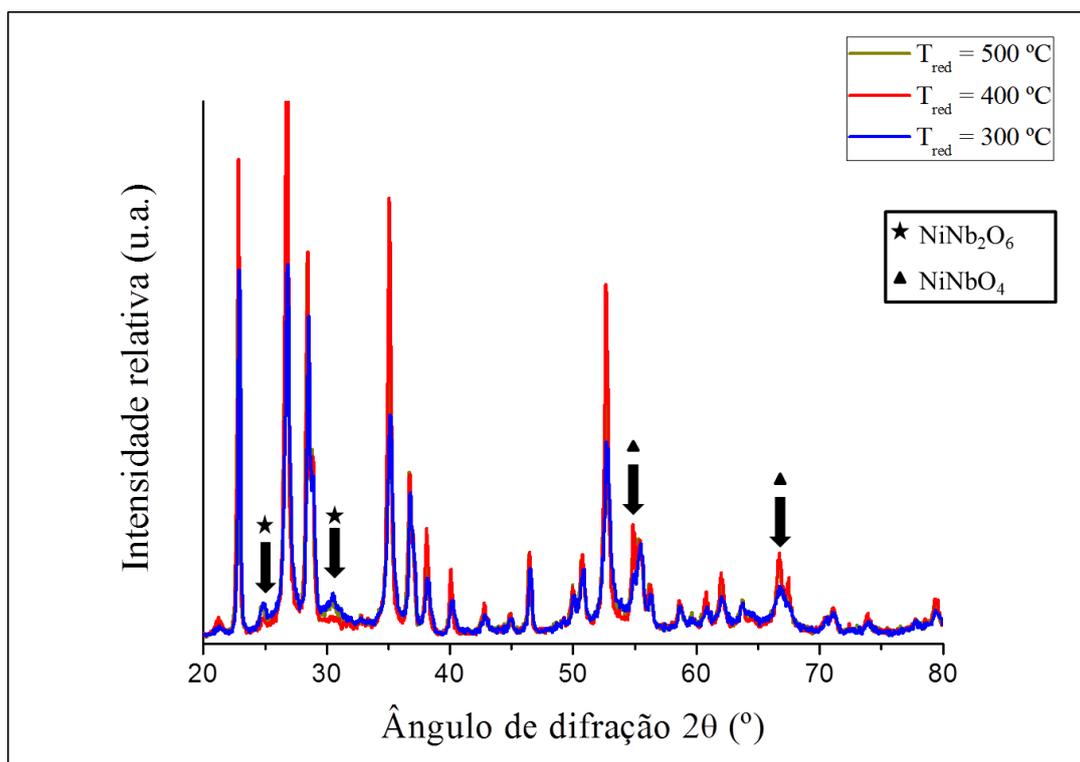


Figura 4.20. Difratogramas obtidos a 700 °C sob mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 2/1/37 para as amostras 10% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ pré-tratadas em H_2 a diferentes temperaturas.

Embora os perfis de difração do catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ reduzido a 300, 400 ou 500 °C apresentem grande semelhança, observaram-se a partir da Figura 4.20 quatro

picos com intensidades distintas. Os dois primeiros são referentes ao composto NiNb_2O_6 (cujo estado de oxidação do níquel é Ni^{2+}) e foram mais intensos para a amostra reduzida a 300 °C, já os dois últimos picos são relativos ao composto NiNbO_4 (cujo estado de oxidação do níquel é Ni^{3+}) e foram mais intensos para o catalisador reduzido a 400 °C.

Como verificado na Figura 4.20, o perfil de difração do catalisador reduzido a 300 °C exibiu os picos mais intensos da fase NiNb_2O_6 . Esta observação pode ser explicada através dos resultados de TPR- H_2 e DRX *in situ* da amostra reduzida a 300 °C, em que se verificou uma redução incompleta da fase NiO, a qual pode ter possibilitado a existência destas espécies em quantidade suficiente para a ocorrência de reações em fase sólida com o Nb_2O_5 , que segundo KHAMANN *et al.* (2007) ocorrem a partir de 700 °C e produzem a fase NiNb_2O_6 , conforme representado pela equação 4.9.



Por outro lado, a fase NiNbO_4 apresentou picos mais intensos para o catalisador reduzido a 400 °C, o qual de acordo com as análises de DRX *in situ* (amostras reduzidas) exibiram uma presença majoritária de espécies Ni^0 , embora não seja descartada a presença de pequenos cristaltos de NiO não detectáveis por DRX. Desta forma, acredita-se que a presença de uma grande quantidade de espécies Ni^0 combinada a um ambiente reacional contendo oxigênio em elevadas temperaturas pode ter sido responsável pela formação da fase NiNbO_4 .

Com relação ao catalisador reduzido a 500 °C, embora este material apresente um perfil de difração muito semelhante ao das amostras reduzidas a 300 e 400 °C (tanto que praticamente não se observou a linha relativa à amostra reduzida a 500 °C na Figura 4.20), este catalisador apresentou menor intensidade dos picos de NiNb_2O_6 e NiNbO_4 quando comparado às amostras reduzidas a 300 ou 400 °C, provavelmente devido ao efeito SMSI. Este efeito pode ter provocado um recobrimento das partículas de NiO ou Ni^0 na superfície do catalisador por espécies reduzidas do suporte (NbO_x) na etapa de pré-tratamento em H_2 , diminuindo a quantidade de sítios acessíveis de níquel e, conseqüentemente, a formação destas fases, o que pode ter sido responsável pelo pior desempenho do catalisador reduzido a 500 °C na reação de OPM em todas as temperaturas avaliadas, quando comparado às amostras reduzidas a 300 ou 400 °C.

Estas diferenças observadas para as fases de níquel no catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a diferentes temperaturas (300, 400 ou 500 °C) era esperada, visto que cada temperatura de redução em H₂ proporciona um tipo de sítio de níquel predominante (Ni⁰ ou Ni²⁺), o qual conduzirá à formação de uma determinada fase óxida mista (NiNb₂O₆ ou NiNbO₄) com a nióbia em condições reacionais, que também dependerá da temperatura de reação (700, 750, 800 ou 850 °C) devido ao polimorfismo da nióbia.

Ao se examinar os difratogramas das amostras submetidas à mistura reacional em 750 °C verificou-se a formação de diversos outros picos relativos às fases NiNb₂O₆ e NiNbO₄ (além daqueles observados para a temperatura de 700 °C), os quais exibiram intensidades diferentes para cada amostra (pré-tratada em H₂ a diferentes temperaturas), mas seguindo a mesma tendência observada da temperatura de reação de 700 °C, em que se observaram picos mais intensos da fase NiNb₂O₆ e NiNbO₄ para os catalisadores reduzidos a 300 °C e 400 °C, respectivamente, como apresentado na Figura 4.21.

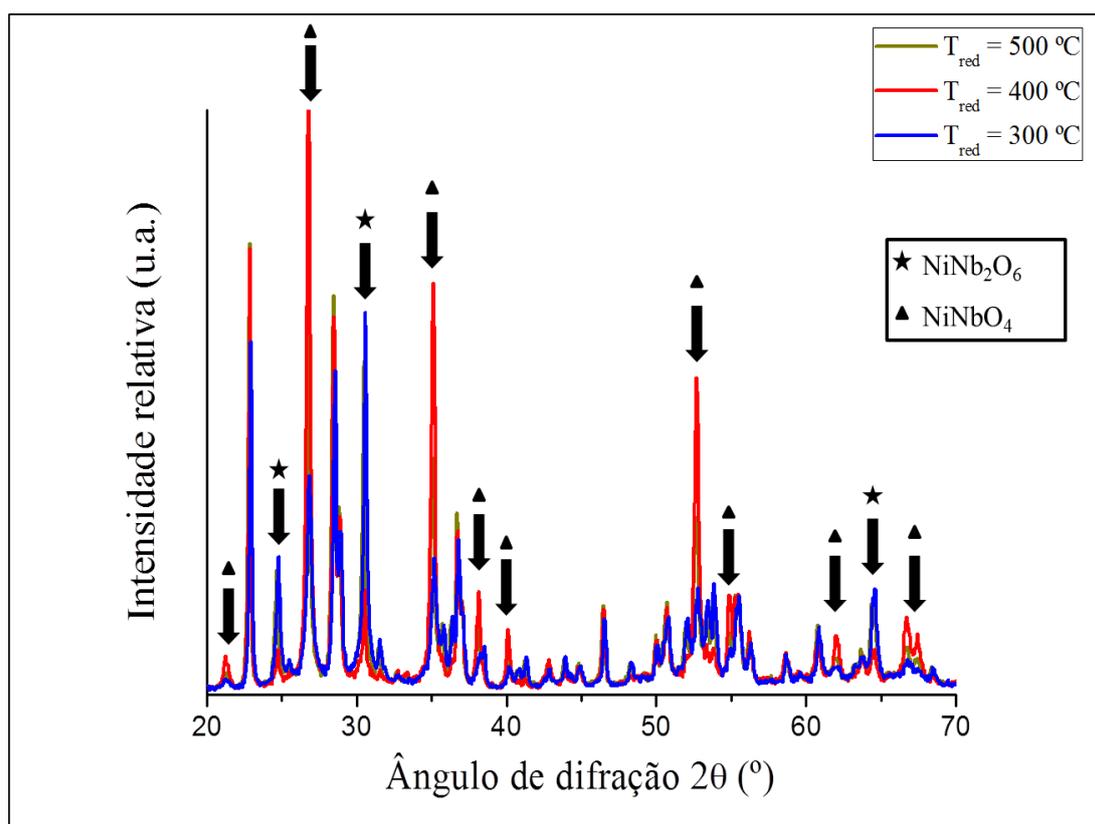


Figura 4.21. Difratogramas obtidos a 750 °C sob mistura CH₄/O₂/He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb₂O₅ pré-tratadas em H₂ a diferentes temperaturas.

Por outro lado, os perfis de difração obtidos a 800 °C exibiram uma drástica redução da intensidade dos picos de NiNbO₄ e um aumento da mesma para picos de

NiNb₂O₆. Esta observação era esperada, visto que a partir de 800 °C se iniciam as reações de oxidação parcial do metano em fase gasosa (como observado através dos ensaios de TPSR e a partir dos testes isotérmicos em branco, que serão detalhados na seção 4.3.3), gerando H₂ e CO como produtos, dos quais o H₂ poderia reduzir as espécies Ni³⁺ presentes na fase NiNbO₄ em espécies Ni²⁺, produzindo a fase NiNb₂O₆. Observou-se ainda que somente os picos de NiNbO₄ apresentaram diferentes intensidades para as amostras pré-tratadas em H₂ sob diferentes temperaturas, sendo maior para o catalisador reduzido a 400 °C, e, portanto, a fase NiNb₂O₆ parece não ter a estrutura cristalina afetada pela temperatura de redução em hidrogênio, como demonstrado na Figura 4.22.

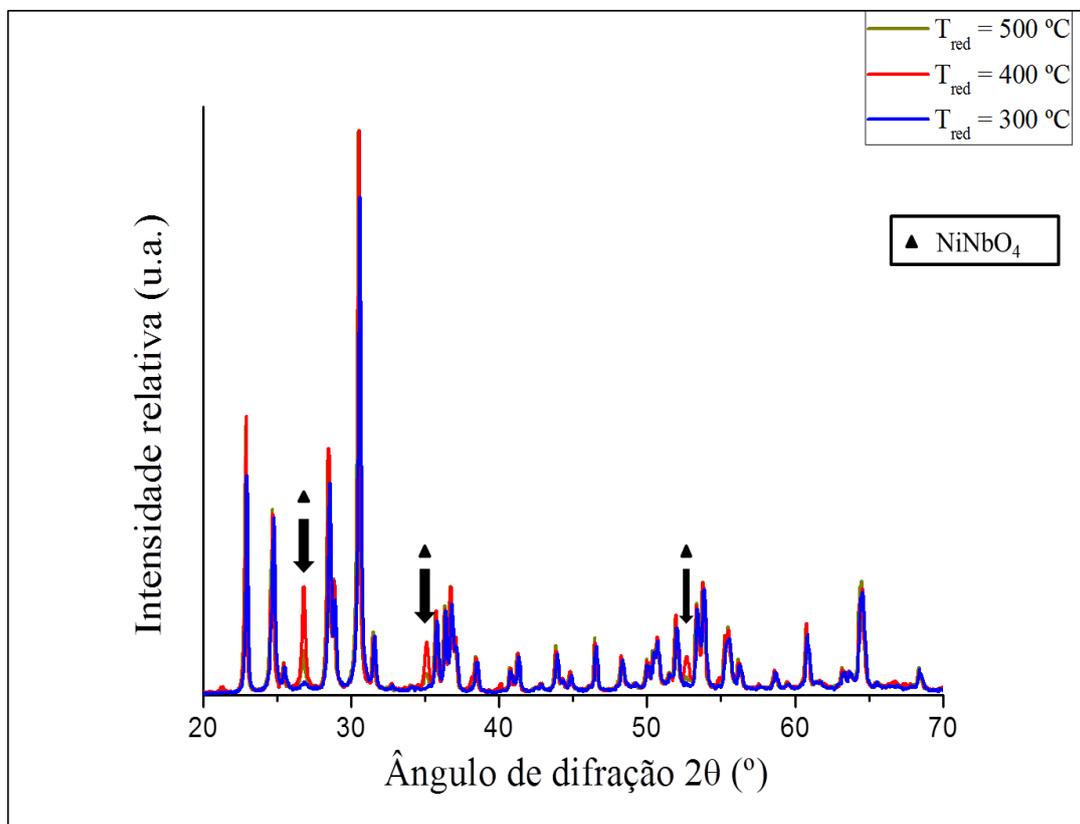


Figura 4.22. Difratogramas obtidos a 800 °C sob mistura CH₄/O₂/He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb₂O₅ pré-tratadas em H₂ a diferentes temperaturas.

