

ESTUDO DA ATIVAÇÃO E ACOPLAMENTO NÃO OXIDATIVO DO METANO EM
CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS: EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE
SOBRE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ATIVIDADE CATALÍTICA

Silvia Fernanda Moya

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Profa. Lídia Chaloub Dieguez, D. Sc.

Dra. Ruth Leibsohn Martins, D.Sc.

Dra. Lúcia Gorenstin Appel, D.Sc.

Dra. Daniela Zanchet, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2008

MOYA, SILVIA FERNANDA

Estudo da ativação e acoplamento não oxidativo de metano em catalisadores metálicos suportados: efeito do método de síntese sobre propriedades estruturais e atividade catalítica [Rio de Janeiro] 2008

XVIII, 169 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Ativação de metano

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta tese à minha mãe, Maria Elisabete

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Martin Schmal pela orientação, confiança e paciência;

Ao Prof. Octávio A. C. Antunes e a aluna Bianca L. de Oliveira, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

À Dora pela ajuda inestimável, incentivo e apoio em todos os momentos;

À Ruth pelos ótimos conselhos durante a realização desta tese e pelo agradável e produtivo trabalho em conjunto;

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica/LNLS – Campinas/SP, pela disponibilização do equipamento para realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão;

A toda equipe técnica dos laboratórios NUCAT Anexo e I-2000 pela realização das caracterizações e suporte em geral. Em especial ao Macarrão, pelo suporte cromatográfico e por tornar nosso ambiente de trabalho bastante descontraído...

A todos os amigos do NUCAT pelo excelente convívio, em especial a: Martha, Érika, Crisóstomo, Wagner, Fabrício, Patrícia, André, Elisa, Adriana, Rita, Darlan, Ayr, Isabela, Robert e a todos aqueles que a falta de espaço, no papel, mas não na memória, me limita o registro;

Aos meus queridos amigos de Campinas que sempre “me salvam”! Saulo, Thiago (e sua doce metade Lívia), Magô e Nara: muito obrigada.

Ao Pedro pelo amor, companheirismo, dedicação e apoio irrestrito em todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho;

À minha família e à família Villalobos, pelo carinho e incentivo;

À CAPES pela bolsa de estudos.

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

ESTUDO DA ATIVAÇÃO E ACOPLAMENTO NÃO OXIDATIVO DE METANO EM CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS: EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE SOBRE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ATIVIDADE CATALÍTICA

Silvia Fernanda Moya

Junho/2008

Orientador: Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

A ativação e o acoplamento não oxidativos de metano foram estudados em catalisadores de Pd suportados em gama e alfa alumina e catalisadores de Ni suportados em sílica. A fim de estudar-se a influência da estrutura dos materiais sobre a atividade catalítica foram avaliados diferentes métodos de preparação para os catalisadores.

Para os sólidos com paládio suportado, duas abordagens metodológicas foram utilizadas: o método sonoquímico e a preparação através da impregnação do suporte com soluções coloidais de partículas estabilizadas por polivinilpirrolidona, PVP. Os catalisadores de Ni foram sintetizados via redução em solução de precursores metálicos com hidretos de metais alcalinos. Neste caso, a realização de um procedimento de oxidação pós-redução é o que leva à mudança estrutural estudada.

As propriedades estruturais dos materiais foram caracterizadas por DRX, DRIFTS com adsorção de CO, TPD de CO, microscopia eletrônica e área específica.

Os testes catalíticos demonstraram que as diferenças estruturais observadas entre os catalisadores influenciaram as características de seletividade com relação aos produtos de homologação de metano e a quantidade de metano ativada por grama de catalisador. Esses estudos são de vital importância para o entendimento da correlação entre estrutura e distribuição de produtos, bem como para o desenvolvimento de catalisadores mais seletivos em reações de homologação em geral.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF METHANE ACTIVATION AND NON OXIDATIVE COUPLING ON
SUPPORTED METALLIC CATALYSTS: EFFECT OF SYNTHESIS METHOD UPON
STRUCTURAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY

Silvia Fernanda Moya

June/2008

Advisor: Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

Methane activation and non-oxidative coupling over alpha and gamma alumina supported palladium catalysts and silica supported nickel catalysts were investigated. Several synthesis procedures were evaluated in order to investigate the role of structure over catalytic activity.

For solids containing supported palladium, two synthetic approaches were used: sonochemical synthesis and impregnation of colloidal polyvinylpyrrolidone PVP-stabilized palladium solutions. Nickel catalysts were prepared via reduction by alkaline metal hydrides in solution. In this case, the usage of a post-reduction oxidation procedure yields the final structure under study.

Structural features of the materials were characterized using XRD, CO adsorption DRIFTS, CO TPD, electron microscopy and textural analysis.

Catalytic tests demonstrated that the different structural characteristics among the catalysts had influence on the selectivity towards methane homologation products and on the amount of methane activated per gram of catalyst. Such studies are of vital importance for understanding the relationship between structure and product distribution as well as for the development of more selective catalysts for homologation reactions.

Índice

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	7
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	9
2.1 Ativação e Acoplamento Não Oxidativo de Metano	9
2.1.1 Histórico	9
2.1.2 Ativação do Metano: Fundamentos de Química de Superfície sobre Metais de Transição	9
2.1.3 Estudos Teóricos: Utilização de Métodos Computacionais no Estudo da Ativação do Metano em Clusters Metálicos	11
2.1.4 Ativação e Conversão de Metano a Baixas Temperaturas	15
2.1.4.1 Homologação de Metano a Hidrocarbonetos Superiores: Processo em Duas Etapas	15
2.1.4.2 Recentes Avanços no Campo da Ativação de Metano Realizados em Nosso Grupo de Pesquisas	19
2.1.5 Processo em uma Etapa – Acoplamento Não Oxidativo de Metano a Altas Temperaturas	22
2.2 Sistemas Nanoestruturados e os Fenômenos da Catálise	25
2.2.1 Método Sonoquímico	27
2.2.1.1 Aspectos Gerais	27
2.2.1.2 Fundamentos da Síntese Sonoquímica de Nanopartículas Metálicas	31
2.2.1.3 Síntese Sonoquímica de Catalisadores Heterogêneos	34
2.2.2 Precipitação: Redução <i>In Situ</i> dos Precursores Metálicos	37
2.2.2.1 Nanopartículas Estabilizadas	39
2.2.2.2 Sistemas de Nanopartículas Estabilizadas e Catálise Heterogênea	43
2.3 Características de superfície de sistemas metálicos de escala nanométrica	47
2.4 Caracterização de Sistemas Nanoestruturados	52
Capítulo 3 – Metodologia Experimental	59
3.1 Síntese dos Catalisadores	59

3.1.1 Síntese dos Catalisadores de Níquel	59
3.1.1.1 Catalisador NiB/SiO ₂	59
3.1.1.2 Catalisador Ni-Ox/SiO ₂	60
3.1.2 Síntese dos Catalisadores de Paládio	60
3.1.2.1 Catalisador Pd/ α -Al ₂ O ₃ sintetizado pelo método sonoquímico	60
3.1.2.2 Catalisadores de Pd/ α -Al ₂ O ₃ e Pd/ γ -Al ₂ O ₃ preparados a partir da impregnação de solução coloidal de Pd	60
3.2 Caracterização	62
3.2.1 Análise Química	62
3.2.3 Análise Termogravimétrica	62
3.2.3 Análise Textural	62
3.2.4 Difractometria de Raios X (DRX)	63
3.2.5 Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis	62
3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	63
3.2.8 Espectroscopia por Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) com adsorção de CO	63
3.2.7 Medidas de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e He (branco).	64
3.2.9 Medidas de Redução a Temperatura Programada (TPR)	65
3.2.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão	65
3.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura	66
3.3 Avaliação Catalítica	66
3.3.1 Reação de Homologação de Metano em Duas Etapas	66
3.3.2 Hidrogenação Superficial a Temperatura Programada (TPSR – H ₂)	67
Capítulo 4 – Catalisadores de Níquel	69
4.1 Introdução	69
4.2 Composição Química e Análise Textural	71
4.3 Difractometria de Raios X (DRX)	72
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	76
4.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)	78
4.6 Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Adsorção de CO (DRIFTS de CO)	81

4.7	Avaliação Catalítica	85
4.7.1	Quantificação de Metano Quimissorvido durante o Passo 1 - Hidrogenação Superficial a Temperatura Programada (TPSR – H ₂)	85
4.7.2	Testes de Acoplamento Não Oxidativo de Metano em Duas Etapas	91
4.8	Conclusões Parciais	99
Capítulo 5 – Catalisadores de Paládio		101
5.1	O processo de preparação dos catalisadores a partir de soluções coloidais de Pd	101
5.1.1	Síntese da solução coloidal de Pd	101
5.1.2	Síntese dos Catalisadores Suportados Pd-COL-01 e Pd-COL-02 (γ e α aluminas, respectivamente)	102
5.1.3	Decomposição do estabilizante - Análise Termogravimétrica	103
5.1.4	Decomposição do Estabilizante - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	106
5.2	Composição Química e Análise Textural	110
5.3	Difratometria de Raios X (DRX)	110
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	115
5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	119
5.6	Redução a Temperatura Programada (TPR)	124
5.7	Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Adsorção de CO (DRIFTS de CO)	125
5.8	Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD-CO)	130
5.9	Avaliação Catalítica	133
5.9.1	Quantificação de Metano Quimissorvido durante o Passo 1 - Hidrogenação Superficial a Temperatura Programada (TPSR – H ₂)	133
5.9.2	Testes de Acoplamento Não Oxidativo de Metano em Duas Etapas	139
5.10	Conclusões parciais	146
Capítulo 6: Conclusões e Sugestões de Desenvolvimentos Futuros		149
6.1	Conclusões	149
6.2	Sugestões para Desenvolvimentos Futuros	150
Bibliografia		151

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquema simplificado dos métodos para conversão de metano (adaptada de CHOUDHARI 2003).

Figura 1.2: Dependência da temperatura na variação da energia livre em reações de conversão de metano: (1) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$; (2) $2\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$; (3) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$; (4) $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; (5) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$; (6) $2\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; (7) $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + 5\text{H}_2$; (8) $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$; (9) $\text{CH}_4 \rightarrow (\text{grafite}) + 2\text{H}_2$ (ANEMONIYA 2000).

Figura 2.1: Caminho de reação para a ativação total do metano sobre a superfície Ru(1120) (CIOBICA, 2002).

Figura 2.2: Esquema de reação da ativação do metano em $\text{MCl}(\text{PH}_3)_2$ (ZHIDOMIROV, 1995).

Figura 2.3: Classificação dos efeitos físicos e químicos do ultra-som (adaptada de SUSLICK, 1999).

Figura 2.4: Síntese sonoquímica de materiais nanoestruturados, adaptada de SUSLICK (1999).

Figura 2.5: Atividade catalítica de Fe nanoestruturado, amorfo, suportado em SiO_2 preparado sonoquimicamente (teor de Fe 10,9% m/m; e dispersão 1,85%) e Fe/ SiO_2 cristalino preparado por impregnação seca (teor de Fe 9,9% m/m; dispersão 1,86%) em função da temperatura para síntese de Fischer-Tropsch ($\text{H}_2/\text{CO} = 3,48$, 1 atm) (SUSLICK, 1995).

Figura 2.6: Representação esquemática de estabilização de nanopartículas: (A) por DCE; (B) por impedimento espacial (ROUCOUX, 2002).

Figura 2.7: Imagens de MET de nanopartículas de Pt coloidal obtidas utilizando-se diferentes estabilizantes: (a) PVP; (b) NIPA; (c) SPA (MIYAZAKI, 2003).

Figura 2.8: Imagem de HR-TEM de um *cluster* de platina (AIKEN III, 1999).

Figura 2.9: Micrografias obtidas por MET de sistema Pt/C: a) temperatura ambiente; b) após aquecimento a 493 K (WANG 1998).

Figura 2.10: Imagens obtidas por MET *in situ* de amostra de nanocristais de Pt a diferentes temperaturas. As imagens foram coloridas para ilustrar mudanças no formato das partículas. As regiões assinaladas com os círculos pequenos representam mudanças de forma, e os nanocristais marcados pelos círculos maiores, a fusão dos cristais do grupo. A cor azul representa o *background* do substrato, o vermelho a projeção aproximada da região de maior densidade atômica da Pt e o amarelo a projeção da menor densidade atômica (EL-SAYED 2001).

Figura 2.11: Correlação da atividade catalítica com a fração de átomos superficiais em vértices e superfícies (NARAYANAN 2005).