Por fim, realizou-se a obtenção dos difratogramas das amostras a 850 °C, cujos resultados evidenciaram um predomínio de somente uma fase cristalina de níquel para todas as temperaturas de redução avaliadas (300, 400 ou 500 °C): NiNb₂O₆. Este comportamento se assemelha àquele observado para a temperatura de reação de 800 °C,

mas se diferencia na extensão do ambiente redutor provocado pelas diferentes temperaturas de reação, visto que a 850 °C se produz mais H₂ e CO devido às reações em fase gasosa do que a 800 °C. Este ambiente mais redutor é capaz de provocar uma maior extensão da etapa de redução das espécies Ni³⁺ (NiNbO₄) em Ni²⁺ (NiNb₂O₆), o que poderia explicar a quase ausência de picos relativos à fase NiNbO₄, mas sem descartar a hipótese desta fase existir como pequenos cristalitos, não detectáveis por DRX. A Figura 4.23 apresenta o perfil de difração de todas as temperaturas de redução avaliadas (300, 400 ou 500 °C) para a temperatura de reação de 850 °C.

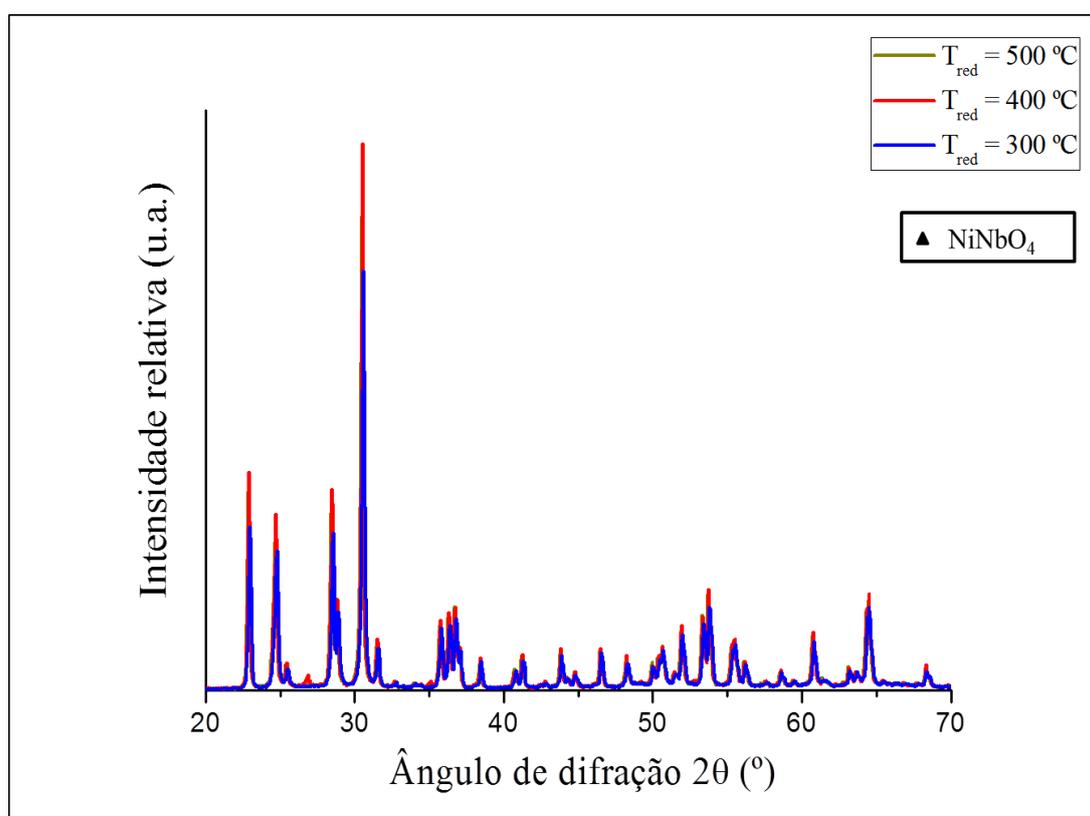


Figura 4.23. Difrátogramas obtidos a 850 °C sob mistura CH₄/O₂/He 2/1/37 para as amostras 10% Ni/Nb₂O₅ pré-tratadas em H₂ a diferentes temperaturas.

De fato, ainda não existem relatos de estudos da oxidação parcial do metano sobre catalisadores Ni/Nb₂O₅, de modo que a comparação dos presentes resultados de DRX *in situ* com trabalhos correlacionados da literatura se torna improvável. Entretanto, alguns trabalhos podem complementar o entendimento da influência da temperatura e do ambiente químico na formação de determinadas fases de níquel neste tipo de catalisador.

KHAMMAN *et al.* (2007) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades estruturais do catalisador NiO/Nb₂O₅ e demonstraram uma elevada dependência da estrutura cristalina com a temperatura de calcinação. Estes autores observaram que as amostras não calcinadas ou aquelas submetidas à calcinação em temperaturas inferiores a 600 °C apresentaram perfis de DRX semelhantes, contendo as fases NiO (JCPDS 73-1519) e Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873). A formação do NiNb₂O₆ foi verificada somente após calcinação a 600 °C, apresentando baixa cristalinidade, de modo que as fases NiO e Nb₂O₅ se mantiveram como espécies predominantes no perfil de DRX da amostra. O aumento da temperatura de calcinação conduziu a um aumento da intensidade dos picos da fase NiNb₂O₆, a qual se tornou predominante após calcinação a 700 °C.

Já a 750 °C, os autores reportaram uma completa eliminação dos picos correspondentes à fase Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873), concomitante ao surgimento de um pico em $2\theta = 47^\circ$, atribuído à fase Ni₄Nb₂O₉, obtida pela reação entre NiNb₂O₆ e NiO. Por fim, verificou-se somente a formação da fase NiNb₂O₆ em temperaturas de calcinação superiores a 900 °C, as quais apresentaram perfis de difração muito semelhantes.

4.3.3. Investigação de efeitos difusivos na reação de OPM

Os testes de verificação do regime cinético foram realizados com o intuito de identificar a existência de limitações difusionais externas em uma das temperaturas avaliadas nos testes isotérmicos (800 °C) para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 400 °C.

Os experimentos foram realizados mantendo-se a massa de catalisador constante ($W = 200$ mg) e medindo-se a conversão a partir da variação da vazão molar total (v_o) em três condições: 40 mL.min⁻¹, 50 mL.min⁻¹ e 100 mL.min⁻¹, as quais geraram os tempos de contato (W/F) de 0.005, 0.004 e 0.002 g.min.mL⁻¹, respectivamente.

Após a execução dos experimentos, foram obtidos os resultados de conversão de metano em função do tempo de contato (W/v_o), os quais estão apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.24.

Tabela 4.6. Resultados do estudo cinético da reação de OPM a 800 °C.

Vazão molar total – v_o – (mL.min ⁻¹)	Tempo de contato – W/v_o – (g.min.mL ⁻¹)	Conversão – X_A – (%)
40	0.005	10.2
50	0.004	8.4
100	0.002	4.2

Observou-se uma relação linear entre os valores de conversão de metano e tempo de contato (W/v_o), indicando uma proporcionalidade entre as variáveis relacionadas.

De fato, na ausência de limitações difusionais, o aumento no tempo de contato deve gerar um aumento proporcional na conversão de metano. Caso esta relação não seja proporcional ou inexistente, existem limitações de transferência externa de massa.

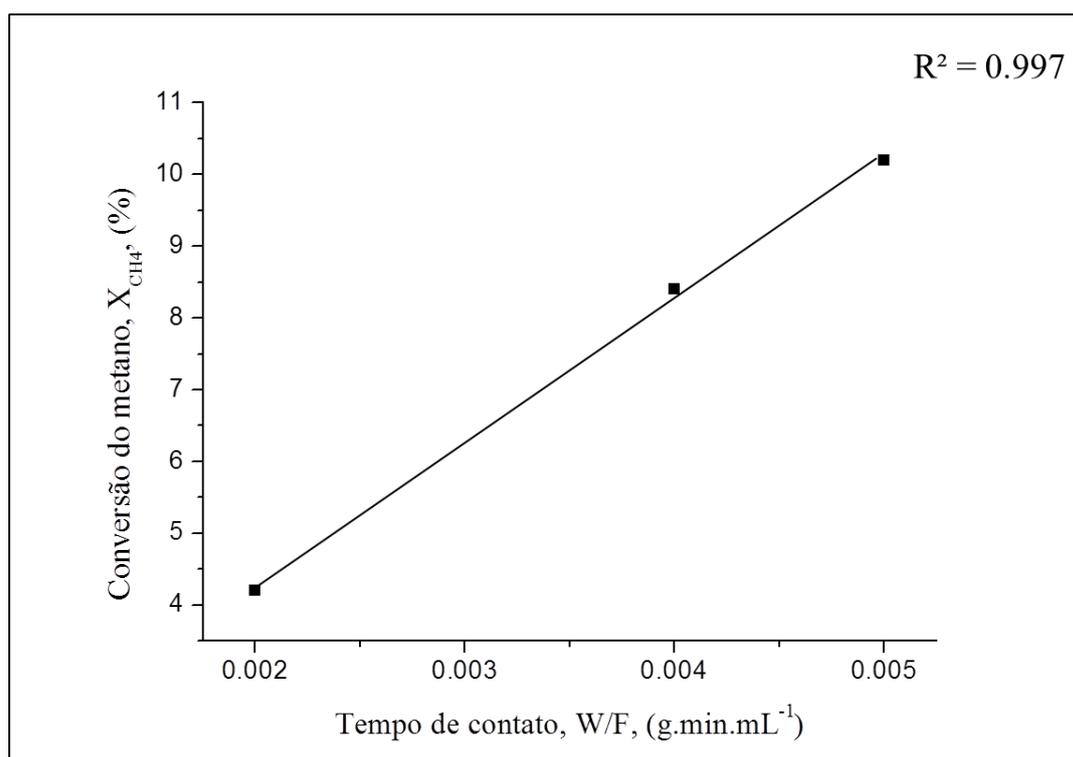


Figura 4.24. Verificação do regime cinético para diferentes tempos de contato (W/v_o).

Deste modo, o tempo de contato ($W/v_o = 0.004$ mg.min.mL⁻¹) utilizado nos testes isotérmicos e de estabilidade se encontra dentro da faixa de valores em que não existem limitações difusionais para este catalisador.

4.3.4. Testes isotérmicos

Os primeiros testes em condições isotérmicas para a reação de oxidação parcial do metano foram conduzidos na ausência de catalisador (testes em branco). Estes experimentos foram realizados com o intuito de identificar a contribuição do efeito térmico para os resultados dos testes em condições estequiométricas. Para isso, avaliaram-se as temperaturas de reação entre 650 e 850 °C com intervalos de 50 °C utilizando-se uma vazão molar total de 50 cm³/min de uma mistura contendo CH₄/O₂/N₂/Ar em uma razão 2/1/1/6, sendo que o N₂ foi utilizado como padrão interno para realizar os cálculos de composição de saída.

Os resultados mostraram que o metano e o oxigênio começaram a ser consumidos somente a partir de 800 °C, cujas conversões foram de 1,5% e 5,0%, respectivamente, obtendo-se CO₂, CO e H₂ como produtos. A identificação de CO₂ como produto é um forte indício da existência de reações de combustão do metano em fase gasosa (equação 4.5), a qual, devido à estequiometria desta reação (1 mol de CH₄ para 2 mols de O₂) e à razão de alimentação de CH₄/O₂ de 2/1, deveria apresentar consumo de oxigênio 4 vezes maior que do metano. Entretanto, a conversão de O₂ observada nestas condições atingiu apenas cerca de 3 vezes o consumo de metano, provavelmente devido à ocorrência de reações de oxidação parcial do metano, visto que foram identificados H₂ e CO como produtos (equação 2.4). Nesta reação, o consumo de oxigênio é menor (1 mol de oxigênio para cada mol de metano), o que explicaria a menor conversão de oxigênio (5,0%) do que a esperada (6,0% para a oxidação total).

Ao se elevar a temperatura de reação para 850 °C, estas conversões atingiram 4,7% e 18%, respectivamente. Nestas condições, a conversão de oxigênio é 3,8 vezes maior que a de metano, sugerindo que há uma predominância da reação de oxidação total do metano limitada pelo reagente oxigênio, tal como confirmado pela existência de uma maior quantidade de CO₂ formada (produto da oxidação total do metano) do que CO (produto da oxidação parcial do metano).