Figura 2.12: Consumo de hidrogênio na reação de hidrogenação de 1-hexeno sobre catalisadores de Pd. Condições: 1 atm H₂, 23 +/- 0,5° C. (x) Pd *black*; (Δ) Pd/Al₂O₃ preparado pelo método convencional; (□) Pd/Al₂O₃ preparado pelo método sonoquímico ($d_p = 7,9$ nm); (○) Pd/Al₂O₃ preparado pelo método sonoquímico ($d_p = 6,8$ nm).

Figura 2.13: Imagens de MET obtidas *in situ* durante o processo de aquecimento, mostrando as mudanças na forma induzidas pelo aumento da temperatura e o espalhamento das partículas de Pt sobre sílica: a) nanocristais cuboédricos e, b) partículas cúbicas e tetraédricas (YU 2005).

Figura 2.14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (A, C e E) de catalisadores Cu/ZnO em diferentes atmosferas gasosas. (B, D e F) corresponde a representação estrutural do catalisador em cada ambiente. A imagem A foi obtida a pressões de 1,5 mbar de H₂ a 493 K; C obtida em mistura H₂:H₂O igual a 3:1 em pressão total de 1,5 mbar de H₂ a 493 K e; E obtida em mistura H₂:CO (95:5) em pressão total de 1,5 mbar de H₂ a 493 K (TOPSOE 2003).

Figura 2.15: Duas imagens de STM da superfície de Ni(111) com 2% (A) e 7% (B) do recobrimento de monocamada por átomos de Au. Os átomos de ouro aparecem em preto nas imagens (BESENBACHER 1998).

Figura 2.16: Perfis de difratogramas de raios X de partículas de Au coloidais de diferentes tamanhos. As linhas tracejadas representam as posições de Bragg para ouro massivo (ZANCHET 2000).

Figura 4.1: Difratogramas de raios X dos catalisadores (A) suporte, (B) NiB/SiO₂ e (C) Ni-Ox/SiO₂.

Figura 4.2: Difratogramas de raios X dos catalisadores Ni-Ox/SiO₂ e NiB/SiO₂, após procedimento de redução a 773 K. As linhas verticais correspondem aos sinais de difração do Ni cúbico (JCPDS-ICDD 4- 850).

Figura 4.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida para os catalisadores NiB/SiO₂ (A e B), Ni-Ox/SiO₂ (C e D) e; suporte (E e F); obtidas em modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 4.4: Mapeamento por EDS da superfície dos catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂ em (A) e (B), respectivamente.

Figura 4.5: Perfil de redução do catalisador NiO/SiO₂.

Figura 4.6: Experimento de redução a temperatura programa do catalisador NiB/SiO₂, acompanhado por espectrometria de massas. A curva é relativa à dessorção de metano

Figura 4.7: Espectro de DRIFTS: experimento de adsorção de CO, catalisador NiB/SiO₂ (A) fluxo de CO 1 min., (B) fluxo de CO 15 min., (C) atmosfera estática de CO 15 min, (D) fluxo de He a t.a., 15 min.

Figura 4.8: Espectro de DRIFTS: experimento de adsorção de CO, catalisador Ni-Ox/SiO₂ (A) fluxo de CO 1 min., (B) fluxo de CO 15 min., (C) atmosfera estática de CO, 15min, (D) fluxo de He a t.a., 15 min.

Figura 4.9: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador NiB/SiO₂ após quimissorção ativada de metano a: 573 K (**A**); 673 K (**B**) e; 773 K (**C**).

Figura 4.10: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador Ni-Ox/SiO₂ após quimissorção ativada de metano a: 573 K (**A**); 673 K (**B**) e; 773 K (**C**).

Figura 4.11: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador NiB/SiO₂: (**A**) Passo 1: quimissorção, (**B**) Passo 2: hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados no passo 1.

Figura 4.12: Frações molares dos produtos (totais) obtidos em reação de acoplamento não oxidativo de metano, catalisador NiB/SiO₂: (**A**) passo 1, quimissorção de CH₄; (**B**) passo 2, hidrogenação dos resíduos carbonáceos gerados no primeiro passo.

Figura 4.13: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador Ni-Ox/SiO₂: (**A**) Passo 1: quimissorção de CH₄, (**B**) Passo 2: hidrogenação.

Figura 4.14: Frações molares dos produtos (totais) obtidos em reação de acoplamento não oxidativo de metano, catalisador Ni-Ox/SiO₂: produtos da etapa de quimissorção do metano (etano e eteno) e da hidrogenação (metano) foram plotados no mesmo gráfico.

Figura 5.1: Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução de Pd durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.

Figura 5.2: Micrografia Eletrônica de Transmissão da solução coloidal de paládio precursora dos catalisadores PdCOL01 e PdCOL02.

Figura 5.3: Curva termogravimétrica, acompanhada pelo fluxo de calor – curva tracejada, obtida antes do processo de calcinação do catalisador PdCOL01.

Figura 5.4: Curva termogravimétrica, acompanhada pelo fluxo de calor – curva tracejada, obtida antes do processo de calcinação do catalisador PdCOL02.

Figura 5.5: Espectro FTIR para (A) PVP, (B) PdCOL01 não calcinado e (C) PdCOL01 calcinado.

Figura 5.6: Espectro FTIR dos suportes (A) gama-alumina, (B) alfa-alumina.

Figura 5.7: Espectro FTIR para (A) PVP, (B) PdCOL02 não calcinado e (C) PdCOL02 após o processo de calcinação.

Figura 5.8: Difratoograma de raios X do catalisador PdSON. As linhas em vermelho correspondem às linhas de difração de Pd metálico massivo (Wyckoff R W G, Crystal Structures 1 (1963) 7-83, Second edition - Interscience Publishers, New York, New York). (*) corresponde a atribuição de fases da α -Al₂O₃ (JCPDS-ICDD 10-0425), e (!) corresponde aos sinais de difração do aluminossilicato mulita (JCPDS-ICDD 15-776).

Figura 5.9: Expansão da região entre 35° e 48° em 2 θ . O sinal assinalado com * azul refere-se ao pico de difração de maior intensidade do Pd (40,07 em 2 θ ; Pd massivo: 40,36 em 2 θ).

Figura 5.10: Difratoogramas de raios X de (A) suporte – gama-alumina, PdCOL01 antes da calcinação (B) e PdCOL01 após a calcinação para retirada do PVP (C). Em azul são ressaltados os picos de difração esperados para paládio metálico cúbico.

Figura 5.11: Difratoograma de raios X do suporte α -alumina (A), catalisador PdCOL02 antes (B) e depois (C) do procedimento de calcinação. As linhas em azul correspondem às linhas de difração de Pd metálico massivo, demais picos correspondem à fase α -Al₂O₃, sem a presença de silicatos.

Figura 5.12: Expansão em região selecionada do difratograma de raios X exibido na Figura 5.11. Padrões de difração do suporte (A), catalisador PdCOL02 antes (B) e depois (C) do procedimento de calcinação. As linhas em azul correspondem às linhas de difração de Pd metálico massivo.

Figura 5.13: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdSON – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.14: Imagens representativas da morfologia do suporte, alfa-alumina, utilizado na síntese do PdSON – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.15: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL01 obtidas antes do procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.16: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL01 obtidas após o procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.17: Imagem representativa da morfologia do suporte, gama alumina, utilizado na síntese do PdCOL01 – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.18: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL02 obtidas antes do procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.19: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL02 obtidas após o procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.20: Imagem representativa da morfologia superficial do suporte, alfa alumina, utilizado na síntese do catalisador PdCOL02 – modo de detecção de elétrons secundários.

Figura 5.21: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, catalisador PdSON.

Figura 5.22: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador PdCOL02 antes da calcinação.

Figura 5.23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador PdCOL02 após procedimento de calcinação.

Figura 5.24: Resultados de DRIFTS, catalisador PdSON: (A) após adsorção de CO e limpeza da superfície com He; (B) dessorção de CO em fluxo de He a 323 K durante 5 min, (C) dessorção em fluxo de He a 373 K/5min e, (D) a 423 K durante 5 min.

Figura 5.25: Resultados de DRIFTS, catalisador PdCOL01: (A) após adsorção de CO e limpeza da superfície com He; (B) dessorção de CO em fluxo de He a 348 K durante 5 min, (C) a 423 K durante 5 min; (D) a 473 K, 5 min e (E) a 673 K, 5 min.

Figura 5.26: Resultados de DRIFTS, catalisador PdCOL02: (A) após adsorção de CO e limpeza da superfície com He; (B) dessorção de CO em fluxo de He a 373 K durante 5 min, (C) dessorção em fluxo de He a 473 K/5min.

Figura 5.27: Espectros de DRIFTS: comparação do perfil de adsorção de CO sobre os catalisadores PdCOL02 (A), PdSON (B) e PdCOL01 (C) após procedimento de adsorção de CO seguido de limpeza da superfície com gás He a 298 K.

Figura 5.28: Perfil de dessorção de CO em função da temperatura, catalisador PdSON.

Figura 5.29: Perfil de dessorção de CO em função da temperatura (K), catalisador PdCOL01.

Figura 5.30: Perfil de dessorção de CO em função da temperatura (K), catalisador PdCOL02.

Figura 5.31: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador PdSON após quimissorção ativada de metano a: 473 K (A); 563 K (B) e; 673 K (C).

Figura 5.32: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador PdCOL01 após quimissorção ativada de metano a: 473 K (A); e 673 K (B).

Figura 5.33: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador PdCOL02 após quimissorção ativada de metano a: 373 K (A); 473 K (B) e; 573 K (C).

Figura 5.34: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador PdSON: (A) Passo 1: quimissorção, (B) Passo 2: hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados no passo 1.

Figura 5.35: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador PdCOL01: (A) Passo 1: quimissorção, (B) Passo 2: hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados no passo 1.

Figura 5.36: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador PdCOL02 durante a etapa de hidrogenação.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Atividade catalítica dos catalisadores de Pd em reações de hidrogenação de 1-hexeno e 3-hexeno^a (adaptada de OKITSU, 2000).

Tabela 2.2: Comparação da fração dos sítios ativos superficiais e a energia de ativação para os três diferentes tipos e nanopartículas (NARAYANAN 2005).

Tabela 4.1: Dados de composição dos catalisadores (% m/m) e área específica (m²/g).

Tabela 4.2: Dados de quantidade de hidrogênio consumido durante experimento de redução a temperatura programada para o catalisador NiO/SiO₂.

Tabela 4.3: Quantificação do metano adsorvido sobre os catalisadores NiB/SiO₂ e NiOx/SiO₂ por hidrogenação de resíduos carbonáceos formados durante quimissorção ativada de metano (vazão CH₄(puro) = 300 mL/min, durante 1 min). Condições de hidrogenação: T. A. até 1073 K, taxa de aquecimento 20 K/min, patamar isotérmico a 773 K por 20 minutos. Vazão de H₂(puro) = 60 mL/min.

Tabela 5.1: Dados de porcentagem de perda de massa para os catalisadores PdCOL01 e PdCOL02.

Tabela 5.2: Composição química dos catalisadores (em porcentagem mássica) e dados de análise textural.

Tabela 5.3: Quantificação do metano adsorvido sobre os catalisadores PdSON, PdCOL02 e PdCOL01 por hidrogenação de resíduos carbonáceos formados durante quimissorção ativada de metano (vazão CH₄(puro) = 300 mL/min, durante 1 min). Condições de hidrogenação: T. A. até 1073 K, taxa de aquecimento 20 K/min. Vazão de H₂(puro) = 60 mL/min.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

O metano, principal componente do gás natural (GN), é uma fonte de energia relativamente abundante e barata. As grandes reservas provadas de GN são mais uniformemente distribuídas que as de petróleo o que faz com que este seja também um insumo energético de suprimento mais seguro, ou seja, menos susceptível a práticas de preço e de distribuição tendenciosas, e a conflitos regionais.

Tecnicamente, a ausência de heteroátomos em sua composição também desperta interesse para a transformação do metano a combustíveis sintéticos de qualidade superior, livres de compostos sulfurados e nitrogenados, originando por exemplo, diesel de maior número de cetana e insumos para produção de gasolina de alta octanagem, após processos de isomerização.

O gás natural é, portanto, hoje visto como uma fonte de matéria-prima potencial e promissora para a produção de insumos químicos, combustíveis e derivados da indústria petroquímica de alto valor agregado para a substituição àqueles provenientes do processamento do óleo cru.

Mesmo neste panorama, atualmente grandes quantidades de gás natural associado são reinjetadas em poços de petróleo, auxiliando em uma menor queda na pressão de reservatório, ou são simplesmente queimadas, devido ao elevado custo e complexidade de transporte desta fração, que não são compensados por uma utilização de baixo valor comercial, tipicamente queima para produção de calor.

Aliando-se as questões do impacto ambiental relacionado à queima de combustíveis fósseis e as crescentes preocupações em relação ao fornecimento e preço do óleo cru num futuro próximo, tem-se um quadro onde, mais do que nunca, é necessário encontrar formas de valoração que viabilizem a utilização mais racional para o GN. O interesse no seu uso em síntese química e a busca de processos de conversão de gás natural em localidades remotas cresce exponencialmente a cada década. Sua utilização como matéria-prima, porém, não tem ainda grande aplicação em larga escala. Existem várias questões que dificultam sua utilização como fonte de carbono para síntese química, o que se reflete em elevados custos de investimento e operação das plantas projetadas com as tecnologias disponíveis atualmente. Os processos são complexos demais para que sejam competitivos com os preços praticados com os produtos obtidos do óleo.

Apesar das dificuldades associadas às questões econômicas referentes à utilização do gás natural, grandes esforços têm sido empenhados no barateamento

dos processos atualmente disponíveis ou no estudo dos fenômenos que poderão resultar em novas tecnologias.

São diversas as rotas de conversão do metano. Esta pode ser realizada direta ou indiretamente, e normalmente requerem a utilização de catalisadores, sejam homogêneos ou heterogêneos.

As formas indiretas de processamento de metano envolvem a sua conversão inicial a gás de síntese ou intermediários funcionalizados mais reativos para posterior transformação em insumos de grande interesse comercial. Caminhos diretos envolvem inicialmente a quebra de uma (ou mais) das ligações C – H e a conversão das espécies resultantes dessa ativação, que podem ser do tipo CH_{4-x} ou $CH_{4-x}O$, nos produtos desejados.

Processos como a pirólise, o acoplamento oxidativo, o acoplamento não oxidativo, a oxidação seletiva, a oxidação parcial, a reforma a vapor ou a reforma com CO_2 são exemplos de formas de conversão do metano para a produção de uma variedade de compostos (gás de síntese, etileno, acetileno, aromáticos, etano, hidrogênio e formaldeído). A Figura 1.1 traz os principais produtos originados da conversão direta do CH_4 e os correlaciona aos respectivos produtos formados ao final da sua cadeia de transformação.

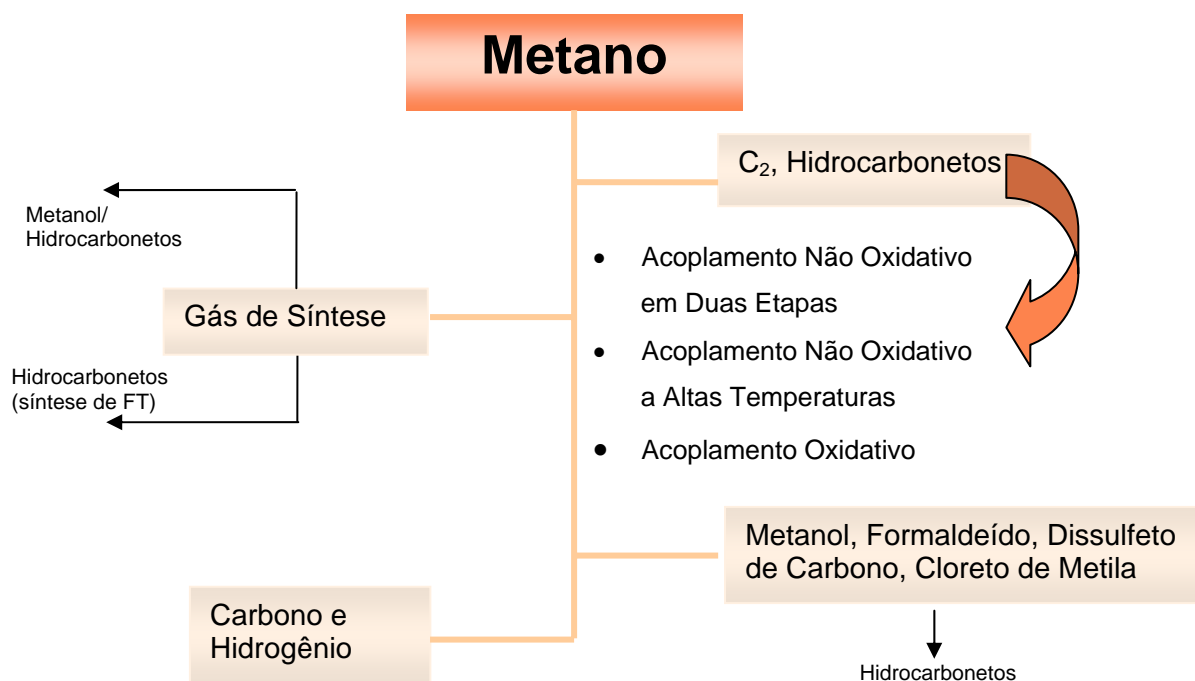


Figura 1.1: Esquema simplificado dos métodos para conversão de metano (adaptada de CHOUDHARI 2003).

Um dos problemas inerentes aos processos de transformação de CH_4 é a facilidade para a oxidação total.

Invariavelmente, os compostos orgânicos produzidos são muito mais reativos que CH_4 , seja devido a suas ligações C – H mais fracas, às características insaturadas da molécula ou a presença de heteroátomos. O progresso da reação pode levar à formação de espécies mais estáveis de carbono ou a CO_2 , por questões cinéticas ou termodinâmicas nas condições de reação. Somente as misturas de gás de síntese, interessantes apenas como intermediários de processo, atingem rendimentos de equilíbrio sem significativa formação de CO_2 (nas condições de oxidação parcial e reforma).

De fato, a maioria das publicações com respeito à conversão de metano versa sobre sua conversão a gás de síntese. Isso ocorre devido ao fato deste ser o primeiro passo para a produção de uma série de produtos de alta inserção mercadológica e valor agregado, como metanol, amônia, hidrocarbonetos, combustíveis líquidos, olefinas, e outros. A produção do gás de síntese seguida da separação dos seus gases constituintes são etapas extremamente caras, e eventualmente intensivas em energia, sendo responsáveis por 60% a 80% do custo do produto final. Portanto,

qualquer redução no custo do gás de síntese fará o preço do produto final muito mais barato.

Uma grande quantidade de estudos tem sido conduzida nas últimas três décadas sobre metodologias de conversão direta de metano a hidrocarbonetos superiores, a fim de um processamento economicamente mais atrativo, uma vez que sua transformação por intermédio do gás de síntese tem custos extremamente elevados. Porém, existem muitas dificuldades na conversão direta do metano: esta é uma molécula altamente estável, cuja energia de ligação C – H é de 435 kJ/ mol, e a grande maioria das reações para seu processamento direto são termodinamicamente desfavoráveis ($\Delta G > 0$), sendo que sob condições não oxidativas a transformação de CH_4 a hidrocarbonetos aromáticos é a mais favorecida.

O gráfico apresentado na Figura 1.2 (ANEMONIYA 2000) traz a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para algumas reações de oligomerização de CH_4 .

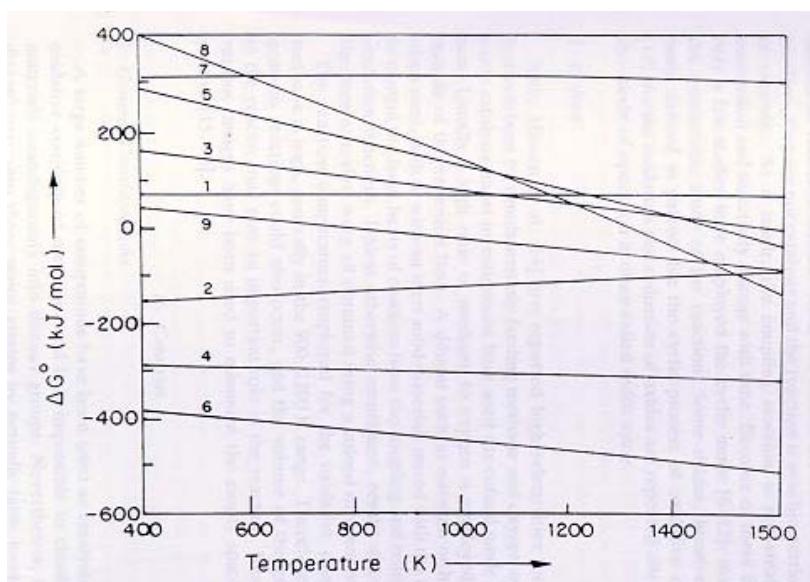


Figura 1.2: Dependência da temperatura na variação da energia livre em reações de conversão de metano: (1) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$; (2) $2\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$; (3) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$; (4) $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; (5) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$; (6) $2\text{CH}_4 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; (7) $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + 5\text{H}_2$; (8) $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$; (9) $\text{CH}_4 \rightarrow$ (grafite) + 2H_2 (ANEMONIYA 2000).

Observa-se que todas as reações de desidrogenação-oligomerização do metano possuem variação positiva da energia livre, mesmo em temperaturas acima de 1000 K. No entanto, a introdução de um agente oxidante muda o perfil termodinâmico do processo e uma reação de condensação oxidativa (denominada acoplamento

oxidativo do metano - OCM) é muito mais favorável que reações de desidrogenação-oligomerização em toda faixa de temperatura.

Como se nota na Figura 1.2 os processos de conversão de CH_4 com $\Delta G < 0$ em temperaturas inferiores a 1000 K são os relacionados ao acoplamento oxidativo de metano. No entanto, a oxidação completa do metano a CO_2 é facilmente atingida em presença de oxigênio e o rendimento em termos da produção de C_2 é tipicamente abaixo de 20%; além do fato das instalações de uma planta para OCM serem de operação extremamente arriscada devido às condições fortemente oxidantes e de alta temperatura necessárias para a conversão do CH_4 .

Já o acoplamento não oxidativo pode ser uma opção interessante para a conversão direta do metano a hidrocarbonetos e hidrogênio molecular sob condições mais brandas de temperatura. Apesar das limitações termodinâmicas e baixos rendimentos globais alcançados, este é um processo que, pelo menos no setor acadêmico tem despertado grande interesse da comunidade. A utilização de recirculação pode minimizar as restrições de baixa conversão e gerar a força motriz do processo; além da possibilidade da obtenção de hidrogênio livre de contaminação por óxidos de carbono.

O estudo da conversão de metano por processos não oxidativos também fornece a possibilidade de investigar como se dá a ativação e a posterior interação entre a molécula CH_4 e a superfície do catalisador e assim entender quais os mecanismos que regem a formação da ligação C – C. O entendimento das condições que influenciam a formação dessa ligação e os aspectos de seletividade para a obtenção de determinados produtos são de fundamental importância, não somente para o processo não oxidativo, como também para o desenvolvimento de todos os processos que visam à utilização desse gás de maneira mais racional, do ponto de vista ambiental, e mais vantajosa economicamente.

A força motriz por trás das pesquisas em catálise deve-se à crescente necessidade de nossa sociedade por energia mais barata e grandes quantidades de insumos químicos produzidos por tecnologias de manufatura ambientalmente mais benignas. É consenso na comunidade científica que o desafio da catálise neste século é desenvolver sistemas catalíticos com seletividade de 100% para o produto desejado em todos os seus processos. Isso permitirá uma manufatura limpa, eliminando a produção de compostos laterais não desejados, enquanto diminuem o desperdício de matéria-prima. Sistemas nanoestruturados aparecem como uma alternativa interessante, pois oferecem características únicas de reatividade que podem ser

adequadas a uma enorme variedade de oportunidades para inovação nesses processos.

O campo da catálise utilizando materiais nanoestruturados cresceu exponencialmente na última década. Em uma primeira aproximação, apenas devido à alta razão superfície/ volume se comparada aos sólidos estendidos, nanomateriais já seriam extremamente atrativos para aplicação em catálise. Ser pequeno então, significa que uma maior quantidade de átomos pode ser usada no processo catalítico nas interfaces. Além disso, mais átomos podem ocupar posições em cantos e arestas da superfície da partícula, posições de mais baixa coordenação, tornando-a muito mais reativa.

Porém, não são somente as propriedades relacionadas à relação área/ volume que chamam a atenção no campo da nanociência. São muitos os fatores que influenciam a atividade de um catalisador nanoestruturado. A estrutura física das superfícies arranjadas em escalas atômicas e a alteração da estrutura eletrônica dos agrupamentos originados na redução de tamanho dos sólidos são fatores chave no entendimento dos principais pontos que governam as questões de seletividade.

Em meados da década de 1990, El-Sayed e colaboradores demonstraram que nanopartículas de metais de transição podem ser sintetizadas com diferentes morfologias (AHMADI 1996). A partir de então, pesquisadores começaram a usar catalisadores nanoestruturados em estudos de seletividade, iniciando suas investigações em função de parâmetros como forma e tamanho na reatividade dos catalisadores.