Após os testes em branco, realizaram-se diversos experimentos utilizando o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅, o qual foi previamente seco a 300 °C por 30 min e reduzido com uma mistura 10% H₂/He a 300, 400 ou 500 °C por 1 h. Após as etapas de pré-tratamento, fez-se passar pelo catalisador (W = 200 mg) uma mistura contendo CH₄/O₂/N₂/Ar em uma razão 2/1/1/6 e GHSV = 12120 h⁻¹.

Os resultados de conversão de metano e oxigênio em função da temperatura de reação estão apresentados na Figura 4.25.

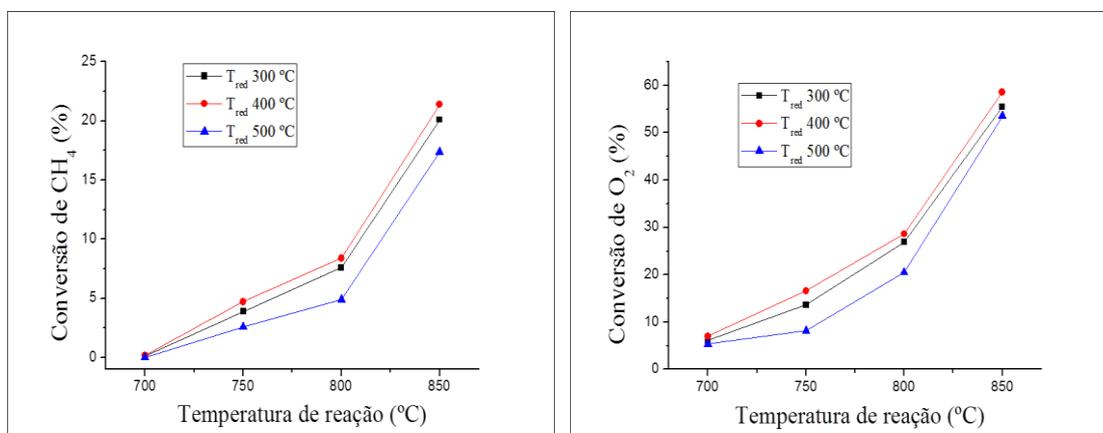


Figura 4.25. Resultados de (a) conversão de metano e (b) conversão de oxigênio para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ em função da temperatura de redução. Reação de OPM: CH₄/O₂ = 2/1, GHSV = 12120 h⁻¹, P = 1 atm, t = 6 h (em cada temperatura).

O melhor desempenho catalítico na reação de OPM foi observado para a amostra de catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzida em H₂ a 400 °C, cujos valores máximos de conversão de metano e oxigênio atingiram 21,4% e 58,6%, respectivamente. A ordem decrescente de atividade catalítica observada para todas as temperaturas de reação avaliadas foi a seguinte: T_{red} 400 °C > T_{red} 300 °C > T_{red} 500 °C.

O comportamento de cada amostra na reação de oxidação parcial do metano deve ser cuidadosamente analisado em função das espécies que compõem a superfície e a estrutura do catalisador em cada temperatura de reação. Neste sentido, utilizou-se a técnica de DRX *in situ* em condições reacionais visando correlacionar a atividade catalítica de cada material com os sítios ativos presentes em sua estrutura naquela determinada temperatura.

Como demonstrado na seção 4.3.2, os resultados de DRX *in situ* em condições reacionais não apontaram a existência da fase Ni⁰, mas apenas duas fases ativas de níquel: NiNbO₄, (a qual contém Ni³⁺) e NiNb₂O₆ (que contém Ni²⁺). Para todas as temperaturas de reação avaliadas, observou-se que os picos de NiNbO₄ eram mais intensos para a amostra reduzida a 400 °C. Por outro lado, a fase NiNb₂O₆ exibiu picos mais intensos para o catalisador reduzido a 300 °C.

O melhor desempenho catalítico apresentado pela amostra reduzida a 400 °C pode ser entendida em função das espécies superficiais que a compõe. Baseado na técnica de quimissorção de CO verificou-se que a redução a 400 °C provocou a formação e exposição de uma maior quantidade de partículas Ni^0 do que as reduções conduzidas a 300 e 500 °C. Estes resultados também foram confirmados pelas técnicas de DRS *in situ* e DRX das amostras reduzidas.

De fato, esta maior quantidade de partículas de Ni^0 expostas ao ambiente reacional pode ter provocado a formação de um número maior de sítios NiNbO_4 expostos na superfície do catalisador, a qual foi verificada por DRX *in situ* para todas as temperaturas de reação avaliadas. Assim, considerando que o catalisador exibiu apenas dois sítios ativos de níquel (NiNbO_4 e NiNb_2O_6) e que para todas as temperaturas de reação avaliadas o catalisador reduzido a 400 °C apresentou picos mais intensos desta fase quando comparado às outras temperaturas de redução (300 e 500 °C), sugere-se que os sítios ativos responsáveis pela maior atividade catalítica desta amostra oscilavam entre as espécies NiNbO_4 e Ni^0 , em que a primeira era ativa para reações de oxidação total e a segunda era ativa para as reações de reforma.

Contudo, ao se examinar os resultados de DRX *in situ* observou-se que para todas as temperaturas de redução, a amostra reduzida a 500 °C exibiu picos de NiNbO_4 mais intensos do que aquela reduzida a 300 °C, sugerindo que a redução a 500 °C deveria fornecer maior atividade catalítica para o catalisador 2% Ni/ Nb_2O_5 , o que não foi de fato observado. Além disso, a amostra reduzida a 500 °C também apresentou picos de NiNb_2O_6 (mas de menor intensidade do que observado para o catalisador reduzido a 300 °C), indicando que as espécies NiNb_2O_6 também podem atuar como sítios ativos para a oxidação do metano. No entanto, a atividade do catalisador reduzido a 500 °C é seriamente comprometida pelo efeito SMSI (*strong metal-support interaction*), que possivelmente provoca um recobrimento dos sítios metálicos de níquel por espécies reduzidas do suporte (NbO_x) durante o pré-tratamento de redução em H_2 ; em seguida, sob condições reacionais (estudadas por DRX *in situ*), tanto a camada de NbO_x quanto Ni^0 seriam oxidados. Este último interage fortemente com o suporte e forma as fases NiNbO_4 e NiNb_2O_6 , ambas identificadas por DRX *in situ*, devido à extensão dos cristalitos: por outro lado, a fina camada de NbO_x seria oxidada a Nb_2O_5 (e continuaria a bloquear os sítios ativos NiNbO_4 e NiNb_2O_6), não sendo detectada por difratometria de raios X, devido à pequena extensão dos cristalitos. Esta hipótese explica a drástica perda de sítios ativos expostos, e como consequência a menor

atividade catalítica do sistema 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 500 °C, como representado pela Figura 4.26, em que se observam as fases superficiais presentes na superfície do catalisador durante as etapas de redução (previamente à reação) e reação de oxidação parcial do metano.

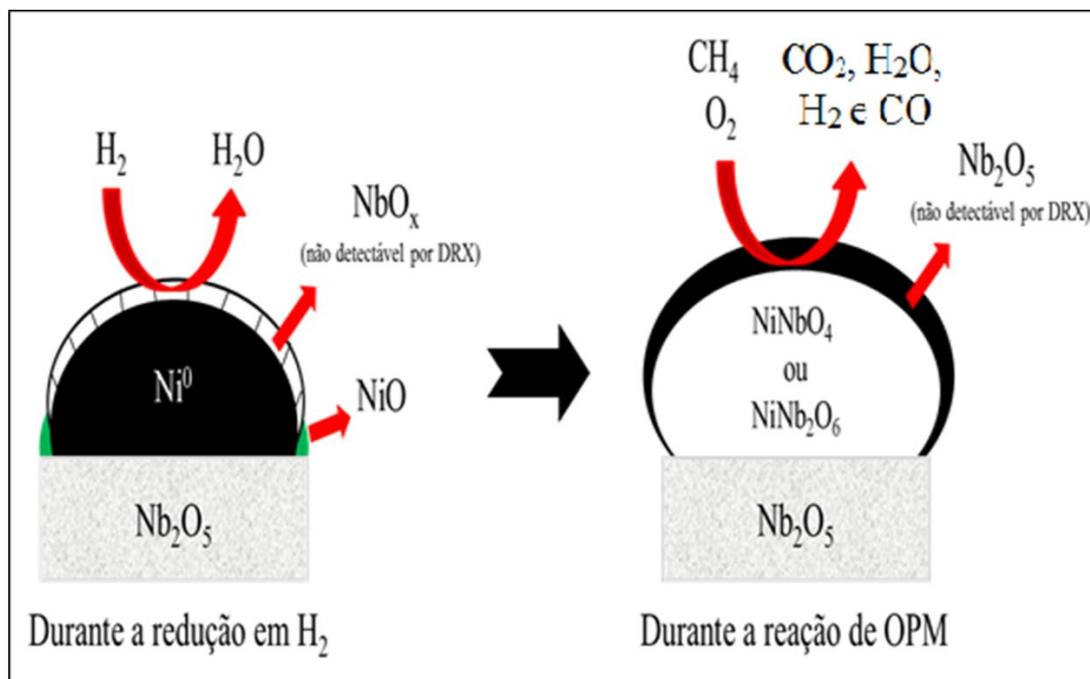


Figura 4.26. Representação esquemática das fases superficiais presentes no catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ durante a etapa de redução em H₂ e em condições reacionais de OPM.

Com relação aos produtos da reação de oxidação parcial do metano (em base seca), observaram-se H₂, CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ como principais produtos. Verificou-se também a formação de compostos C₃ (C₃H₆ e C₃H₈), mas em quantidades traços.

A Tabela 4.7 apresenta a conversão de metano, distribuição dos produtos da reação de oxidação parcial do metano e razão H₂/CO para o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 300 °C.

Tabela 4.7. Conversão de metano, distribuição dos produtos (base seca) e razão H₂/CO para o sistema 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de OPM (redução prévia em H₂ a 300 °C).

Temperatura (°C)	Conversão CH ₄ (%)	Distribuição dos produtos (%)					Razão H ₂ /CO
		H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
700	0	53	33	7	0	7	1,6
750	4	54	30	6	1	9	1,8
800	8	54	33	4	3	6	1,6
850	20	55	31	5	5	4	1,8

Reação de OPM: CH₄/O₂/N₂/Ar = 2/1/1/6, GHSV = 12120 h⁻¹, P = 1 atm, tempo de reação = 6 h.

A seletividade a cada composto é determinada pelas características dos sítios ativos e sua interação com os reagentes em cada temperatura de reação. A partir dos resultados de DRX *in situ* observou-se que a fase ativa de níquel não se apresentou como Ni⁰ ou NiO em condições reacionais, mas como uma fase ativa que interagiu fortemente com o suporte Nb₂O₅ e oscilava entre Ni⁰ e Ni²⁺ (ou Ni³⁺), conforme oxigênio era removido da superfície de níquel na forma CO₂ e CO, ou adsorvido a partir do O₂ presente na alimentação.

A formação de produtos C₂ foi observada já para a reação a 700 °C, obtendo-se somente C₂H₆ como produtos desta classe de compostos, o qual foi possivelmente formado devido à ocorrência de reações paralelas de acoplamento oxidativo do metano (LEGRACIE, 1999; ANDRADE, 2003). De fato, na reação de oxidação do metano a elevadas temperaturas (acima de 700 °C) podem ocorrer reações paralelas, como o acoplamento oxidativo do metano, em fase gasosa ou em fase heterogênea, embora experimentos adicionais tenham demonstrado que esta reação ocorre via reações heterogêneas, o que explicaria a ausência de produtos C₂ nos testes isotérmicos em branco mas sua presença nos testes utilizando o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅. A equação 4.10 apresenta a reação de acoplamento oxidativo do metano.



Com o aumento da temperatura de reação, verificou-se para o presente trabalho a formação de eteno (C₂H₄) concomitante a uma menor formação de etano (C₂H₆), possivelmente devido às reações de desidrogenação oxidativa ou não oxidativa do etano, conforme as equações 4.11 e 4.12, respectivamente (MUNIZ *et al.*, 2007).



Comparada ao catalisador reduzido a 300 °C, a amostra reduzida a 400 °C não apresentou grandes alterações na distribuição total dos produtos, observando-se somente um aumento na conversão de metano, como pode ser observado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Desempenho catalítico do sistema 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de OPM (redução prévia em H₂ a 400 °C).

Temperatura (°C)	Conversão CH ₄ (%)	Distribuição dos produtos (%)					Razão H ₂ /CO
		H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
700	0	50	38	8	0	4	1,3
750	5	55	34	6	1	4	1,6
800	9	51	37	3	3	6	1,3
850	21	57	30	5	5	3	1,9

Reação de OPM: CH₄/O₂/N₂/Ar = 2/1/1/6, GHSV = 12120 h⁻¹, P = 1 atm, tempo de reação = 6 h.