Na literatura atual, o desenvolvimento de métodos sintéticos para a construção de catalisadores nanoestruturados monodispersos é tema recorrente. Apesar da grande quantidade de publicações bem sucedidas no tema, ainda não foi desenvolvida uma metodologia geral para a síntese de um dado material na qual é possível obter dimensões e padrões morfológicos precisamente pré-definidos uma vez que diversos estudos demonstram que o controle rigoroso das características morfológicas de, por exemplo, metais suportados podem levar a expressivos aumentos na atividade e seletividade para reações sensíveis a estrutura.

Apesar de ser possível sintetizar, pelo método convencional de impregnação, catalisadores cujas partículas metálicas tenham tamanho menor que 10 nm, esse método não oferece controle algum sobre a distribuição de tamanho e morfologia dos metais suportados. Como exemplo (MIYAZAKI, 2003), tem-se o catalisador Pt-Engelhard (Pt/ SiO₂), que possui diâmetro médio de partícula de 2,4 nm (calculado a partir da isoterma de adsorção de CO) e forma arredondada irregular, obtido pelo método de impregnação. Este teve sua atividade comparada a sistemas de Pt/ γ -Al₂O₃

de morfologia bem definida e tamanho médio de partícula variando de 7 a 13 nm, em reações de redução de NO com CH₄. O catalisador comercial Pt-Engelhard exibiu uma seletividade muito maior para a produção de CO e NH₃ – e não aos produtos desejados CO₂ e N₂ – do que os catalisadores maiores e mais homogêneos.

Logo, fica difícil estabelecer relações entre as características de reatividade catalítica e morfologia dos catalisadores preparados pelos métodos de impregnação.

A influência do suporte sobre a atividade catalítica, devido a interações eletrônicas que se originam durante o procedimento de síntese também dificulta a determinação de propriedades fundamentais para o desempenho da fase ativa. A alta heterogeneidade da superfície do suporte proporciona diversos graus de interação metal-suporte, originando um catalisador composto por uma fase metálica não homogênea, em termos de reatividade, o que pode acarretar processos catalíticos de baixa seletividade.

O desenvolvimento de catalisadores para a nova era tecnológica da catálise, com maiores preocupações ambientais (e não menores econômicas), depende diretamente do entendimento dos componentes moleculares de construção dos materiais que influenciam seletivamente os processos catalíticos e da incorporação desses conhecimentos aos procedimentos de síntese.

1.2 Objetivos

Esta tese está inserida dentro da linha de pesquisa do NUCAT que vem se dedicando aos diferentes aspectos da química do C1, entre outros sistemas catalíticos.

De acordo com a revisão bibliográfica apresentada foi possível obter um panorama geral dos desenvolvimentos em acoplamento não oxidativo de metano. A grande quantidade de estudos realizados teve seu foco na influência de parâmetros como temperatura de adsorção de CH₄ e hidrogenação, condições de fluxo e tempo de exposição dos catalisadores ao metano sobre a quantidade de metano convertido e a distribuição de produtos originados nos dois passos do processo.

Os catalisadores utilizados nesses estudos foram obtidos através dos métodos convencionais e pouco foi discutido sobre suas propriedades de reatividade superficial e a influência destas no processo. Os poucos trabalhos que compararam atividades de catalisadores diferentes levou em consideração principalmente os aspectos de composição deixando as características estruturais de fora da discussão. Os metais mais estudados foram platina e rutênio, entre os metais nobres e entre os não nobres o cobalto foi o mais explorado.

Porém, quase não há estudos que relacionem a estrutura e morfologia dos catalisadores reais com característica de atividade e seletividade.

Desta forma, o objetivo geral desta tese é o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados de Pd (suportados em alumina) e Ni (suportados em sílica) e o estudo de sua aplicação na reação de acoplamento não oxidativo de metano. Como objetivos específicos este trabalho visa:

- a preparação de catalisadores nanoestruturados de Pd, e Ni;
- a utilização de dois tipos de alumina (alfa e gama) no caso dos catalisadores de Pd, de forma a influenciar a dispersão metálica e o estudo seus efeitos nas propriedades dos catalisadores sintetizados;
- a caracterização da natureza das espécies metálicas superficiais;
- a determinação de atividade catalítica e seletividade dos catalisadores em reações de homologação de CH_4 ;

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Ativação e Acoplamento Não Oxidativo de Metano

2.1.1 Histórico

Os primeiros relatos sobre a interação entre metano e metais de transição surgiram em meados da década de 1930, e envolveram estudos cinéticos de troca isotópica entre CH_4 e deutério molecular em catalisadores de níquel (MORIKAWA 1935, MORIKAWA 1936, KUBOKAWA 1938). Esses trabalhos pioneiros trouxeram importantes contribuições para o desenvolvimento da química do C1, e foram a base de toda a longa lista de estudos subseqüentes que surgiram a partir de então sobre o processo de ativação de metano. Posteriormente, outros grupos de pesquisa exploraram vastamente o tema, realizando uma série de estudos sobre a dissociação de CH_4 , sua interação com diferentes moléculas deuteradas e os intermediários de reação ($\text{CH}_x + \text{H}$) sobre a superfície de filmes metálicos (WRIGHT 1958, KEMBAL 1959, FRENNET 1974).

As principais conclusões originadas por estes trabalhos podem ser sumariadas da seguinte forma: a adsorção de metano sobre superfícies metálicas é um processo ativado, exotérmico, de natureza dissociativa e homolítica.

Desde então, o interesse acadêmico sobre o tema aumentou cada vez mais e hoje são numerosos os estudos presentes na literatura sobre ativação/dissociação de metano sobre superfícies de metais de transição, principalmente no que se refere aos estudos com superfícies modelo, na forma de filmes metálicos ou monocristais. Um artigo de revisão escrito recentemente por Choudhary *et al.* (2003) traz uma listagem com grande parte das publicações existentes na literatura atual sobre este tópico.

2.1.2 Ativação do Metano: Fundamentos de Química de Superfície sobre Metais de Transição

Estudos para determinação da cinética de adsorção de CH_4 sobre superfícies metálicas que associa equipamentos para estudos cinéticos e métodos de análise superficial (XPS, HREELS, entre outros) permitem o estudo da estrutura atômica e propriedades eletrônicas superficiais exibidas durante o desenvolvimento de atividade catalítica, bem como a identificação das espécies intermediárias presentes na superfície após a adsorção no substrato (SZANYI 1993).

A dissociação do metano é considerada o passo determinante no processamento de gás natural. Devido a este fato vários estudos cinéticos foram desenvolvidos com intuito de investigar as propriedades de adsorção do CH_4 (dentre elas o coeficiente de adesão,

sticking probability) sobre a superfície de monocristais. Com este propósito duas técnicas foram largamente utilizadas. Estas são conhecidas como *molecular beam* e *bulb*, ou seja, de feixe molecular e de ampola. Os experimentos são realizados através do bombardeamento da superfície do metal com um feixe de metano com energia controlada que é produzido pela expansão adiabática de um fluxo de CH₄ diluído em gás inerte (normalmente He); a diferença entre esses dois métodos é que na técnica *bulb* o fluxo incidente é de alta pressão (> 1 Torr) se comparado a *molecular beam* (~0,2 Torr). Essas técnicas permitem o controle de parâmetros relacionados à molécula incidente, como energia translacional e vibracional e ângulo de incidência (CHOUDHARY, 2003).

Os resultados originados por tais investigações mostram que a dissociação do metano sobre metais de transição pode ocorrer pelos mecanismos de dissociação direta (DDM – direct dissociative mechanism) ou por um mecanismo mediado por um estado precursor ancorado (PMM – precursor mediated mechanism). No mecanismo DDM a dissociação ocorre durante o impacto sobre a superfície. Neste caso, espera-se que a probabilidade inicial de reação aumente com o aumento da energia cinética do gás incidente. No mecanismo PMM, primeiramente ocorre a adsorção da molécula, que depois de acomodada sobre a superfície pode sofrer dessorção ou dissociação. Este mecanismo é fortemente dependente da probabilidade inicial de adsorção. Diferentemente do mecanismo DDM, para o PMM a probabilidade de reação inicial deve diminuir com o aumento da energia cinética da molécula incidente. Inúmeros autores desenvolveram essa linha de estudos sobre uma variedade de metais de transição, entre eles Ni, Pd e Pt, e a maioria deles chegou ao consenso de que o mecanismo que deve prevalecer nessas superfícies é o DDM (LEE, 1987, WANG, 1992, VALDEN, 1996).

Através de estudos com LEED (difração de elétrons de baixa energia) Johnson e colaboradores (MAIRE 1970) estabeleceram que a quimissorção de metano é um processo sensível a estrutura. Os autores observaram diversas faces de níquel cobertas com espécies CH₂ organizadas de forma particular em cada face. Posteriormente, Goodman e colaboradores reforçaram tais resultados mostrando diferenças significativas nas energias de ativação para a adsorção de CH₄ em superfícies de Ni(100), Ni(100), Ni(110) (BEEBE 1987). Mais recentemente, demonstrou-se que a dissociação de metano em superfícies de monocristais de Ru forma uma série de espécies intermediárias de hidrocarbonetos com um ou dois átomos de carbono. Em superfícies de Ru(11-20) três tipos de resíduos carbonáceos são encontrados: metilideno (CH), vinilideno (CCH₂) e etilideno (CCH₃), além de carbono grafite. Em Ru(0001) somente espécies metilideno, vinilideno e grafite puderam ser observadas (WU 1994).

Como pode ser observado a partir dos dados expostos até o momento, os estudos envolvendo técnicas de superfície com catalisadores modelo versam sobre a dissociação do metano e as espécies originadas nesta dissociação. Pouca ou nenhuma referência se fez

até aqui sobre o processo de nucleação das espécies geradas após a ativação do CH₄. Com exceção do trabalho desenvolvido por YANG *et al.* que, através de análises por HREELS, demonstrou em aparato de feixe molecular a existência de espécies CH₃, presentes em superfícies de Ni a 47 K. Com o aumento da temperatura a 140 K, fragmentos CH começam a surgir e a sofrer recombinação a C₂H₂ em temperaturas próximas a 230 K, com dessorção de H₂ em 395 K. O aquecimento da superfície a essa temperatura favorece a trimerização das espécies C₂H₂ adsorvidas com a dessorção de benzeno a 430 K (YANG, 1989).

A utilização dessas técnicas permite uma comparação direta entre as velocidades de reação obtidas em superfícies de monocristais com as de catalisadores reais suportados. Para reações insensíveis à estrutura pode ser obtida uma excelente concordância entre os estudos realizados com monocristais e os correspondentes catalisadores suportados com alta área superficial. Para reações sensíveis à estrutura, os diferentes tipos de sítios, bem como os efeitos estruturais podem ser estudados devido à alta resolução obtida com tais técnicas (GOODMAN, 1996).

2.1.3 Estudos Teóricos: Utilização de Métodos Computacionais no Estudo da Ativação do Metano em *Clusters* Metálicos

Estudos teóricos envolvendo as interações que ocorrem entre a superfície do catalisador e o substrato durante o processo catalítico têm sido amplamente realizados desde a década de 1980, através de cálculos e simulações computacionais.

Entre os primeiros relatos do uso de métodos computacionais para simular as interações entre adsorbato/ fragmentos moleculares sobre superfícies metálicas dois em especial devem ser citados: o trabalho publicado pelo pesquisador Hoffman em 1988 e outro publicado por Van Saten, em 1992.

Hoffmann *et al* (ZHENG 1988) estudaram as ligações entre os fragmentos CH₃, CH₂ e CH a as superfícies Ti(0001), Cr(110) e Co(0001) utilizando o método de Hückel estendido. Segundo o artigo, todas as espécies CH_x possuem a tendência de restaurar o número de coordenação inicial, diminuído devido ao rompimento da ligação C – H sobre a superfície. Isto leva a preferência dos fragmentos por sítios específicos: CH₃ preferem os sítios tipo *top* (sobre UM átomo), CH₂ sítios em ponte (*bridge sites*) e CH os sítios entre três núcleos metálicos (conhecidos como sítios do tipo *hollow*). Espécies CH₃ interagem fortemente com sítios *top* em superfícies de metais que possuem orbitais d com alta ocupação, pois o comportamento antiligante da interação desfavorece sítios com maior coordenação; conclusões similares foram aplicadas aos demais fragmentos. Portanto, a mobilidade destes fragmentos é reduzida sobre superfícies com alto preenchimento de orbitais d. Durante o acoplamento de espécies C₁, a formação da ligação C – C ocorre um

preenchimento inicial dos orbitais σ^* que se esvaziam a medida que a reação procede, ficando abaixo do nível de Fermi.

No estudo conduzido por Van Santen (1992) a reatividade de superfícies de metais de transição foi estudada e as seguintes conclusões foram obtidas: a adsorção de espécies sobre a superfície é favorecida em sítios de alta coordenação (que favoreçam a geometria mais estável do adsorbato); a energia de adsorção diminui fortemente com o aumento da ocupação da banda de valência (devido à ocupação de orbitais antiligantes originados pela interação superfície-adsorbato). O autor ainda observou que, da mesma forma que ocorre em complexo de metais de transição, a energia de adsorção é dominada por interações de doação e retrodoação de elétrons que são controladas pelos orbitais HOMO e LUMO, respectivamente; sendo que a retrodoação de elétrons é favorecida por interação de alta coordenação entre adsorbato-superfície.

Vários estudos teóricos sobre a ativação do metano e quimissorção de CH_x sobre a superfície de metais de transição foram recentemente publicados baseados em cálculos *ab initio*. Através dos valores de energia obtidos para cada passo do processo de desidrogenação do metano e para cada intermediário de reação, é possível identificar sítios e os metais mais ativos/ seletivos para a formação de cada um desses intermediários e dessa forma correlacioná-los com dados experimentais a fim de que os mecanismos de reação possam ser elucidados.

Pesquisadores chineses publicaram no ano de 2002 um estudo comparativo de quimissorção e conversão de metano em uma série de superfícies metálicas (Pt(111), Rh(111), Ru(0001), Ir(111), Cu(111) e Ni(111)) (IN, 2002), utilizando o método UBI-QEP (unity bond index-quadratic exponential method). Os autores obtiveram os valores de energia de dissociação de todas as ligações C – H do metano e determinaram que a principal espécie do metano dissociada é o CH_3 , pois a maior barreira energética para quebra dessa ligação foi encontrada para a reação $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$, para todas as superfícies. Os cálculos mostraram que a força de adsorção das espécies CH_x ocorre na seguinte ordem $\text{Ru} > \text{Ni} \sim \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Cu}$. A dissociação do metano sobre o plano Ru(0001) é a mais favorável, já que possui a menor energia de ativação (E_a). O Cu (111) foi o metal que apresentou maior valor de energia de ativação para dissociação do metano. As barreiras de ativação para a reação de acoplamento seguem a tendência oposta a da adsorção: para os metais Pt(111) e Cu(111) esses valores são bastante pequenos, no entanto, é muito maior para o Ru(0001). Esse comportamento é esperado uma vez que quanto maior a força de adsorção sobre a superfície, maior deve ser a energia necessária para dar mobilidade às espécies superficiais de forma que possam migrar pela superfície e encontrar outros fragmentos com os quais possam reagir. Os autores ainda puderam concluir que devido à alta energia de ativação para desidrogenação do CH_3 , eteno deve ser formado na reação através de desidrogenação de etano e não acoplamento de CH_2 . Ainda,

que C_2H_6 seria o principal produto da reação de acoplamento não oxidativo de metano, especialmente nas superfícies de Pt(111) e Cu(111) (IN, 2002).

No mesmo ano, Ciobica *et al.* (2002) publicaram um estudo termodinâmico da dissociação de metano (e dos intermediários CH_x , onde $x = 4 - nH$) em superfície de rutênio(1120) aplicando-se o método de Teoria de Densidade Funcional Periódica e comparou os resultados obtidos para Ru(0001). Os autores determinaram que para a superfície aberta Ru(1120) a espécie mais estável é CH_2 ; que os intermediários CH_x ($1 < x < 3$) são mais estáveis quando adsorvidos em sítios em ponte (entre dois núcleos); já a espécie C (carbono totalmente desidrogenado) tem adsorção preferida em sítios tipo *top* (sobre o átomo). Baseado nos sítios mais estáveis calculados para cada intermediário de reação, foi proposto um mecanismo que descreve a trajetória energética mais factível sobre essa superfície, Figura 2.1.

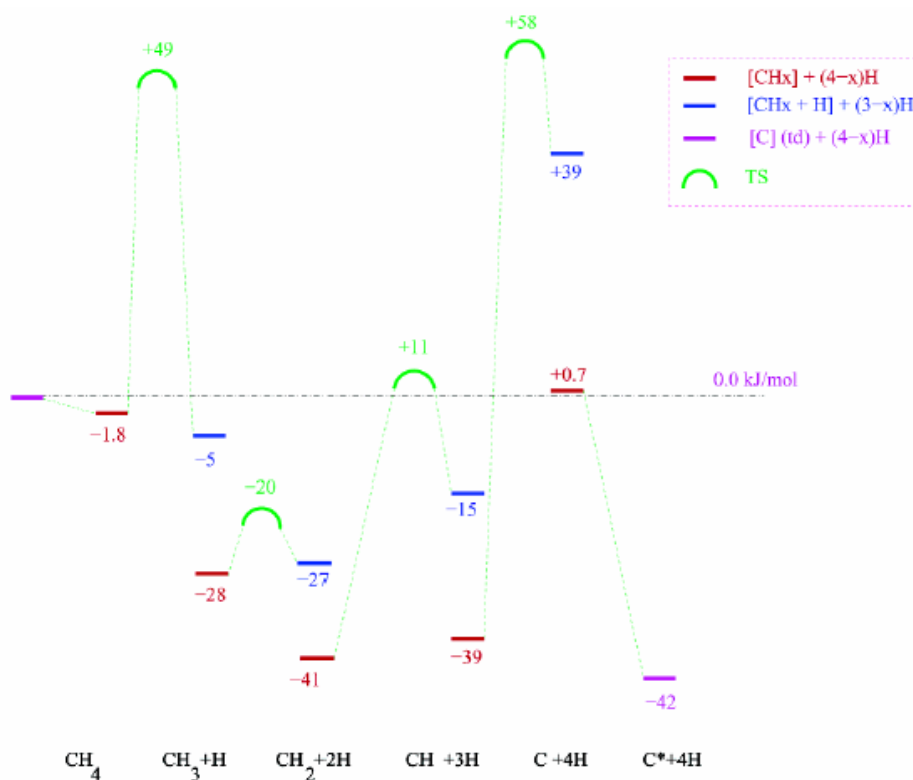


Figura 2.1: Caminho de reação para a ativação total do metano sobre a superfície Ru(1120) (CIOBICA, 2002).

Comparando os resultados obtidos sobre Ru(0001) e Ru(1120), constatou-se que as espécies CH_x são mais fortemente ligadas a primeira superfície do que em Ru(1120), isto ocorre porque os intermediários CH_x preferem adsorver-se em sítios tipo *hollow* (sítios entre três núcleos) que são ausentes nessa projeção cristalográfica Ru(1120). Este resultado indica que as espécies CH_x são mais reativas em Ru(1120) do que em Ru(0001) e, portanto, o acoplamento entre essas espécies seria mais favorecido sobre a primeira superfície, que é menos densa.

Em 1995, foi proposto por ZHIDOMIROV *et al.* um modelo de ativação de metano, via mecanismo de adição oxidativa em complexos de metais de transição do tipo $MCl(PH_3)_2$ para os metais Pt, Rh e Ir. Este modelo, baseado em cálculos *ab initio*, propõe uma abordagem que facilita o entendimento das interações eletrônicas entre o complexo e o ligante, fundamentais para que ocorra a ativação da ligação C – H.

A análise da mudança na densidade eletrônica ao longo do caminho de reação mostrou que o metal inicialmente possui uma carga positiva devido à presença dos ligantes Cl, retiradores de elétrons; desse modo o CH_4 pode atacar a face *trans* no complexo, Figura 2.2B. Enquanto isso, as características dos ligantes PH_3 permitem um fluxo de elétrons em direção ao metal e regula a sua capacidade para formar ligação com o átomo de H. A energia de ativação necessária para que esse processo ocorra tem forte dependência com a ocupação dos orbitais do metal, que nesse caso possui carga formal igual a zero (ZHIDOMIROV, 1995).

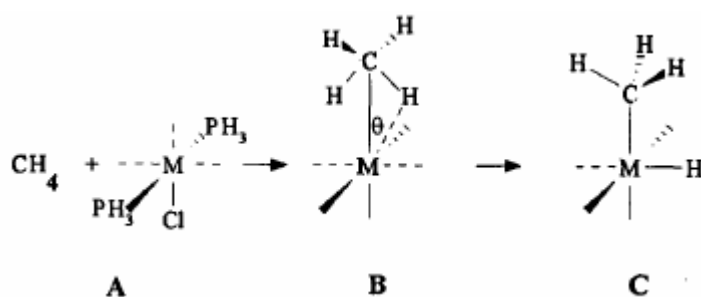


Figura 2.2: Esquema de reação da ativação do metano em $MCl(PH_3)_2$ (ZHIDOMIROV, 1995).

Os resultados obtidos para os metais estudados indicam que para a Pt (d^9s^1) essa barreira é tão alta que a ativação da ligação C - H seria pouco significativa. No caso dos isoeletrônicos Rh e Ir (d^7s^1) os cálculos prevêm alta atividade desses complexos metálicos a adição oxidativa de metano. Isso porque esses dois últimos metais possuem maior flexibilidade para receber densidade eletrônica do ligante PH_3 , por mecanismo retrodoação (ZHIDOMIROV, 1995).

Os autores propuseram um mecanismo qualitativamente semelhante para a ativação do metano em superfícies metálicas. Cálculos obtidos pelos métodos de aproximação de *clusters* e Hartree-Fock para uma superfície de Ni(100) mostraram a necessidade da geração de dois sítios. Um com capacidade acceptora para formação da ligação Ni – CH_3 e o segundo com excesso de densidade eletrônica para a formação da ligação Ni – H. Esse último sítio aparece durante a reação, mas eles são remotos aos centros de nucleação da ligação Ni – CH_3 e, conseqüentemente, não seriam favoráveis para receber o H proveniente do CH_4 e estabilizar o estado de transição durante sua dissociação.

Desta forma, é possível então fazer uma analogia entre estudos envolvendo os complexos de metais de transição e as superfícies metálicas. É necessário que a última apresente capacidade aceptora para o primeiro passo da ativação e doadora para a segunda. Tais centros controlam a ruptura da ligação C – H para a formação de duas novas ligações M – C e M – H sendo que os dois ligantes com propriedades opostas do complexo $MCl(PH_3)_2$ funcionam como cada um dos sítios metálicos adjacentes ao centro de adsorção.

Segundo Somorjai (SOMORJAI, 1994), a compensação energética para a formação de duas novas ligações sobre a superfície de metal pode ser obtida pela distorção do retículo cristalino ao redor do sítio de adsorção. Os átomos da sua primeira esfera de coordenação adquirem novas posições relativas, isto é, mudanças nos ângulos e comprimentos de ligação com seus vizinhos mais próximos que ajustam a densidade eletrônica do átomo central para que este possa acomodar o novo ligante. Este processo é conhecido como reestruturação induzida da superfície. A necessidade de reorganização da superfície dificulta a formação de sítios ativos adjacentes (os ganhos em energia devido à adsorção do CH_4 não superam a desestabilização causada pela tensão devido à geometria não favorecida e aos efeitos repulsivos gerados na estrutura) já que seus vizinhos são todos ligantes de mesma natureza. A adição de promotores a um catalisador metálico seja pela introdução de defeitos na estrutura ou pela formação de novas interfaces na superfície do material, oferece a capacidade de modular as propriedadesceptoras/ doadoras da superfície metálica e favorecer a formação de um número maior de sítios e a diminuição da distância entre eles.

2.1.4 Ativação e Conversão de Metano a Baixas Temperaturas

Diversas formas de acoplamento de metano conduzido a baixas temperaturas já foram relatadas na literatura. Os sistemas mais extensivamente estudados são os catalisadores baseados em metais de transição. Além deste, também é necessário citar: o acoplamento fotoinduzido, o acoplamento em sistemas de membranas, a utilização de catalisadores superácidos e superbásicos e a ativação do metano em fase homogênea; porém estes últimos métodos citados estão fora do escopo deste trabalho e não fazem parte da revisão bibliográfica apresentada a seguir.

2.1.4.1 Homologação de Metano a Hidrocarbonetos Superiores: Processo em Duas Etapas

O processo não oxidativo de homologação de metano foi proposto por dois grupos de pesquisa de forma independente no início da década de 1990 (BELGUED 1991, KOERTS 1991). A metodologia proposta consiste de um processo de duas etapas, que

envolve a decomposição prévia do metano seguida pela hidrogenação dos resíduos carbonáceos formados na superfície de um catalisador metálico suportado.