Entretanto, a redução do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ a 500 °C provocou um pequeno decréscimo da quantidade de H₂ e CO formados, concomitante a um aumento da quantidade de C₂H₄ e C₂H₆ gerados, indicando que as reações de acoplamento oxidativo do metano foram favorecidas em um leve detrimento das reações de reforma de metano. A Tabela 4.9 mostra o desempenho catalítico deste catalisador.

Tabela 4.9. Desempenho catalítico do sistema 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de OPM (redução prévia em H₂ a 500 °C).

Temperatura (°C)	Conversão CH ₄ (%)	Distribuição dos produtos (%)					Razão H ₂ /CO
		H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
700	0	48	31	12	0	9	1,6
750	3	49	34	6	0	11	1,4
800	6	50	33	4	6	7	1,5
850	18	56	27	5	7	5	2,0

Reação de OPM: CH₄/O₂/N₂/Ar = 2/1/1/6, GHSV = 12120 h⁻¹, P = 1 atm, tempo de reação = 6 h.

Contudo, ao se examinar a distribuição dos produtos contendo exclusivamente compostos de carbono (CO , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6), observaram-se algumas diferenças em relação à distribuição total (Tabelas 4.7 a 4.9), como exibido na Figura 4.27.

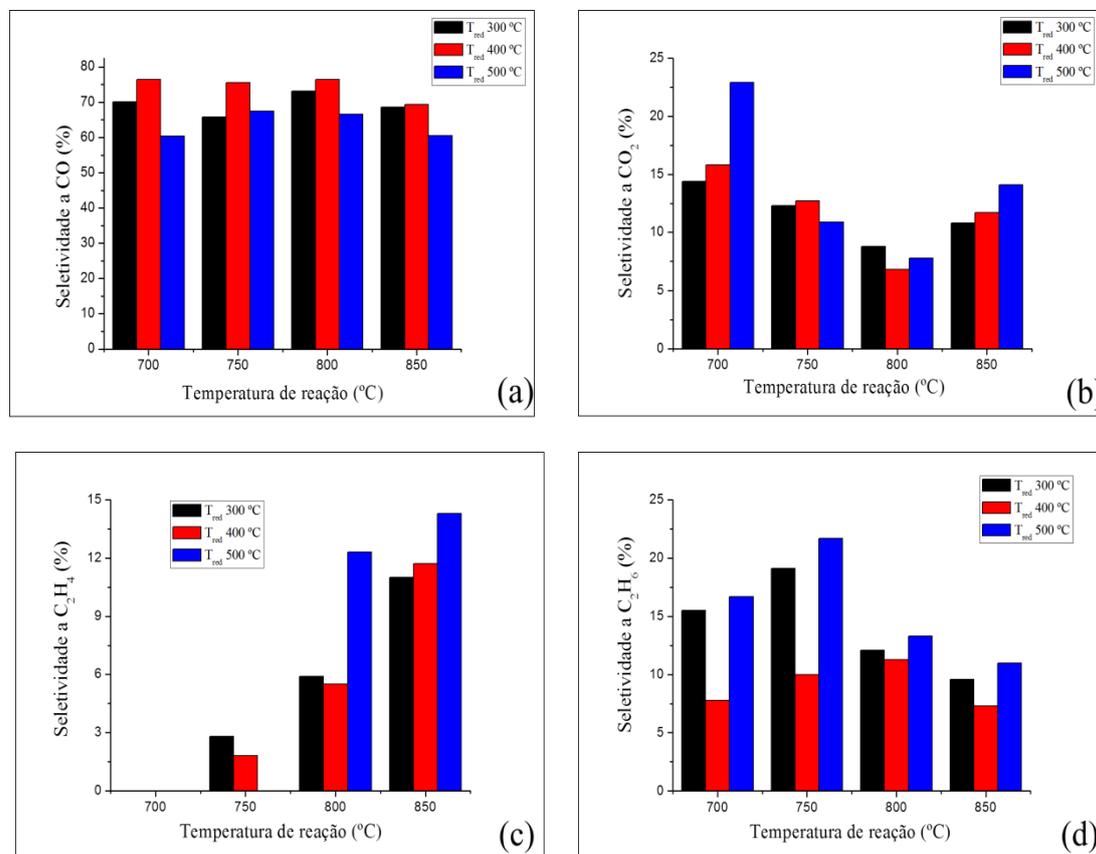


Figura 4.27. Distribuição dos produtos contendo carbono (a) CO , (b) CO_2 , (c) C_2H_4 e (d) C_2H_6 para o catalisador 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ reduzido em diferentes temperaturas. Reação de OPM: $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar} = 2/1/1/6$, $\text{GHSV} = 12120 \text{ h}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$, $t_{\text{reação}} = 6 \text{ h}$.

Os resultados mostraram que o catalisador é seletivo principalmente a CO (65-70%) independente das temperaturas de redução em H_2 (300, 400 e 500 °C), e das temperaturas de reação avaliadas isotermicamente (700, 750, 800 e 850 °C). Também observou-se que elevadas temperaturas favoreceram as reações de acoplamento oxidativo de espécies CH_x em direção à formação de eteno (Figura 4.27c). Tais reações são mais favorecidas sobre o catalisador reduzido a 500 °C, o que sugere que as partículas de níquel recobertas por espécies reduzidas do suporte são ativas, em condições reacionais de OPM, ao acoplamento de metano.

Ao se examinar a distribuição dos produtos da reação de OPM contendo somente compostos C_2 (C_2H_4 e C_2H_6), conforme Tabela 4.10, fica ainda mais evidente o

bom desempenho do catalisador reduzido a 500 °C na geração de eteno. Observou-se que as reações conduzidas a 700 e 750 °C sobre o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ apresentaram produção majoritária de C₂H₆ para todas as temperaturas de redução em H₂, mas o aumento da temperatura de reação para 800 °C favoreceu a formação de C₂H₄ em detrimento de C₂H₆, principalmente para a amostra reduzida a 500 °C, cujos valores de seletividade a eteno foram 50% maiores que das amostras reduzidas a 300 e 400 °C.

Tabela 4.10. Distribuição dos produtos C₂ para cada temperatura de reação.

Temperatura de reação (°C)	Distribuição dos produtos (%)					
	T _{red} 300 °C		T _{red} 400 °C		T _{red} 500 °C	
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
700	0	100	0	100	0	100
750	13	87	15	85	0	100
800	33	67	33	67	48	52
850	53	47	62	38	57	43

Reação de OPM: CH₄/O₂/N₂/Ar = 2/1/1/6, GHSV = 12120 h⁻¹, P = 1 atm, tempo de reação = 6 h.

O bom desempenho do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 500 °C na geração de eteno pode estar relacionado à elevada atividade das espécies Nb₂O₅-Ni presentes na superfície do catalisador em condições reacionais, provocadas pelo efeito SMSI previamente à reação de OPM. Como demonstrado na Figura 4.26, o efeito SMSI recobre os cristalitos de Ni⁰ presentes na superfície do catalisador com uma fina camada de espécies reduzidas do suporte (NbO_x), que em condições reacionais (elevadas temperaturas e ambiente contendo oxigênio) são oxidadas a Nb₂O₅. A consequência deste fenômeno é a obtenção de um tipo de sítio ativo para a produção de eteno diferente aos já existentes (NiNbO₄ e NiNb₂O₆), que é o sítio Nb₂O₅ em forte interação com as partículas recobertas de Ni³⁺ (ou Ni²⁺), que possivelmente foi o responsável pela maior seletividade a eteno para a amostra reduzida a 500 °C.

HERACLEOUS e LEMONIDOU (2006) observaram uma boa atividade catalítica de materiais a base de níquel e nióbia na produção de eteno, porém através de reações de desidrogenação oxidativa do etano (equação 4.11). Estes autores verificaram que esta reação ocorria com participação de ânions O²⁻ da rede do óxido misto Ni-Nb-O, os quais se encontravam distribuídos na superfície do catalisador de tal forma que não

se observava a formação de espécies intermediárias de oxigênio (não estequiométricas), ativas para a oxidação total do etano a CO_2 .

Desta forma, acredita-se que atividade do catalisador 2% Ni/ Nb_2O_5 reduzido a 500 °C na produção de eteno seja devido aos sítios $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+})$, de modo que a fina camada de Nb_2O_5 formada sobre os sítios de níquel, por possuir vacâncias em sua rede cristalina e por estar em contato íntimo com estes sítios, tem a capacidade de converter $\text{O}_{2(\text{g})}$ presente na alimentação em espécies O^{2-} , ativas para a conversão de etano em eteno, o que confirma o consumo de etano em detrimento da geração de eteno a 800 e 850 °C.

4.3.5. Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade foram realizados com o intuito de avaliar o desempenho do catalisador 2% Ni/ Nb_2O_5 na reação de OPM por longos tempos de reação (*time-on-steam*), bem como investigar a ocorrência de depósitos de carbono sobre as partículas de níquel e verificar a reprodutibilidade do desempenho dos catalisadores na reação.

Previamente à reação, o catalisador foi seco a 300 °C com He e reduzido a 400 °C com uma mistura 10% H_2/He . Em seguida, fez-se passar pelo catalisador uma mistura contendo $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ em uma razão 2/1/1/6 com uma GHSV = 12120 h^{-1} , deixando-se por 45 h de reação a 850 °C.

A amostra reduzida a 400 °C foi escolhida por apresentar o melhor desempenho catalítico na reação de OPM dentre as amostras avaliadas, e as condições reacionais foram selecionadas com base nas maiores conversões de metano e razão H_2/CO mais próximas a 2.

Os resultados de conversão de metano e razão H_2/CO estão apresentados na Figura 4.28.

Os valores obtidos de conversão de metano e razão H_2/CO foram em torno de 15% e 1,9, respectivamente. Estes valores se encontram em acordo com aqueles obtidos nos testes isotérmicos a 850 °C, como apresentados na Tabela 4.8.

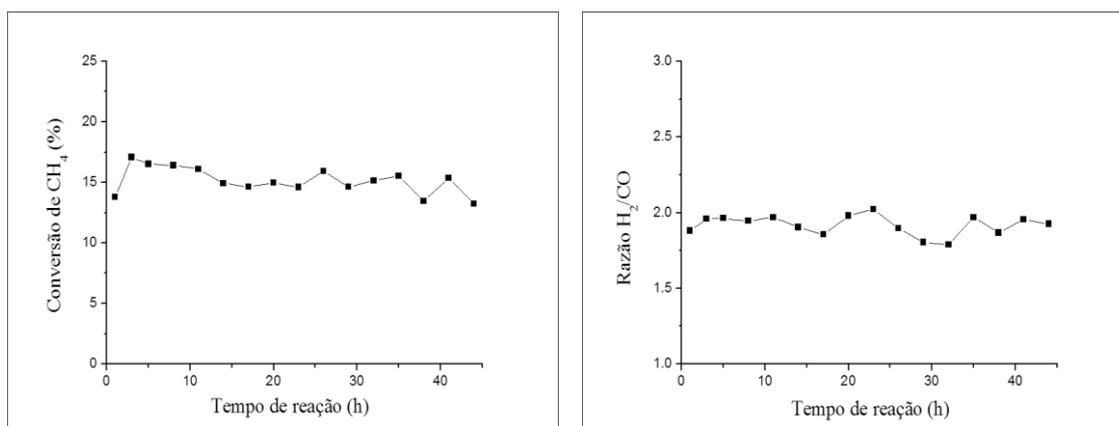


Figura 4.28. Teste de estabilidade do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 400 °C na reação de OPM a 850 °C por 45 h.

Os resultados demonstraram valores de conversão de CH₄ e razão H₂/CO praticamente constantes, revelando que o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ é estável na oxidação parcial do metano por pelo menos 45 horas.

Já a relativa baixa atividade catalítica não pode ser atribuída aos processos de desativação, mas sim ao baixo teor de níquel (2%), que acarretou em uma menor quantidade de sítios ativos, quando comparada com catalisadores de níquel contendo maiores teores metálicos (10 - 30%).

4.3.5.1. Análise de deposição de carbono por espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi utilizada como técnica de investigação da formação de depósitos de carbono na superfície das partículas de níquel após o teste de estabilidade. As análises foram realizadas em diferentes locais da amostra, visando avaliar a homogeneidade da amostra.

A Figura 4.29 apresenta o espectro RAMAN do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ após os testes de estabilidade a 850 °C na reação de OPM.

Não foram observadas bandas relativas às espécies carbonáceas, as quais são identificadas em 1590 cm⁻¹ para materiais gráfiticos e em torno de 1350 cm⁻¹ para materiais do tipo grafite policristalino (ESPINAT *et al.*, 1985; OZDEMIR *et al.*, 2013).