No trabalho de Belgued *et al.* (1991) primeiramente foi estudada uma seqüência isotérmica para o processo, em temperatura moderada. No primeiro passo, metano puro em condições de alto fluxo ($400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), foi admitido em sistema de microrreator de leito fixo sobre 100 mg de um catalisador padrão de platina/ sílica (EUROPT-1) a 523 K. Como resultado da quimissorção dissociativa do metano, obteve-se etano e hidrogênio evoluindo em fase gasosa numa proporção aproximada de 1:10, o que indicou que espécies de C deficientes em hidrogênio permaneceram adsorvidas sobre a superfície. O passo de hidrogenação das espécies adsorvidas, realizado sob fluxo de H_2 puro a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, resultou na formação de uma série de hidrocarbonetos saturados de C_1 a C_7 , sendo que mais de 19 % do metano adsorvido sobre o catalisador foi transformado em compostos tipo C_{2+} .

Nesse procedimento isotérmico, os autores superaram as limitações termodinâmicas, inerentes à homologação do metano na ausência de um agente oxidante, pela remoção do hidrogênio da superfície do catalisador no primeiro passo com a utilização de altos fluxos de metano. Dessa forma, foi possível remover hidrogênio da superfície, em condições de baixas pressões parciais, enquanto a concentração de resíduos carbonáceos aumentava sobre a superfície.

A influência do metal no acoplamento de CH_4 também foi avaliada pelo grupo. Além da Pt, foram estudados Co, Ru, Rh, Pd, Ni e Fe. Os melhores resultados, em termos da produção de C_{2+} , foram obtidos para os metais Pt, Ru e Co, respectivamente (AMARIGLIO 1995).

Além da natureza do metal, a influência da temperatura também foi avaliada de forma bastante abrangente no passo de quimissorção de CH_4 , principalmente, e durante a hidrogenação dos resíduos da superfície. Para os catalisadores de Pt, o grupo estudou a quimissorção de metano em temperaturas que variaram da temperatura ambiente até 400°C . A utilização de temperaturas mais brandas (aproximadamente a 200°C) resultou em menor quantidade de metano adsorvido no passo de quimissorção, porém levou a um maior rendimento para hidrocarbonetos superiores (C_{2+}).

Em trabalho publicado em 1992 (BELGUED 1992), os autores compararam as atividades de metais como Co e Ru, sobre sílica com a Pt e mostraram que Ru é o metal mais ativo para a ativação do CH_4 , em termos da quantidade de metano quimissorvida a temperaturas mais brandas. Os máximos em atividade (em termos do rendimento a C_{2+}) foram encontrados a diferentes temperaturas para cada metal. Para o catalisador de Ru, a temperatura que proporcionou o melhor rendimento em hidrocarbonetos (37%) foi 433 K; enquanto para a Pt foi 523 K (19 %) e Co 548 K (7 %). Observou-se que para os metais Ru e Co a operação em temperaturas mais brandas leva a formação de hidrocarbonetos de

cadeia mais longa, enquanto com a Pt, ocorre o contrário. Este efeito da temperatura sobre a distribuição dos produtos pode ser atribuído à questão do equilíbrio entre os processos de homologiação/ hidrogenólise que estão envolvidos na segunda etapa do processo de acoplamento do CH₄. Para Co e Ru, ambos possuem alta capacidade de hidrogenólise que se destaca em temperaturas mais elevadas. Como a Pt é bem menos efetiva neste processo, o aumento da temperatura favorece a dessorção de moléculas mais pesadas (BELGUED 1996ab, AMARIGLIO 1998).

Também foram realizados experimentos em sistema de batelada utilizando o catalisador EUROPT-1. Observou-se que os rendimentos a compostos C₂₊ podem chegar a 42 %, da mesma ordem de grandeza que os procedimentos em leito fixo (com relação à quantidade de metano adsorvida). Esses resultados foram obtidos com a utilização de um *trap*, de catalisador de Pd, para remoção do hidrogênio formado na decomposição do CH₄ sobre a superfície metálica (AMARIGLIO 1994, PAREJA 1994). Na ausência da *trap* para o hidrogênio o rendimento é consideravelmente menor.

Os autores também estudaram a influência do tempo de exposição do catalisador aos altos fluxos de metano praticados na primeira etapa do procedimento e determinaram que esse fator possui maior influência sobre a distribuição dos produtos do que sobre a quantidade de metano convertido. A quantidade de metano adsorvido sobre a superfície aumenta com o tempo de exposição até atingir um patamar, onde ocorre a saturação da superfície com resíduos carbonáceos. Para os catalisadores de Ru a quantidade de metano mantém-se constante a partir de 10 minutos de exposição, enquanto que para a Pt o patamar é atingido a 2 min. A distribuição de produtos desloca-se para a formação de alcanos mais pesados com o aumento do tempo de exposição. Quando o metal em questão é o Ru a seletividade a etano cai de 88% a 5 s de exposição para 44 % após 20 min. De forma análoga, a seletividade a C₄₊ aumenta de aproximadamente 2 % a 40 % (BELGUED 1992, BELGUED 1996a, BELGUED 1996b).

Em seu último trabalho publicado versando sobre a homologiação de metano, Pareja *et al.* (1999) reportaram um procedimento de quimissorção estática de metano, em sistema de leito fixo, para conversão de CH₄ a hidrocarbonetos superiores, majoritariamente C₅. Foram obtidos altos valores de conversão (até 65 %), através da utilização de ligas capazes de capturar átomos de hidrogênio através da formação de hidretos metálicos. Os autores estudaram uma série destas ligas (NiZr₂, FeHf₂, LaNi₅, NiTi) e determinaram que aquela que proporciona maior eficiência ao processo é a de NiZr₂, devido a sua maior capacidade para formação de hidretos metálicos.

Concomitantes aos trabalhos realizados por Amariglio na França, Van Santen e colaboradores, na Holanda, também publicaram seus estudos sobre acoplamento não oxidativo de metano a temperaturas moderadas. Os princípios básicos que nortearam seus

experimentos basearam-se na formação de carbetos superficiais através da decomposição do metano sobre a superfície de metais a temperaturas mais elevadas que no primeiro caso (da ordem de 773 K ou mais, dependendo do metal) e sua subsequente hidrogenação em temperaturas mais brandas, para a formação de alcanos (KOERTS 1991, KOERTS 1992).

Esses pesquisadores estudaram a adsorção dissociativa de CH₄ em metais de transição do Grupo VIII. Diferentemente do grupo francês, que utilizou fluxo de CH₄ em seus experimentos, realizaram pulsos de metano diluído em hélio na primeira etapa durante três minutos, sobre os catalisadores metálicos suportados em sílica. Os resíduos formados na primeira etapa foram em seguida hidrogenados a temperaturas próximas a 373 K, sendo ambos os procedimentos realizados a pressão ambiente. Dos sistemas estudados, os mais efetivos para a homologação do CH₄ foram Co e Ru, sendo que o maior rendimento (13%) foi observado para o último.

Experimentos de hidrogenação a temperatura programada dos resíduos carbonáceos previamente adsorvidos revelaram a presença de três espécies superficiais diferentes, análogos aos reportados por McCarty and Wise (McCARTY 1979) para os intermediários resultantes da adsorção de CO em estudos sobre síntese de Fischer-Tropsch. A espécie C_α, altamente ativa, predominantemente composta por átomos de C isolados quimissorvidos. Esta fase, que pode ser hidrogenada a temperaturas inferiores a 423 K, é a responsável pela formação dos hidrocarbonetos superiores. A fase C_γ, constituída de carbono grafite, hidrogenável somente em temperaturas superiores a 773 K e a fase C_β, formada por uma estrutura de carbono amorfo, de reatividade intermediária. Esta fase, em equilíbrio dinâmico com as demais fases descritas, que origina predominantemente metano e pequena quantidade de C₂₊, pode ser rapidamente convertida a C_γ pelo envelhecimento das espécies superficiais. Os autores concluem que grande parte dos depósitos de carbono não reage frente ao H₂ devido à formação desse tipo de “carbono ruim” e que a realização de vários ciclos de quimissorção de CH₄/ hidrogenação leva a desativação do catalisador.

Outros grupos de pesquisa que também deram a sua contribuição no campo de acoplamento não oxidativo de metano merecem ser citados.

Solymosi *et al.* (1992, 1994a, 1994b) investigaram a homologação de metano em diferentes sistemas metal/suporte. Os metais mais ativos para a decomposição de CH₄ por sítio, seguiram a ordem: Ru > Rh > Ir > Pd > Pt, enquanto que a efetividade para a formação de alcanos superiores foi: Pt > Ru > Rh > Ir > Pd. Observou-se a formação de hidrocarbonetos até C₆ para Pt, Ru, Rh, Ir, enquanto no caso do Pd somente etano e propano, além de metano foram formados. A adição de Cu a catalisadores Rh/SiO₂

aumentou a quantidade de etano produzida na etapa de quimissorção e ainda a seletividade a compostos C₄ – C₆ durante a hidrogenação (SOLYMOSI 1995).

O grupo de D. W. Goodman (KORANEE 1994, CHOUDAHARY 2002), estudou o sistema Ru/SiO₂ no processo de homologação a duas temperaturas, no qual a adsorção de CH₄ foi realizada entre 773 K e 823 K e a hidrogenação dos resíduos abaixo de 773 K. Estes reportaram um rendimento de 15% em etano para um valor de recobrimento de superfície ótimo. Aqui também foi observada a perda da atividade após poucos ciclos devido a grande quantidade de carbono inativo formado sobre a superfície que não foi hidrogenado na temperatura de operação. Experimentos a pressões da ordem de 10 atm resultaram na mesma atividade que os procedimentos realizados à baixa pressão. Estes resultados foram bastante concordantes com os obtidos com o estudo da decomposição do metano em superfícies de monocristais de Ru em termos das espécies intermediárias encontradas na superfície após a decomposição do metano.

Borko *et al.* (1996) compararam as atividades de catalisadores monometálicos Co e Pt suportados em zeólita NaY, com o respectivo correspondente bimetálico Co-Pt/NaY. Os autores observaram, além da maior atividade para quimissorver metano na primeira etapa, que o catalisador bimetálico converte 100 % do metano adsorvido com mais de 83 % de seletividade a hidrocarbonetos superiores. O aumento da atividade global do sistema foi atribuído a maior redutibilidade do Co em presença de Pt (LU 1992), aliada a uma capacidade maior para a formação de ligações C – C, e também devido a efeitos sinérgicos de interação entre os dois metais.

Ma *et al.* observaram que a reatividade de nanopartículas de platina estabilizadas com PVP (polivinilpirrolidona) suportadas em diversas zeólitas frente ao acoplamento do metano aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, enquanto a distribuição de produtos C₂₊ é enriquecida com produtos mais pesados conforme o aumento do tamanho das nanopartículas (MA 2005).

Lu *et al.* (2001) estudaram ligas amorfas de níquel-boro e níquel monometálico suportado em uma variedade de zeólitas além de γ -alumina e sílica e verificaram que as ligas amorfas apresentaram maior seletividade a espécies C₂ e C₃ que seus análogos monometálicos, apesar dos valores de conversão não apresentarem variação. O aumento na seletividade foi atribuído à escala nanométrica da fase, sua desordem a curtas distâncias e deficiência eletrônica provocada pela presença de B na estrutura.

2.1.4.2 Recentes Avanços no Campo da Ativação de Metano Realizados em Nosso Grupo de Pesquisas

Recentemente foi desenvolvida uma tese de doutorado em nosso laboratório versando sobre a ativação de metano (MARTINS 2004a). Este trabalho foi pioneiro no Brasil

em acoplamento não oxidativo. Durante o desenvolvimento deste, foram estudados catalisadores do tipo metais suportados, sólidos superácidos e sólidos superbásicos. Os experimentos para avaliação da atividade catalítica foram realizados de duas formas distintas: quimissorção ativada em pulso de metano, seguido da hidrogenação das espécies adsorvidas e quimissorção em fluxo de metano também seguida pela hidrogenação dos resíduos de C superficiais. Em ambos operando em sistema isotérmico, ou seja, a adsorção de CH₄ sobre os catalisadores foi realizada a mesma temperatura que o segundo passo da reação, a reação com hidrogênio.

Dentro do estudo envolvendo os metais suportados foi dado enfoque a: influência do suporte (SiO₂, Al₂O₃ e ZrO₂) sobre a atividade do sistema 5 % Pt; natureza dos metais Pt, Pd, Ru e Rh (em teores de 5 %) quando suportados em Al₂O₃ (MARTINS 2004b); e, para o sistema de catalisadores Pt/Al₂O₃, influência do teor metálico, vazão do metano e tempo de exposição. Ainda, avaliou-se o efeito da adição de MoO₃ em mistura mecânica aos catalisadores.