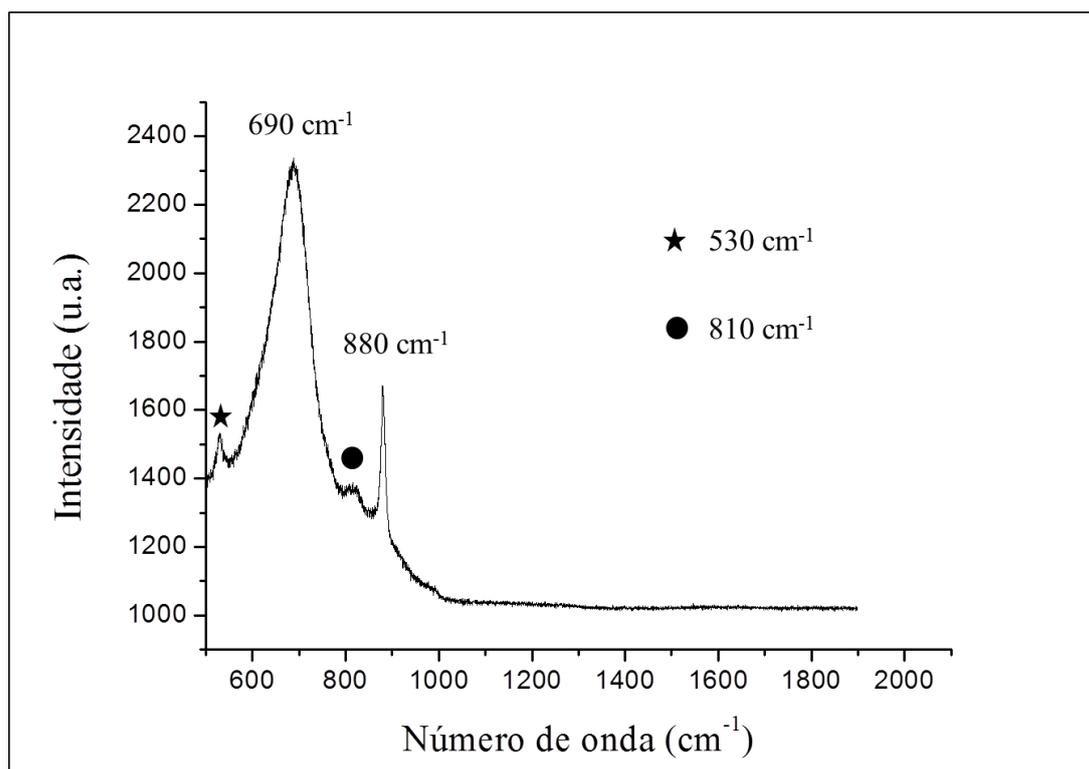


Figura 4.29. Espectro RAMAN do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ utilizado nos testes de estabilidade a 850 °C por 45 h.

Por outro lado, verificou-se a presença de bandas relativas aos estiramentos Nb=O de espécies NbO₆ ou NbO₄ em diferentes geometrias estruturais do Nb₂O₅. De fato, os compostos do tipo Nb₂O₅ geralmente possuem uma estrutura contendo espécies NbO₆ em coordenação octaédrica, com diferentes extensões de distorção devido ao compartilhamento distinto de vértices ou arestas do poliedro NbO₆ em cada tipo de estrutura (JEHNG e WACHS, 1991).

As bandas observadas a 530 e 690 cm⁻¹ são atribuídas às espécies NbO₆ em coordenação octaédrica levemente distorcida, as quais correspondem à estrutura ortorrômbica da fase T-Nb₂O₅, identificada também por DRX *in situ* (ver Figura 4.19). Já a banda a 810 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação Nb=O em tetraedros NbO₄, os quais são relativos às espécies NiNbO₄ em coordenação tetraédrica. Por fim, a banda centrada em 890 cm⁻¹ se encontra em uma faixa de número de onda (850 - 1000 cm⁻¹) em que são observados tanto os estiramentos da ligação Nb=O em octaedros de NbO₆ altamente distorcidos quanto os estiramentos da ligação Ni-O-Nb, os quais podem ser atribuídos à estrutura ortorrômbica da fase NiNb₂O₆ (JEHNG e WACHS, 1991; HERACLEOUS e LEMONIDOU, 2006; PEREZ *et al.*, 2011).

Desta forma, o catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ apresentou elevada resistência e estabilidade à deposição de coque após 45 h de reação, o que é um excelente resultado, visto que catalisadores de níquel geralmente apresentam formação de coque (CLARIDGE *et al.*, 1993). Acredita-se que a estabilidade observada para o sistema 2% Ni/Nb₂O₅ se deve à combinação de dois fatores: à carga reacional diluída, que impede a decomposição acelerada do metano e à forte interação Ni-Nb, que pode ter provocado um enfraquecimento da ligação C-C sobre as espécies de níquel, impedindo a formação de coque.

Outra importante observação foi a resistência do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ ao ambiente altamente dinâmico verificado em condições racionais, visto que além do catalisador apresentar características redox (Ni³⁺/Ni²⁺), que pode ocasionar a desativação do sistema catalítico ao passar pelo ciclo de oxidação, os sítios ativos são expostos ao ambiente oxidante (O₂) e redutor (CH₄ e H₂) ao mesmo tempo a elevadas temperaturas, o que poderia ocasionar fenômenos de sinterização das espécies de níquel.

5. Conclusões

No presente trabalho investigou-se a ocorrência do efeito SMSI (*strong metal-support interaction*) no catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ através de técnicas de caracterização *in situ* após a redução deste material em H₂ a 300, 400 e 500 °C. Também se avaliou a influência deste efeito sobre as propriedades químicas, estruturais, superficiais e catalíticas deste catalisador.

O catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ calcinado a 500 °C apresentou estrutura amorfa e partículas de Nb₂O₅ com morfologia esférica. As análises de TPR-H₂ mostraram que não houve formação de fases mistas, de modo que as fases presentes eram unicamente NiO e Nb₂O₅, as quais se encontravam coordenadas octaédricamente.

A redução do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ em H₂ a 300 °C provocou a formação de cristalitos de Ni⁰ além da manutenção de espécies Ni²⁺ em coordenação octaédrica com a nióbia. Ao se elevar a temperatura de redução para 400 °C observou-se um aumento da quantidade de CO quimissorvido, indicando a formação de uma quantidade maior de espécies Ni⁰. Para ambas as temperaturas de redução, o suporte Nb₂O₅ manteve sua estrutura amorfa e as partículas de Ni⁰ obtiveram diâmetros médios estimados em valores abaixo de 5 nm.

Por outro lado, a redução do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ em H₂ a 500 °C provocou a cristalização da nióbia e a ocorrência do efeito SMSI, que foi identificado por técnicas de caracterização *in situ* (quimissorção de CO, DRX e DRS UV-vis). A partir da técnica de DRX da amostra reduzida a 500 °C se observou a presença de espécies Ni⁰, porém, os resultados de quimissorção de CO apontaram valores nulos de quimissorção, sugerindo a ausência de espécies metálicas Ni⁰ na superfície do suporte. Este comportamento foi entendido como um forte indício do fenômeno geométrico do efeito SMSI, que pode ter provocado o recobrimento (por espécies reduzidas do suporte, NbO_x) dos cristalitos de Ni⁰, identificados por DRX, impedindo o acesso das moléculas de CO aos sítios Ni⁰, o que explicaria a ausência de quimissorção de CO. O efeito SMSI também foi identificado no catalisador reduzido em H₂ a 500 °C através da técnica de DRS UV-vis *in situ*. No espectro de DRS desta amostra foi observada a formação de um background de elevada intensidade, típico de sistemas em que ocorrem processos de transferência de carga, tais como os observados para o fenômeno eletrônico do efeito

SMSI, em que há uma transferência de elétrons das espécies NbO_x para Ni^0 . De fato, não foram observadas bandas de transferência de carga $\text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{Ni}^0$ e a única banda de reflectância observada para a amostra reduzida a 500 °C foi a 420 nm, que está na faixa de transferência de carga metal \rightarrow metal, a qual foi atribuída à transferência de elétrons entre as espécies $\text{Nb}^{\delta+} \rightarrow \text{Ni}^0$.

A aplicação do catalisador 2% Ni/Nb₂O₅ na reação de oxidação parcial do metano forneceu importantes características sobre os sítios ativos deste material em condições reacionais e sua influência sobre a distribuição dos produtos de reação. Os resultados de TPSR evidenciaram a formação de CO, CO₂, H₂ e H₂O como principais produtos da reação de OPM, dos quais CO₂ e H₂O eram primeiramente formados (em torno de 600 °C) através de reações de oxidação total; e H₂ e CO posteriormente formados a partir de 800 °C através de reações de reforma seca e a vapor do metano. A técnica de TPSR também propiciou a observação do efeito SMSI para o catalisador reduzido em H₂ a 500 °C, cujo consumo de metano para ativação do NiO em baixas temperaturas não foi verificado, em oposição às amostras reduzidas a 300 e 400 °C, que exibiram consumo de CH₄ em baixas temperaturas, indicando a ausência de partículas de níquel na superfície do catalisador, o que vai ao encontro do modelo geométrico do efeito SMSI.

Baseado nos resultados de TPSR e DRX obtidos em condições reacionais se observou que a fase ativa de níquel não se apresentou como Ni^0 ou NiO, como observado através das caracterizações *in situ* (quimissorção de CO, DRX e DRS UV-vis), mas como uma fase ativa que interagiu fortemente com o suporte Nb₂O₅ e oscilava entre Ni^0 e Ni^{2+} (ou Ni^{3+}), conforme oxigênio era removido da superfície de níquel ou adsorvido a partir do O₂ presente na alimentação.

Os sítios ativos identificados por DRX *in situ* em condições reacionais de OPM para as amostras reduzidas previamente em H₂ a 300 e 400 °C foram as fases NiNbO₄ (tetraédrica) e NiNb₂O₆ (octaédrica), as quais produziram H₂ e CO (80-90%), e H₂O, CO₂ e produtos C₂ (C₂H₄ e C₂H₆) em menor quantidade. Destas fases, o composto NiNbO₄ (Ni^{3+}) apresentou maior intensidade a temperaturas mais baixas (700 e 750 °C) e o NiNb₂O₆ (Ni^{2+}) a temperaturas mais elevadas (800 e 850 °C), devido à redução das espécies Ni^{3+} a Ni^{2+} pelo H₂ formado como produto a elevadas temperaturas.

Por outro lado, a redução em H₂ a 500 °C previamente à reação de OPM possibilitou a ocorrência do efeito SMSI, em que cristalitos de Ni^{2+} (ou Ni^{3+}) foram

recobertos por uma fina camada de espécies NbO_x . Estas espécies foram reoxidadas a Nb_2O_5 em condições reacionais, gerando um novo tipo de sítio, formado por espécies superficiais de Nb_2O_5 em forte interação com os cristalitos de níquel: $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+})$. Este sítio apresentou maior seletividade à formação de produtos C_2 (principalmente a C_2H_4) do que observado nas amostras reduzidas a 300 e 400 °C, possivelmente devido à formação de espécies O^{2-} nas vacâncias do Nb_2O_5 e que são ativas à formação de eteno.

O catalisador 2% $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ se mostrou altamente resistente e estável aos processos de desativação por deposição de coque (como observado por espectroscopia RAMAN), de modo que a conversão de metano permaneceu constante após 45 h de reação.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Avaliar a influência do teor de níquel na atividade e seletividade aos produtos da reação de oxidação parcial do metano, utilizando o catalisador Ni/Nb₂O₅ contendo 2, 5, 10 e 20% de níquel. Posteriormente, investigar a formação de coque sobre a fase ativa nestes materiais através de caracterizações como MEV, TGA e TPO.

Investigar o efeito SMSI através de outras técnicas de caracterização *in situ*, como microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), visando obter a composição química superficial do catalisador Ni/Nb₂O₅ na presença e na ausência deste efeito.

Avaliar o desempenho catalítico do sistema Ni/Nb₂O₅ na reação de acoplamento oxidativo do metano para produção de eteno, devido à atividade deste catalisador para formação de C₂ constatada no presente trabalho.

Realizar estudos similares da oxidação parcial do metano em catalisadores de ródio (Rh/Nb₂O₅) paládio (Pd/Nb₂O₅) e comparar os resultados de atividade, seletividade e estabilidade aos do sistema Ni/Nb₂O₅.

7. Referências bibliográficas

ALEGRE, V. V., SILVA, M. A. P. e SCHMAL, M., “Catalytic combustion of methane over palladium alumina modified by niobia”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 7, pp. 314-322, 2006.

ANDERSON, J. B. F., BURCH, R. e CAIRNS, J. A., “The reversibility of the strong metal-support interaction under reaction conditions”, *Applied Catalysis*, v. 21, pp. 179-185, 1986.

ANDRADE, G. M. S., *Oxidação parcial de metano a compostos oxigenados (HCHO e CH₃OH) sobre catalisadores óxidos MoO_x/MgO-SiO₂ e VO_x/MgO-SiO₂*, 173p, Tese (Doutorado) - UNICAMP - Campinas, 2003.

ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M., “Ligand And Geometric Effects On Pt/Nb₂O₅ and Pt-Nb₂O₅ Catalysts”, *Journal of catalysis*, v. 171, n.2, pp. 134-143, 1997.

ASHCROFT, A. T., CHEETHAM, A. K., GREEN, M. L. H., *et al.*, “Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide”, *Nature*, v. 352, pp. 225-226, 1991.

AZEVEDO, L. M. S., *Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico*, 95 p, Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

BARANOVA, E. A., FÓTI, G. e COMNINELLIS, C., “Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO₂”, *Electrochemical Communication*, v. 6, pp. 170-175, 2004.

BARTHOLOMEW, C. H. e PANNELL, R. B., “The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption on Alumina- and Silica-Supported Nickel”, *Journal of catalysis*, v. 65, pp. 390-401, 1980.

BERNAL, S., BOTANA, F. J., CALVINO, J. J., *et al.*, “High-resolution electron microscopy investigation of metal-support interactions in Rh/TiO₂”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 92, pp. 2799-2809, 1996.

BERNAL, S., CALVINO, J. J., CAUQUI, M. A. *et al.*, “Some contributions of electron microscopy to the characterization of the strong metal–support interaction effect”, *Catalysis Today*, v. 77, pp. 385-406, 2003.

BLACKMOND, G. D. e KO, E. I., “Carbon monoxide adsorption as a chemical probe of supported nickel catalysts: the role of carbonyl formation and support effects”, *Journal of catalysis*, v. 94, pp. 343-352, 1985.

BRADSHAW, A. M. e PRITCHARD, J., “Infrared spectra of carbon monoxide chemisorbed on metal films: a comparative study of copper, silver, gold, iron, cobalt and nickel”, *Proceedings of Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 316, pp. 169-183, 1970.

CAGNOLI, M.V., ALVAREZ, A.M., GALLEGOS, N.G. *et al.*, “Mossbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 326, pp. 113–119, 2007.

CHARY, K. V. R., LAKSHMI, K. S., RAO, P. V. R. *et al.*, “Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 223, pp. 353-361, 2004.

CHEN, X., JIN, J., SHA, G. *et al.*, “Silicon–nickel intermetallic compounds supported on silica as a highly efficient catalyst for CO methanation”, *Catalysis Science & Technology*, v. 4, pp. 53-61, 2014.

CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., TSANG, S. C. *et al.*, “A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Catalysis Letters*, v. 22, pp. 299-305, 1993.

DAVYDOV, A. A., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Nova York, 1^a Ed., Wiley, 1990.

DIETZ III, A. G., “Response Factors for Gas Chromatography Analysis”, *Journal of Gas Chromatography*, pp. 68-71, 1967.

DISSANAYAKE, D., ROSYNEK, M. P., KHARAS, K. C. C. *et al.*, “Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst”, *Journal of catalysis*, v. 132, pp. 117-127, 1991.

ENGER, B. C., LODENG, R. e HOMEN, A., “A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 346, pp. 1-27, 2008.

ESPINAT, D., DEXPERT, H., FREUND, E. *et al.*, “Characterization of the coke formed on reforming catalysts by laser Raman spectroscopy”. *Applied Catalysis*, v. 16, pp. 343-354, 1985.

FARIAS, W. L. S., DIEGUEZ, L. C. e SCHMAL, M., “Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, p. 77-85, 2008.

FANG, S., WHITE, J. M., CAMPIONE, T. J. *et al.*, “CO hydrogenation and adsorption studies on supported-nickel SMSI Catalysts”, *Journal of catalysis*, v. 96, pp. 491-498, 1985.

FARO, A. C., GRANGE, P. e SANTOS A. C., “Niobia-supported nickel–molybdenum catalysts: Characterization of the oxide form”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, pp. 3997-4007, 2002.

FLEISCH, T. H., BELL, A. T., REGALBUTO, J. R. *et al.*, “X-ray photo-emission studies of strong metal-support interaction (SMSI): Metal decoration and electronic effects”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 38, pp. 791–802, 1988.

FURTADO, A. C., *Estudo do catalisador (10%Ni-1%Cu) suportado na oxidação parcial indireta do etanol*, 92p, Dissertação (Mestrado) - UFU, Uberlândia, 2004.

GUARIDO, C. E. M., *Catalisadores para geração de hidrogênio a partir do etanol*, 191p, Tese (Doutorado) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

GUARINO, A. C. P. F., *Decomposição do metano em catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅*, 70p, Dissertação (Mestrado) - UFF, Niterói, 2005.

GUERRERO, S., MILLER, J. T., KROPFC, A. J., *et al.*, “In situ EXAFS and FTIR studies of the promotion behavior of Pt–Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts during the preferential oxidation of CO”, *Journal of Catalysis*, v. 262, pp. 102–110, 2009.

HADJIIVANOV, K., MIHAYLOV, M., ABADJIEVA, N. *et al.*, “Characterization of Ni/TiO₂ catalysts prepared by successive adsorption–reduction of Ni²⁺ ions”, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 94, pp. 3711-3716, 1998.

HADJIIVANOV, K., KNOLZINGER, H. e MIHAYLOV, M., “FTIR Study of CO Adsorption on Ni-ZSM-5”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 10, pp. 2618-2624, 2002.

HALLER, G. L. e RESASCO, D. E., “Metal-support interaction: Group VIII metals and reducible oxides”, *Advances in Catalysis*, v. 36, 173-235, 1989.

HELALI, Z., MARKOVITS, A., MINOT, C. *et al.*, “First Row Transition Metal Atoms Adsorption on Rutile TiO₂(110) Surface”, *Structural Chemistry*, v. 23, pp. 1309-1321, 2012.

HELALI, Z., MARKOVITS, A., MINOT, C. *et al.*, “Support effect on H adsorption on a metal atom”, *Chemical Physics Letters*, v. 565, pp. 45-51, 2013.

HERACLEOUS, E. e LEMONIDOU, A. A., “Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation.

Part I: Characterization and catalytic performance”, *Journal of Catalysis*, v. 237, n. 1, pp. 162-174, 2006.

HIGASHIO Y. e NAKAYAMA, T., “One-step synthesis of methyl isobutyl ketone catalyzed by palladium supported on niobic acid”, *Catalysis today*, v. 28, pp. 127-131, 1996.

HU, Z., NAKAMURA H., KUNIMORI, K. *et al.*, “Structural Transformation in Nb₂O₅-promoted Rh catalysts during calcination and reduction treatments”, *Journal of catalysis*, v. 119, pp. 33-46, 1989.

IKEYA, T. e SENNA, M., “Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 105, pp. 243-250, 1988.

JASIK, A., WOJCIESZAK, R., MONTEVERDI, S. *et al.*, “Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 242, pp. 81-90, 2005.

JHENG J. e WACHS I. E., “Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides”, *Chemical Materials*, v. 3, pp. 100-107, 1991.

JHENG, J., TUREK, A. M. e WACHS, I. E., “Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 83, pp. 179-200, 1992.

JIN, R., CHEN, Y., LI, W. *et al.*, “Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst”. *Applied Catalysis A: General*, n. 201, pp. 71-80, 2000.

KHAMMAN, O., YIMNIRUN, R. e ANANTA, S., “Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of nickel niobate powders synthesized by solid-state reaction”, *Materials Letters*, v. 61, pp. 639-643, 2007.

KO, E. I., HUPP, J. M., ROGAN, F. H. *et al.*, "Preparation, reduction and chemisorption behavior of niobia-supported nickel catalysts, *Journal of catalysis*, v. 84, pp. 85-94, 1983.

KO, E. I. e WEISSMAN, J. G., "Structures of niobium oxide and their implications on chemical behavior", *Catalysis Today*, v. 8, pp. 27-36, 1990.

KUNIMORI, K., OYANAGI, H. e SHINDO, H., "Nickel-niobia interaction induced by the reduction of NiNb_2O_6 supported on SiO_2 ", *Catalysis Letters*, v. 21, pp. 283-290, 1993.

LEGLISE, J., JANIN, A., LAVALLEY, J. C., "Nickel and Molybdenum sulfides loaded into zeolites: Activity for catalytic hydrogenation", *Journal of catalysis*, v. 114, pp. 388-397, 1988.

LEGRACIE, F. B., *Acomplimento Oxidativo de Metano sobre catalisadores Li-Mn/MgO-SiO₂*, 88p, Dissertação (Mestrado) - UNICAMP - Campinas, 1999.

LEPETIT, C. e CHE, M., "Discussion on the Coordination of Ni^{2+} Ions to Lattice Oxygens in Calcined Faujasite-Type Zeolites Followed by Diffuse Reflectance Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, pp. 3137-3143, 1996.

LEVER, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a Ed, Amsterdam, Elsevier, 1984.

LEWANDOWSKA, A., MONTEVERDI, S., BETTAHAR, M. *et al.*, "MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel-physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 188, n. 1, pp. 85-95, 2002.

LI, J., LU, G., LI, K. *et al.*, "Active Nb_2O_5 -supported nickel and nickel-copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 221, pp. 105-112, 2004.

LI, F., YI, X. e FANG, W., “Effect of organic nickel precursor on the reduction performance and hydrogenation activity of Ni/Al₂O₃ catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 130, pp. 335-340, 2009.

LIANDER, H., “The utilization of natural gas for the ammonia process”, *Transactions of the Faraday Society*, v. 25, pp. 462-472, 1929.

LIMA, T. M. e NEVES, C. A. R., *Relatório Técnico: Sumário Mineral 2012*, v. 32, DNPM, Brasília, 2012.

LIU, Z. e CHEN, Y., “Spectroscopic studies on tetragonal ZrO₂-supported MoO₃ and NiO–MoO₃ systems”, *Journal of catalysis*, v. 177, pp. 314-324, 1998.

LIU, J. XUE, D. e LI, K., “Single-crystalline nanoporous Nb₂O₅ nanotubes”, *Nanoscale Research Letters*, v. 6, pp. 138-145, 2011.

MAGALHAES, R. N. S. H., TONIOLO, F. S., DA SILVA, V. T., *et al.*, “Selective CO oxidation reaction (SELOX) over cerium-doped LaCoO₃ perovskite catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 388, p. 216-224, 2010.

MATTOS, A. R. J. M., PROBST, S. H., AFONSO, J. C. *et al.*, “Hydrogenation of 2-Ethyl-hexen-2-al on Ni/Al₂O₃ Catalysts”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 5, pp. 760-766, 2004.

MENDES, F. M. T., PEREZ, C. A. C., NORONHA, F. B. *et al.*, “Fischer-Tropsch synthesis on anchored Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts: the nature of the surface and the effect on chain growth”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, pp. 9155-9163, 2006.

MENDES, F. M. T., UHL, A., STARR, D. E. *et al.*, “Strong metal support interaction on Co/niobia model catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 111, n. 1, pp. 35-41, 2006.

MICHALKIEWICZ, B., SRENSCEK-NAZZAL, J., TABERO, P., *et al.*, “Selective methane oxidation to formaldehyde using polymorphic T-, M-, and H-forms of niobium (V) oxide as catalysts”, *Chemical Papers*, v. 62, n. 1, pp. 106-113, 2008.

MUNERA, J. F., IRUSTA, S., CORNAGLIA, L. M. *et al.*, “Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid”, *Journal of Catalysis*, v. 245, n. 1, pp. 25-34, 2007.

MUNIZ, F. C., *Acoplamento oxidativo do metano*, 100p, Dissertação (Mestrado) - COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro, 2007.

NAVARRO, R. M., PENA, M. A., FIERRO, J. L. G. *et al.*, “Hydrogen Production reactions from carbon feedstocks: Fossil Fuels and Biomass”, *Chemical Reviews*, v. 107, pp. 3952-3991, 2007.

NAKAGAWA, K., ANZAI, K., MATSUI, N., *et al.*, “Effect of support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts”, *Catalysis letters*, v. 51, pp. 163-167, 1998.

NORONHA, F. B., ARANDA, D. A. G., ORDINE, A. P., *et al.*, “The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation”, *Catalysis Today*, v. 57, pp. 275–282, 2000.

NORONHA, F. B., DURÃO, M. C., BATISTA, M. S., *et al.*, “The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction”, *Catalysis Today*, v. 85, p. 13-21, 2003.

NORONHA, F. B., PEREZ, C. A. C., SCHMAL, M. *et al.*, “Determination of cobalt species in niobia supported catalysts”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 1, pp. 2861-2867, 1999.

NOWAK, I. e ZIOLEK, M., “Niobium compounds: Preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis”, *Chemical Review*, v. 99, pp. 3603-3624, 1999.

O'SHEA, V. A. P., GALVÁN, C. A., PRATS, A. E. P. *et al.*, “Direct evidence of the SMSI decoration effect: the case of Co/TiO₂ catalyst”, *Chemical Communication*, v. 47, pp. 7131-7133, 2011.

OZDEMIR, H., OKSUZOMER, M. A. F. e GURKAYNAK, M. A., “Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition”, *International journal of hydrogen energy*, v. 35, pp. 12147-12160, 2010.

PASSOS, F. B., ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M., “The state of Tin on Pt-Sn/Nb₂O₅ catalysts”, *Catalysis Today*, v. 57, pp. 283-289, 2000.

PAULIS, M., MARTÍN, M., SORIA, B. D. *et al.*, “Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone”, *Applied Catalysis A: General*, v. 180, pp. 411-420, 1999.

PEREIRA, E. B., PEREIRA, M. M., LAM, Y. L. *et al.*, “Synthesis and characterization of niobium oxide layers on silica and the interaction with nickel”, *Applied Catalysis A: General*, v. 197, pp. 99-106, 2000.