Para experimentos realizados por quimissorção em pulso de CH₄ estabeleceu-se a seguinte ordem de atividade para os catalisadores metálicos suportados em alumina Rh > Ru > Pd > Pt com aumento linear em função da temperatura, estando esses ou não em mistura mecânica com MoO₃. Os produtos evoluídos na fase gasosa durante a decomposição do metano foram H₂, CO e CO₂ e, da hidrogenação dos resíduos de carbono inicialmente formados somente metano foi detectado. Tais resultados foram justificados pelo fato das condições em que foram realizados esses testes não promoverem a formação uma alta cobertura da superfície capaz de favorecer a nucleação de átomos de carbono para a formação de ligações C – C.

De fato, experimentos em condições de pulso de CH₄ somente proporcionam resultados expressivos para a formação de hidrocarbonetos C₂₊ quando operados em temperaturas de quimissorção superiores a 673 K (VAN SANTEN 1991, VAN SANTEN 1992). Basicamente, as espécies geradas na superfície devem ser entendidas como átomos isolados de C, que posteriormente são hidrogenados a metano; ou espécies capazes de migrar para interface metal-suporte onde interagem com hidroxilas ou íons O²⁻ presentes na superfície do suporte oxídico dando origem a espécies carbonatadas (que permanecem ligadas à superfície) ou óxidos de carbono liberados para a fase gasosa.

Os resultados descritos acima diferem fortemente dos obtidos quando os experimentos são realizados em condições de alto fluxo de metano. Para estes, observou-se a formação de compostos C₂ e C₃, tanto na etapa de quimissorção de metano (sempre associados à liberação de H₂) quanto no passo subsequente de hidrogenação, dependendo da natureza do metal.

Durante a quimissorção do metano, a Pt mostrou os melhores resultados para a formação de C₂₊, seguida dos metais Pd e Rh, respectivamente, sendo que propano e

propeno foram detectados somente para Pt e Pd. Não foi observada a evolução de nenhum gás, além de hidrogênio durante a adsorção dissociativa de CH₄ sobre Ru devido a sua alta capacidade de hidrogenólise. Durante a hidrogenação dos resíduos de carbono superficiais, o produto majoritário formado foi metano para todos os catalisadores. A atividade dos metais suportados em alumina seguiu a ordem Rh > Ru > Pd > Pt, levando-se em consideração aqui a quantidade de carbono hidrogenado. No entanto, somente o catalisador Pt/Al₂O₃ foi seletivo para a formação de etano e propano.

A presença de MoO₃ em mistura mecânica com os catalisadores afetou fortemente o perfil de reatividade destes. Durante a etapa de quimissorção, a atividade de hidrogenólise do Ru foi diminuída e etano e eteno puderam ser observados em temperaturas de 513 K e 633 K, respectivamente. A ordem de atividade desta etapa foi alterada de forma que Pd exibiu capacidade de formação de hidrocarbonetos C₂₊ similar a da Pt, seguidos diretamente por Rh e Ru. Na hidrogenação, uma quantidade crescente de resíduos foi hidrogenado na ordem de atividade Pd < Pt = Rh < Ru. Pt e Ru exibiram padrões inversos de seletividade quanto a produção de hidrocarbonetos C₂ e C₃: há uma diminuição da formação desses gases com o aumento de temperatura para o Ru e aumento em sua produção no caso da Pt, que no último caso foi iniciada somente a 633 K. Somente esses dois metais foram capazes de promover a nucleação dos átomos de carbono quando em reação com H₂.

Quanto ao efeito do suporte verificou-se maior atividade para o sistema de catalisadores de Pt em Al₂O₃, sendo que a sílica apresentou o pior desempenho. A utilização de MoO₃ em mistura mecânica aumentou a efetividade do sistema Pt/SiO₂ e teve um efeito negativo para os demais suportes estudados (alumina e zircônia), durante a etapa de quimissorção de CH₄. No processo de hidrogenação dos intermediários carbonáceos os efeitos de MoO₃ foram positivos para sílica e alumina, sendo que para o primeiro suporte observou-se não só um aumento de dez vezes na produção de metano como também a evolução de etano e propano, compostos que não haviam sido detectados na ausência da molibdênio. No caso da alumina, MoO₃ também promoveu o aumento da quantidade de metano produzida e favoreceu a formação de etano e propano a partir de temperaturas mais brandas em relação ao catalisador sem MoO₃ (593 K), com crescimento de produção linear em função da temperatura. Nessa etapa do trabalho, constatou-se que o aumento na produção de C₂₊ coincide com a diminuição da quantidade de metano formado, o que indica que o aumento da temperatura favorece a nucleação das espécies de C superficiais durante a quimissorção de CH₄ que são hidrogenados a hidrocarbonetos superiores na etapa subsequente. Quando ZrO₂ foi usado como suporte, a adição de MoO₃ levou à formação somente de metano durante a etapa de hidrogenação.

Os resultados descritos até aqui mostraram que os catalisadores metálicos 5 % Pt, Pd, Ru e Rh são ativos no processo de ativação de metano a temperaturas moderadas.

Porém, a presença de etano e eteno como produtos nos dois passos do processo de homologação não significa que houve a formação de ligações C – C entre espécies vizinhas parcialmente desidrogenadas. Etano pode ser formado através da dessorção associativa de espécies metila presentes na superfície, enquanto eteno pode ser originado pela desidrogenação do etano sobre os catalisadores metálicos ou da dimerização de espécies metileno adsorvidas. Diferentemente do processo necessário para a formação de propeno, que requer a nucleação dos átomos de C na superfície, sendo originado da combinação de espécies CH_xCH_y com espécies monoméricas de C. Portanto, somente é possível afirmar a atividade para homologação de metano para os catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os demais sistemas catalíticos estudados por Martins, sólidos superácidos e superbásicos, estão fora do escopo do presente trabalho e não fazem parte desta revisão bibliográfica.

2.1.5 Processo em uma Etapa – Acoplamento Não Oxidativo de Metano a Altas Temperaturas

Em 1993, Wang *et al.* (1993) reportaram pela primeira vez a reação de deidroaromatização do metano para a formação de benzeno e H_2 , principalmente, sobre catalisadores $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ em reatores de fluxo contínuo (WANG, 1993). Desde então, muitos grupos de pesquisa têm se interessado por esse sistema e os progressos obtidos são bastante animadores, principalmente no que diz respeito ao estudo das espécies intermediárias de reação e aos sítios ativos superficiais.

Sabe-se que $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ é um catalisador bifuncional e que ambas as funções catalíticas, espécies Mo e sítios ácidos de Brønsted são essenciais para o desenvolvimento da atividade. A utilização de técnicas que permitem o acompanhamento do sistema em condições semelhantes às de reação foram de vital importância para a elucidação das interações que ocorrem entre as espécies superficiais do catalisador e o metano. Inúmeros estudos utilizando-se XPS e TPSR mostraram a existência de um período de indução nos primeiros estágios da reação (MA, 2000) em que as espécies superficiais de MoO_x são reduzidas a MoC_2 ou MoO_xC_y (WANG, 1997), enquanto produtos como H_2O , CO_2 e CO são liberados nesse primeiro estágio do processo. Dois sítios são necessários para a conversão de metano a hidrocarbonetos superiores e aromáticos: sítios MoC_x para a ativação da ligação C – H e formação das primeiras ligações C – C e sítios ácidos de Brønsted para a oligomerização e ciclização dos fragmentos C_{2+} , originados nos sítios de Mo.

Apesar dos bons resultados de conversão obtidos (normalmente > 15%, limite termodinâmico ~21%), a desativação dos catalisadores $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ pela formação de depósitos carbonáceos é um dos maiores obstáculos para o desenvolvimento do processo.

Weckhuysen *et al.* (1998) identificaram três espécies diferentes de carbono presentes na superfície. A espécie **A** foi atribuída a carbono na forma de grafite (coque aromático, associado aos sítios ácidos), presente nos canais do zeólito. A espécie **B** é a forma carbídica da espécie MoC_2 , presente principalmente na superfície externa. E, finalmente a espécie denominada **C** que é uma forma pré-grafítica, pobre em hidrogênio (associada a sítios de molibdênio), também presente na parte externa. O crescimento da quantidade da espécie **C** durante a reação gradualmente recobre tanto a superfície do zeólito como a fase de carbetto de molibdênio, sendo a responsável pela desativação do catalisador.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores que caracterizaram as espécies de carbono por técnicas a temperaturas programadas (TPSR, TPH, TPCO₂, TPO, TGA) (LIU 2001, MA 2002, LIU 2002). As espécies carbonáceas encontradas como intermediárias na conversão de CH_4 em Mo/HZSM-5 apresentam algumas similaridades àquelas encontradas após o primeiro passo do processo em duas etapas (VAN SANTEN 1991) e àquelas reportadas para a adsorção de CO (McCARTHY, 1979); porém, nos últimos trabalhos, as espécies são classificadas como sendo α a fase ativa, β a pré-grafítica e γ o grafite.

Hamid *et al.* (BOUCHY 2000, DEROUANE-ABD HAMID 2000) reportaram a existência de duas fases de carbetto de molibdênio nas condições de reação: uma fase de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ em estrutura hexagonal de empacotamento fechado e $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ com estrutura cúbica de face centrada. Os autores mostraram por difratometria de raios X e microscopias eletrônicas (de transmissão e varredura) que as espécies $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ são mais ativas que $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ para reações de dehidroaromatização do metano. No entanto, na maioria dos artigos publicados a fase formada sobre a superfície do HZSM-5 durante a reação é a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Uma possível justificativa para essa diferença em reatividade pode ser devido à estrutura mais densa da fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, onde a acomodação de espécies de C adsorvidas seria mais energeticamente desfavorecida. Já foi observado, em estudos sobre o acoplamento oxidativo de CH_4 sobre superfícies de Lantânia - Samária, que óxidos com rede cristalina mais “aberta” possuem maior atividade em reações de acoplamento oxidativo de metano.

Solymosi *et al.* (1999ab) publicaram a formação e reação das espécies CH_3 , CH_2 e C_2H_5 empregando seu correspondente hidrocarboneto halogenado sobre a superfície de MoC_2/Mo (111). Seus resultados demonstraram que os principais produtos originados da adsorção de iodeto de metila (CH_3I) foram: hidrogênio molecular, metano e eteno; não foi observada formação de etano. Espécies CH_2 introduzidas por iodeto de metileno (CH_2I_2) mostraram-se mais reativas a hidrogenação e dimerização. Os autores realizaram experimentos de TPD/TPSR dessas espécies e confirmaram que o acoplamento de CH_2 é mais favorável sobre Mo_2C do que sobre os metais Pt (111) e Rh (111).

Esses resultados mostram a viabilidade da utilização de catalisadores de molibdênio para reações de formação de hidrocarbonetos alifáticos, uma vez que não foi observada a formação de aromáticos. Este resultado é mais um indicativo de que a ativação e dimerização do metano ocorrem nesses sítios e os sítios de Brønsted seriam os responsáveis somente pela oligomerização/aromatização de C_2H_4 . Esse tipo de estudo experimental é fundamentalmente necessário para entender a natureza da reação, seu mecanismo molecular e as questões de seletividade características de cada sistema catalítico.

2.2 Sistemas Nanoestruturados e os Fenômenos da Catálise

Sistemas nanoestruturados são de grande interesse, tanto do ponto de vista da ciência fundamental quanto das aplicações tecnológicas. Atualmente, de forma geral, podem ser considerados como nanoestruturados quaisquer materiais que contenham grãos, *clusters*, lamelas ou filamentos de dimensões inferiores a 100 nm, contanto que suas propriedades sejam diferenciadas daquelas do sólido estendido, em função da restrição das dimensões.

Materiais com estas características têm sido extensivamente estudados nos últimos anos e o pequeno tamanho de suas unidades primárias de construção (sejam estas partículas, grãos ou fases) e a alta razão superfície/ volume resultam em propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas singulares. Estes comportamentos também podem estar associados a efeitos de superfície como superplasticidade, dinâmica de sinterização diferenciada e catálise.

Dentro deste último tópico, devem ser ressaltadas as propriedades associadas a diferentes morfologias, onde atividades e seletividades são fortemente afetadas pela forma e tamanho de partícula e, no caso de fases metálicas cristalinas, pela orientação e exposição preferencial de faces cristalográficas. As reações que sofrem influência dos fatores citados anteriormente, de natureza morfológica, são conhecidas como reações sensíveis à estrutura do catalisador. No contexto da nanociência aplicada à catálise, nanomateriais, por apresentarem uma alta razão superfície/volume quando comparada aos materiais *bulk* e morfologia usualmente diferenciada, acabam por proporcionar excelentes características de reatividade em reações sensíveis à estrutura.

Sabe-se, de estudos envolvendo a utilização de catalisadores modelo (monocristais) em condições de UHV (ultra alto vácuo), que a seletividade é duramente influenciada pela face cristalina exposta. Recentemente, foi reportado um estudo que correlacionou de forma bastante razoável a atividade catalítica de nanopartículas metálicas com diferentes formas à fração dos átomos localizados nos vértices e arestas das estruturas cristalinas (NARAYANAN, 2004).