PÉREZ, M. O. G., ROJAS, E., ALEJANDRE, A. G. *et al.*, “*In situ* Raman studies during sulfidation, and operando Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, pp. 9260-9267, 2011.

PRETTRE, M., EICHNER C. e PERRIN, M., “The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen”, *Transactions of Faraday Society*, v. 42, pp. 335-339, 1946.

PRIMEM, T., DALMON, J. A. e MARTIN, G. A., “Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO₂ catalysts in the 195-373 K range studied by Infrared spectroscopy and magnetic methods”, *Journal of catalysis*, v. 46, pp. 23-36, 1977.

QUELHAS, K. A. S., *Estudo da corrosão do Nióbio em meio metanólico*, 2007, 90p, Tese (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

REQUIES, J., CABRERO, M. A., BARRIO, V.L. *et al.*, “Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 289, pp. 214-223, 2005.

RESASCO, D. E. e HALLER, G. L., “Dispersion effects on alkane hydrogenolysis over rhodio supported on titanium oxide”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 11, pp. 105-112, 1982.

RESASCO, D.E. e HALLER, G.L., “A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO₂”, *Journal of catalysis*, v. 82, pp. 279-288, 1983.

REZNICHENKO, L. A., AKHNAZAROVA, V. V., SHILKINA, L. A. *et al.*, “Invar effect in *n*-Nb₂O₅, α_{ht} -Nb₂O₅, and *L*-Nb₂O₅”, *Crystallography Reports*, v. 54, n. 3, pp. 483–491, 2009.

ROJAS, E., GUERRERO-PÉREZ, M. O, BAÑARES, M. A., “Niobia-supported nanoscaled bulk-NiO catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile”, *Catalysis letters*, v. 143, n. 1, pp 31-42, 2013.

ROSS, J. R. H., SMITS, R. H. H., e SESHAN, K., “The use of niobia in oxidation catalysis”, *Catalysis today*, v. 16, pp. 503-511, 1993.

RUCKENSTEIN, E. e WANG, H. Y., “Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 187, pp. 151-159, 1999.

SANKAR, G., VASUDEVAN, S. e RAO, C. N. R., “Strong metal-support interaction in Ni/Nb₂O₅ and Ni/TiO₂ catalysts”, *Journal of physical Chemistry*, v. 92, pp. 1878-1882, 1988.

SCHMAL, M., *Cinética e Reatores. Aplicação na Engenharia Química*, Synergia Editora, Rio de Janeiro, 2010.

SCHMAL, M., ARANDA, D. A. G., SOARES, R. R. *et al.*, "A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts", *Catalysis Today*, v. 57, n. 3, pp. 169-176, 2000.

SCHMAL, M., PEREIRA, M. M., LAM, Y. L. *et al.*, "The nickel-niobia-silica interactions at low nickel contents", *Catalysis Today*, v. 57, n. 3, pp. 291-296, 2000.

SCHMAL, M., PEREZ, C. A., DA SILVA, V. T., *et al.*, "Hydrogen and ethylene production from partial oxidation of methane on CuCe, CuZr mixed oxides and ZrO₂ catalysts". *Applied Catalysis. A: General*, v. 375, pp. 205-212, 2010.

SCHMAL, M., SOUZA, M. M. V. M. e ARANDA, D. A. G., "Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 204, p. 498-511, 2001.

SILVA, C. S., *Relatório Técnico: Balanço Mineral Brasileiro 2001*, DNPM, Brasília, 2001.

SILVA, J. B., *Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo*, 200 p, Tese (Doutorado) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos - SP, 2010.

SILVA, R. R. C. M., SCHMAL, M., FRETZY, R., *et al.*, "Effect of the support on the Fischer-Tropsch synthesis with Co/Nb₂O₅ catalysts", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 89, pp. 3975-3980, 1993.

SOARES, L. M. V., "Como obter resultados confiáveis em cromatografia", *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v. 60, pp. 79-84, 2001.

TANABE, K., "Application of niobium oxides as catalysts", *Catalysis Today*, v. 8, pp. 1-11, 1990.

TANABE, K., "Catalytic application of niobium compounds", *Catalysis Today*, v. 78, pp. 65-77, 2003.

TANABE, K. e OKAZAKI, S., “Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials”, *Applied Catalysis A: General*, v. 133, pp. 191-218, 1995.

TANDON, S. P. e GUPTA, J. P., “Diffuse reflectance spectrum of nickel monoxide”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 2, pp. 283-284, 1970.

TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. e GARTEN, R. L., “Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 100, pp. 170-174, 1978.

TONIOLO, F. S., MAGALHÃES, R. M. S. H., PEREZ, C. A. C. *et al.*, “Structural investigation of LaCoO₃ and LaCoCuO₃ perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117–118, pp. 156–166, 2012.

UCHIJIMA, T., “SMSI effect in some reducible oxides including niobia”, *Catalysis Today*, v. 28, n. 1, pp. 105-117, 1996.

VANNICE, M. A., TWU, C. C. e MOON, S. H., “SMSI effects on CO adsorption and hydrogenation on Pt catalysts I: Infrared spectra of adsorbed CO prior to and during reaction conditions”, *Journal of catalysis*, v. 79, pp. 70-80, 1983.

VÁZQUEZ, M. S., ROJAS, A. R., COLLINS-MARTÍNEZ, V. *et al.*, “Study of the stabilizing effect of Al₂O₃ and ZrO₂ in mixed metal oxides of Cu for hydrogen production through redox cycles”, *Catalysis today*, v. 107-108, pp. 831-837, 2005.

VEDRINE, J. C., COUDURIER, G., OUQOUR, A. *et al.*, “Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions”, *Catalysis Today*, v. 28 pp. 3- 15, 1996.

WANG, W., SONG, M., ZHANG, Z. Y. *et al.*, “Synthesis and characterization of high nickel-containing mesoporous silica via a modified direct synthesis method”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, pp. 2180–2186, 2006.

WEISSMAN, J. G., KO, E. I. e WYNBLATT, P., “Morphology of nickel supported on silica, niobia, and binary oxide thin films”, *Journal of catalysis*, v. 125, pp. 9-34, 1990.

WOJCIESZAK, R., JSAIK, A., MONTEVERDI, S., *et al.*, “Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 256, pp. 225–233, 2006.

WU, T., YAN, Q. e WAN, H., “Partial oxidation of methane to hydrogen and carbon monoxide over a Ni/TiO₂ catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 226, pp. 41-48, 2005.

YAN, C. e XUE, D., “Formation of Nb₂O₅ nanotube arrays through phase transformation”, *Advanced Materials*, v. 20, pp. 1055-1058, 2008.

YAN, Q. G., YU, Z. L. e YUAN, S. Y., “Promoting effect of rare earth oxides on Ni/Re_xO_y-Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 6, pp. 93-100, 1997.

YORK, A. P. E., XIAO, T. e GREEN, M. L. H., “Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Topics in Catalysis*, v. 22, pp. 345-358, 2003.

ZHAO, Y., ZHOU, X., YE, L. *et al.*, “Nanostructured Nb₂O₅ catalysts”, *Nano Reviews*, v. 3, pp. 17631-17642, 2012.

ZIOLEK, M., “Niobium-containing catalysts - the state of the art”, *Catalysis Today*, v. 78, pp. 47-64, 2003.

Apêndice

A.1. Calibração do espectrômetro de massas

A calibração dos principais compostos envolvidos na reação de oxidação parcial do metano (CH_4 , O_2 , H_2 , CO e CO_2) foi realizada a partir da medida da intensidade do sinal m/z da de cada composto variando-se a concentração de cada gás através da diluição em hélio. A Tabela A.1 mostra um exemplo dos dados de intensidade e concentração utilizada para o preparo das curvas de calibração. Desta forma, foi possível estabelecer uma relação linear entre a concentração (% mol) de cada composto avaliado e sua intensidade de sinal m/z .

Tabela A.1. Dados de calibração por concentração de CH_4 .

% mol CH_4	Vazão do gás 10% CH_4/He (cm^3/min)	Vazão de He (cm^3/min)
0	-	50
2	10	40
4	20	30
6	30	20
8	40	10
10	50	-

Assim, para cada concentração molar de CH_4 (% CH_4) foi obtida uma intensidade de sinal $m/z = 15$ correspondente ao metano (I_{15}), obtendo-se uma equação do tipo % $\text{CH}_4 = a \cdot I_{15} + b$, em que a e b são os coeficientes angular e linear da reta. A Figura A.1 apresenta a curva de calibração para o CH_4 .

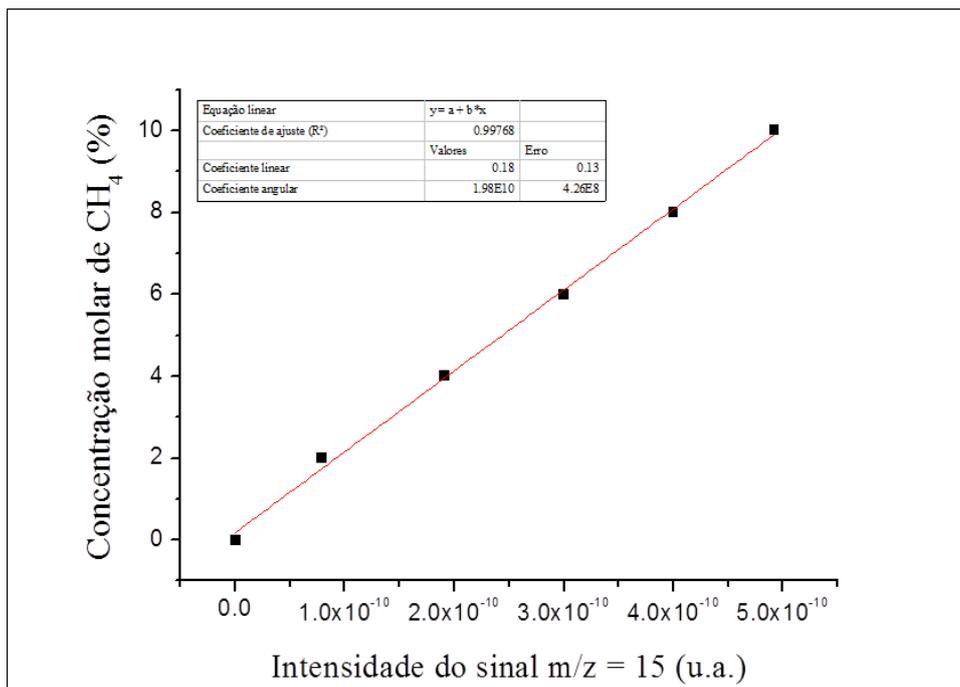


Figura A.1. Curva de calibração do gás CH₄.

De forma análoga, obtiveram-se as curvas de calibração dos compostos O₂, H₂, CO e CO₂, representadas nas Figuras A.2, A.3, A.4 e A.5, respectivamente.

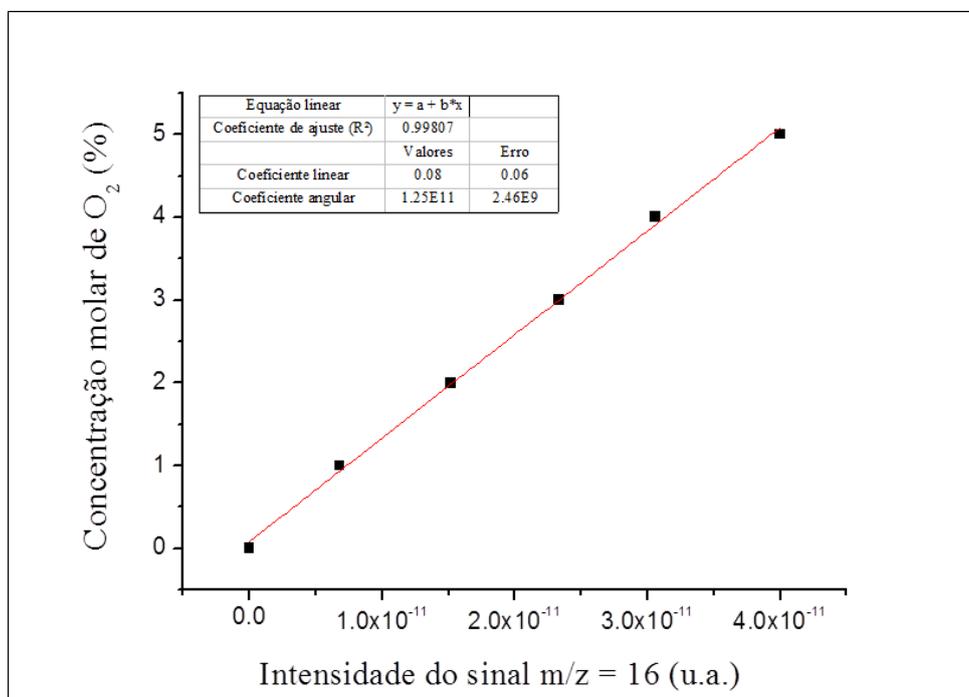


Figura A.2. Curva de calibração do gás O₂.

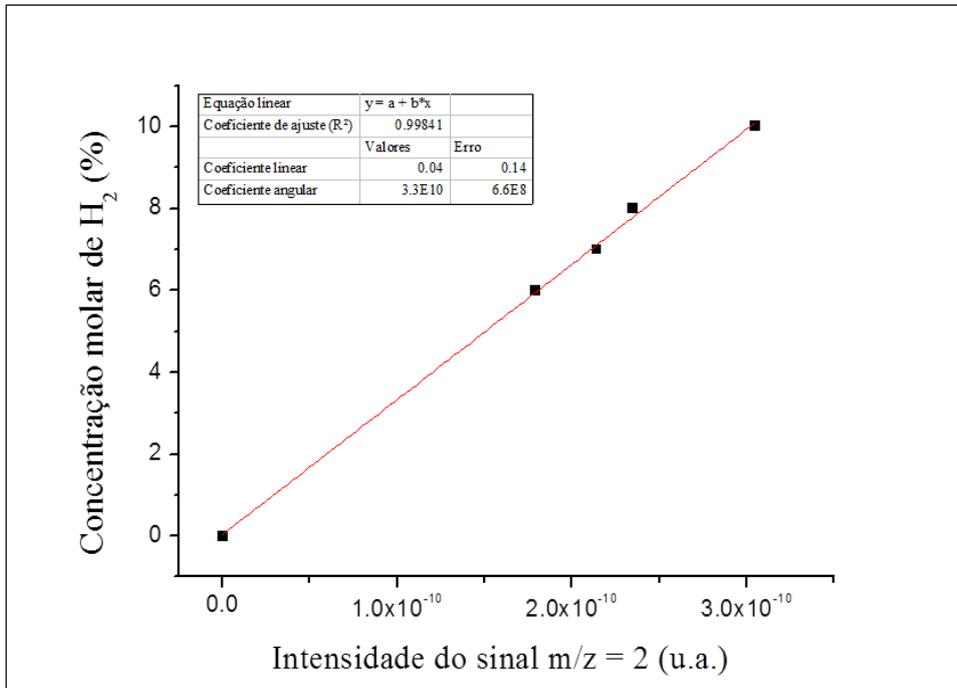


Figura A.3. Curva de calibração do gás H₂.

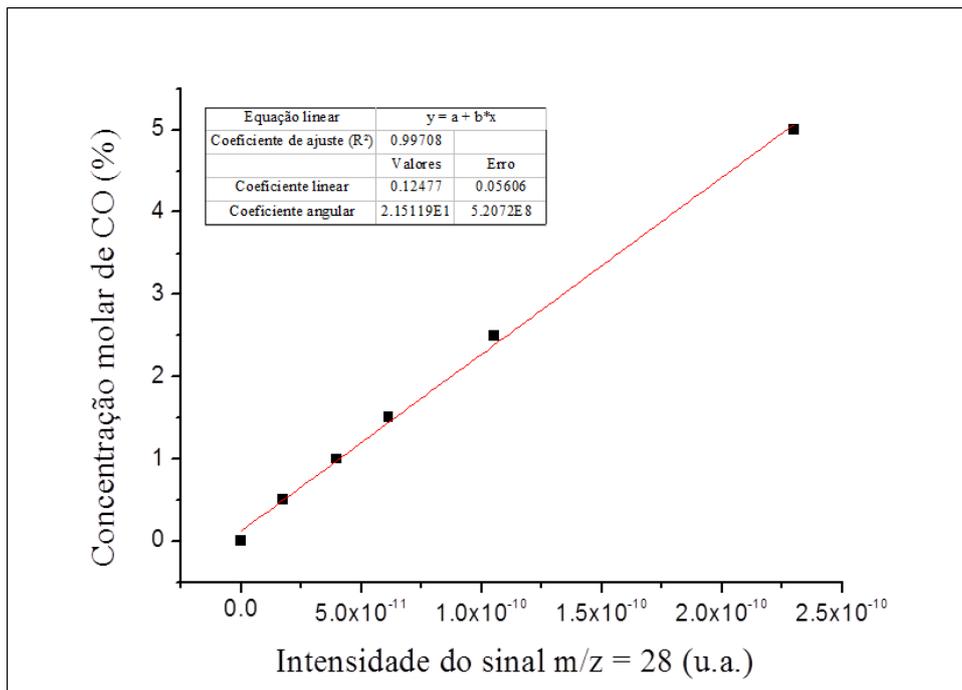


Figura A.4. Curva de calibração do gás CO.

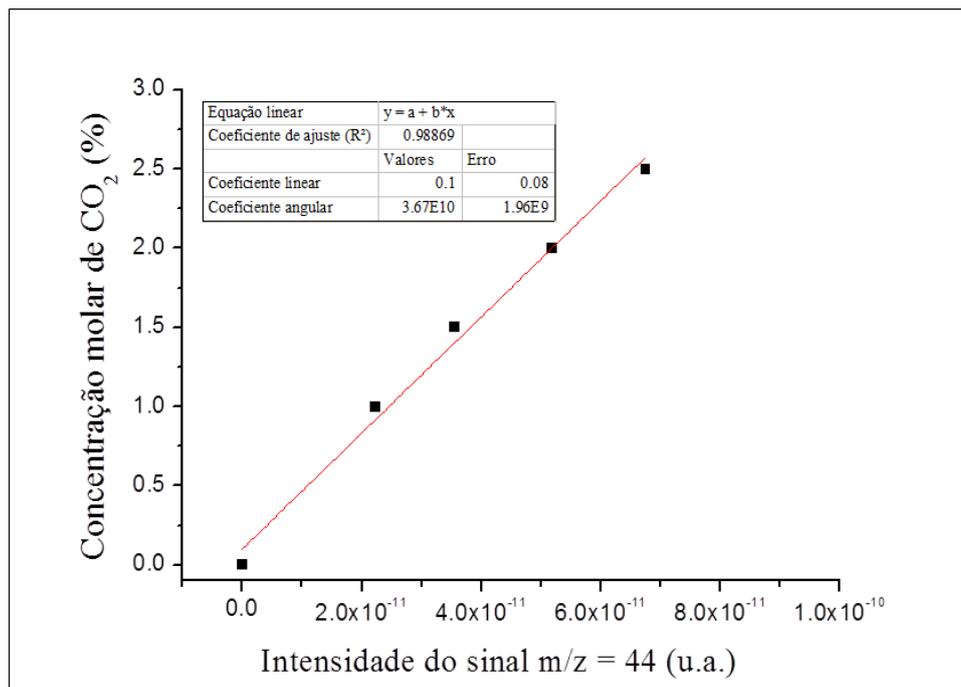


Figura A.5. Curva de calibração do gás CO₂.

A.2. Difractogramas de raios X das amostras reduzidas

Em complemento aos resultados de DRX *in situ* obtidos na seção 4.2.3, são apresentados os perfis de difração do catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 400 e 500 °C para diferentes temperaturas de reação nas Figuras A.6 e A.7, respectivamente.

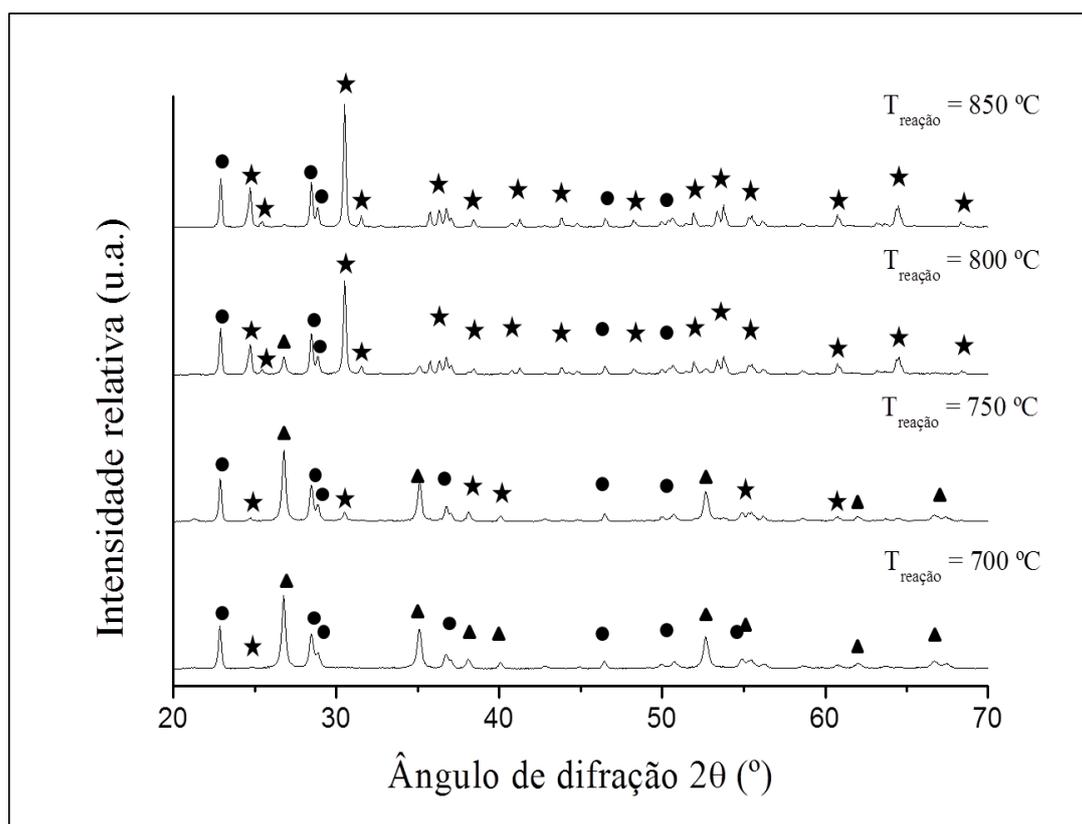


Figura A.6. Difractogramas do catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 400 °C para diferentes temperaturas de reação. Os símbolos representam NiO (●), Ni⁰ (■), TT-Nb₂O₅ (★).

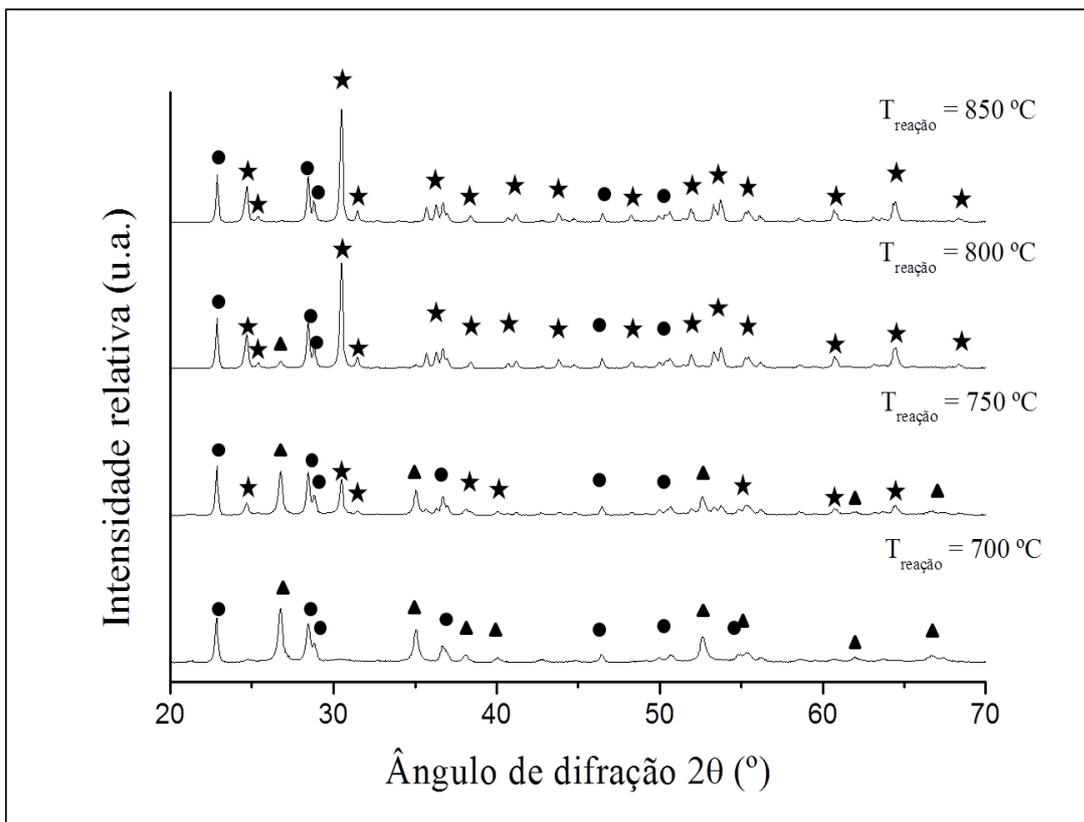


Figura A.7. Difratoogramas do catalisador 10% Ni/Nb₂O₅ reduzido a 500 °C para diferentes temperaturas de reação. Os símbolos representam NiO (●), Ni⁰ (■), TT-Nb₂O₅ (★).