São os comportamentos originados das características acima citadas que fazem sistemas reduzidos à escala nanométrica tão interessantes do ponto de vista da exploração científica e aplicação tecnológica. Suas propriedades únicas, associadas à capacidade de sintetizá-los em diferentes faixas de tamanhos e formas, fazem esses materiais potencialmente úteis no campo da catálise, vislumbrando-se a possibilidade de projeto de catalisadores mais ativos e mais seletivos a determinados processos.

São várias as rotas que podem ser trilhadas visando à síntese de sistemas nanoestruturados. A metodologia pode envolver a preparação de um novo composto a partir de um precursor, e neste caso o método de síntese é denominado químico, ou pode envolver somente um processo de vaporização e resfriamento do próprio material em questão, sob condições controladas de condensação; e neste caso classifica-se como método físico de preparação.

Os métodos físicos de preparação de materiais nanoestruturados, baseados em síntese em fase gasosa, oferecem grande flexibilidade de composição e alto grau de homogeneidade na geração de *nanoclusters* que vão desde materiais refratários até ligas multicomponentes. Dentre os métodos físicos, vale ressaltar: deposição química de vapor, *sputtering*, litografia por feixe eletrônico, plasma. Devido ao excelente controle de tamanho de grão que esses métodos proporcionam o aparato experimental para cada uma dessas técnicas já se encontra disponível comercialmente, porém requerendo grandes investimentos de capital.

Métodos químicos, por outro lado, exercem o papel principal na síntese de nanomateriais. A vantagem dos métodos químicos de síntese reside na variedade de metodologias disponíveis, na versatilidade do planejamento de características como estruturas e composições, além da maior simplicidade operacional. Materiais obtidos via processos químicos também possuem maior homogeneidade, pois a síntese química permite a interação entre os componentes da mistura reacional em escala molecular. Consequentemente, o entendimento de como a matéria interage e se organiza nessa dimensão permite a compreensão sobre o seu efeito nas propriedades macroscópicas dos produtos desejados.

Entre os métodos químicos podemos citar: precipitação *in situ* de precursores metálicos, sistemas micelares, decomposição térmica, sonoquímica, síntese fotoquímica, redução ou decomposição de ligantes em compostos organometálicos, decomposição química de vapor, método sol gel, entre outros (AIKEN III, 1999, ROUCOUX, 2002).

É muita vasta a literatura que trata da síntese de materiais nanoestruturados devido ao grande interesse nas propriedades desenvolvidas quando a escala de tamanho das partículas se reduz a algumas dezenas de nanômetros ou menos. Devido à vasta literatura criada nos recentes anos no campo de síntese química de nanopartículas, na revisão bibliográfica que trata sobre os métodos de preparação serão enfatizados os aspectos gerais relacionados aos mais importantes métodos do ponto de vista da síntese de nanopartículas de metais de transição com potencial

aplicação em catálise; suas peculiaridades e o estado da arte, levando-se em consideração as vantagens e desvantagens associadas a cada um.

A seguir serão apresentados os métodos de síntese de nanopartículas metálicas mais comumente utilizados, bem como os mais efetivos na obtenção de materiais com estreita distribuição de tamanho, morfologia controlável e mais promissores do ponto de vista de sua utilização para preparação de catalisadores.

A escolha das metodologias de síntese que serão utilizadas no decorrer deste trabalho de tese foi fruto de um longo estudo bibliográfico que levou em consideração o grau de complexidade do método, sua reprodutibilidade, a viabilidade experimental, e as propriedades dos materiais obtidos por cada um dos procedimentos. A revisão bibliográfica realizada abordou somente os métodos escolhidos para a preparação dos catalisadores, e nela serão apresentados os aspectos históricos, os fundamentos que regem os procedimentos de síntese e alguns exemplos interessantes sobre as propriedades de catalisadores selecionados sintetizados por essas metodologias.

2.2.1 Método Sonoquímico

2.2.1.1 Aspectos Gerais

O termo *sonoquímica* é utilizado para denominar a utilização do ultra-som como ferramenta laboratorial. O ultra-som compõe uma região do espectro eletromagnético compreendida entre as frequências de 20 kHz a 1000 MHz.

O interesse no estudo do ultra-som e seus efeitos sobre a matéria datam de mais de cem anos atrás. Porém, foi somente em 1927 que Loomis *et al.* publicaram dois estudos pioneiros sobre o aumento da velocidade de reação em sistemas químicos (RICHARD, 1927) e biológicos (WOOD, 1927) submetidos ao ultra-som. No entanto, o delineamento do campo sob o termo *sonoquímica* foi introduzido somente no ano de 1980, pelo pesquisador Neppiras (1980), que já realizava estudos na área desde a década de 1950.

Somente ultra-som de baixa frequência, entre 20 kHz a 900 kHz, possui aplicação no campo da *sonoquímica*, devido a sua capacidade de provocar alterações no meio pelo qual se propaga. Os efeitos observados da aplicação de radiação ultra-som sobre um sistema químico não se devem à interação direta da radiação com os átomos ou moléculas presentes na mistura reacional. É o fenômeno da cavitação acústica, o responsável pelas perturbações provocadas sobre os componentes de um meio líquido durante a sonicação. Este consiste na formação, expansão e colapso

implosivo de microbolhas associadas à propagação das ondas sonoras no meio líquido.

O som é transmitido através de um fluido como uma onda com períodos alternados de compressão e rarefação. A cavitação é resultado da sobreposição da pressão sonora sinusoidal com a pressão constante do meio. Durante os períodos de pressão negativa (período de rarefação da onda), ocorre a expansão de gases dissolvidos na solução (e dos componentes voláteis) para a formação das microbolhas. O crescimento da bolha estende-se até um raio várias vezes maior que seu raio de nucleação. Quando seu raio máximo é atingido, imediatamente antes do colapso, a pressão interna torna-se menor que a pressão do meio líquido, resultando em uma implosão. Nesse momento, a pressão de amplitude acústica é máxima, período de compressão da bolha pela onda sonora (THOMPSON, 1999).

Durante o ciclo de compressão, estima-se que os gases/vapores dentro da bolha atinjam temperaturas de 5000 K. Ainda, a implosão produz ondas de choque de alta energia com pressões de até 1000 atm devido à compressão do gás no momento da implosão. Esses núcleos que atingem condições extremas são chamados de *hot spots*. O tempo de vida das bolhas de cavitação é da ordem de microssegundos, porém as severas condições alcançadas durante o colapso ocorrem na escala de tempo de nanossegundos, com taxas de aquecimento e resfriamento maiores que 10^{10} K.s⁻¹ (SUSLICK, 1986).

A influência da cavitação acústica nos arredores das bolhas estende-se a aproximadamente 200 nm no meio líquido, criando uma zona de reação. Dados experimentais determinaram temperaturas da ordem de 1900 K e pressões maiores que 300 atm nessa região, que diminuem em função do raio ao distanciar-se do centro de colapso (SUSLICK, 1986). Os gradientes de temperatura e pressão gerados permitem a ocorrência de reações químicas no volume da solução, mesmo que essas reações não sejam influenciadas por condições tão severas de T e P quanto às dos *hot spots*.

As taxas e os rendimentos obtidos em reações sonoquímicas dependem de uma série de parâmetros experimentais. Assume-se que as condições ideais para a realização de processos sonoquímicos são aquelas que permitam a formação de grande quantidade de *hot spots* que atinjam as mais altas condições de T e P .

O crescimento da bolha e o início do colapso são processos isotérmicos e a implosão um processo adiabático. Negligenciando-se os efeitos de tensão superficial e viscosidade do fluido, a temperatura máxima obtida nos *hot spots* é dada pela Equação 1,

$$T_{MAX} = T_0 \{P_{ext} (\gamma - 1)/P_{bub}\} \quad \text{Equação 1}$$

onde T_{max} é a temperatura alcançada imediatamente após o colapso da bolha, T_0 é a temperatura de sonicação, γ é a razão entre o calor específico do soluto, a pressão e volume constante, (C_p/C_v) , P_{ext} é a pressão externa (soma das pressões hidrostática e pressão acústica máxima durante o período de compressão da bolha) e P_{bub} pressão dentro da cavidade no raio de colapso (THOMPSON, 1999).

De acordo com a Equação 1, o aumento da pressão interna diminui a temperatura máxima e conseqüentemente resulta em taxas de reação menores. Portanto, a escolha de solventes não voláteis e de temperaturas nas quais a pressão de vapor destes seja baixa, são fundamentais para garantir exclusivamente a presença de soluto e gás dentro da bolha e prevenir o aumento da P_{bub} devido a presença de vapor do solvente. Apesar da temperatura do meio possuir relação de proporcionalidade com T_{MAX} , esta tem influência negativa na velocidade dos processos sonoquímicos, pois o efeito dominante no aumento de T_0 é sobre a pressão de vapor.

Os efeitos químicos e físicos¹ do ultra-som sobre a matéria podem ser observados em três tipos de sistemas: líquido-líquido, homogêneo e heterogêneo, e sólido-líquido. A Figura 2.3 mostra os segmentos científicos e tecnológicos mais importantes para aplicação da sonoquímica.

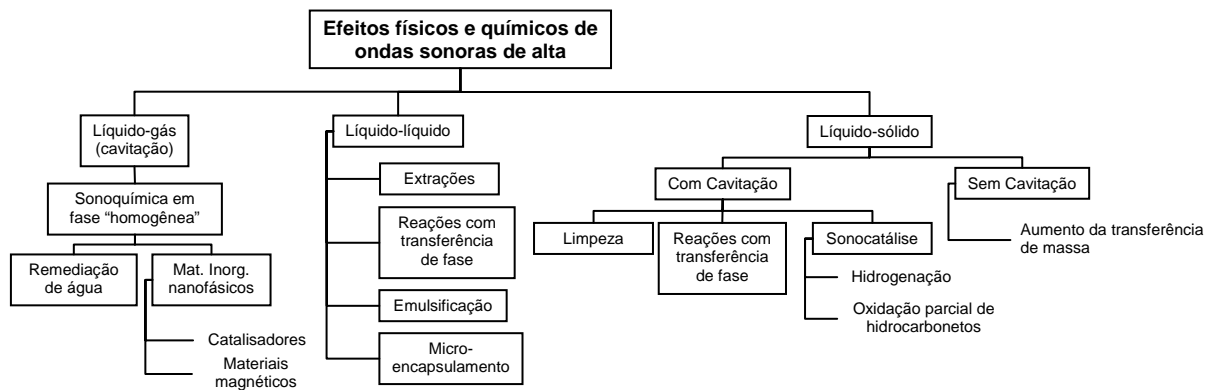


Figura 2.3: Classificação dos efeitos físicos e químicos do ultra-som (adaptada de SUSLICK, 1999).

¹ Os efeitos físicos são alterações que ocorrem na superfície de sólidos expostos ao ultra-som devido ao impacto das ondas de choque geradas pela cavitação e ao aumento do transporte de massa na solução.

Uma das mais importantes aplicações da sonoquímica atualmente, no meio acadêmico, consiste em síntese de materiais nanoestruturados e modificação de superfícies. O campo dos materiais inorgânicos, catalisadores e sólidos com propriedades magnéticas aparecem como os materiais mais promissores.

Em menos de uma década após a primeira publicação envolvendo a síntese de materiais inorgânicos nanoestruturados por sonoquímica, já havia sido sintetizada uma grande quantidade de nanoestruturas, de diversas composições, com propriedades comparáveis ou superiores às das mesmas quando sintetizadas com outros métodos de preparação. A versatilidade dessa metodologia estende-se também à relativa flexibilidade das condições reacionais, como natureza dos precursores e das soluções, possibilidade de adição de coadjuvantes, e da presença de *traps* (espécies que imobilizam) para as nanopartículas. Diversos tipos de materiais metálicos nanoestruturados sintetizados por sonoquímica já foram descritos (pós, colóides ou nanopartículas suportadas). Podem ser obtidas também outras classes de compostos como óxidos (KUMAR, 2000, SRIVASTAVA, 2002, LIANG, 2003), sulfetos (MDLELENI, 1998), carbetos (SUSLICK, 1995, HYEON, 1996) e mais recentemente selenetos (ZHU, 2000, LI, 2003) e teluretos (QIU, 2004). É vasta a literatura existente sobre esses tópicos, porém como este não é o objetivo do estudo aqui apresentado, a bibliografia referente à síntese desses materiais não metálicos não será revisada no presente trabalho.

A Figura 2.4 apresenta, resumidamente, quais as classes de materiais podem ser produzidas e sob quais condições.

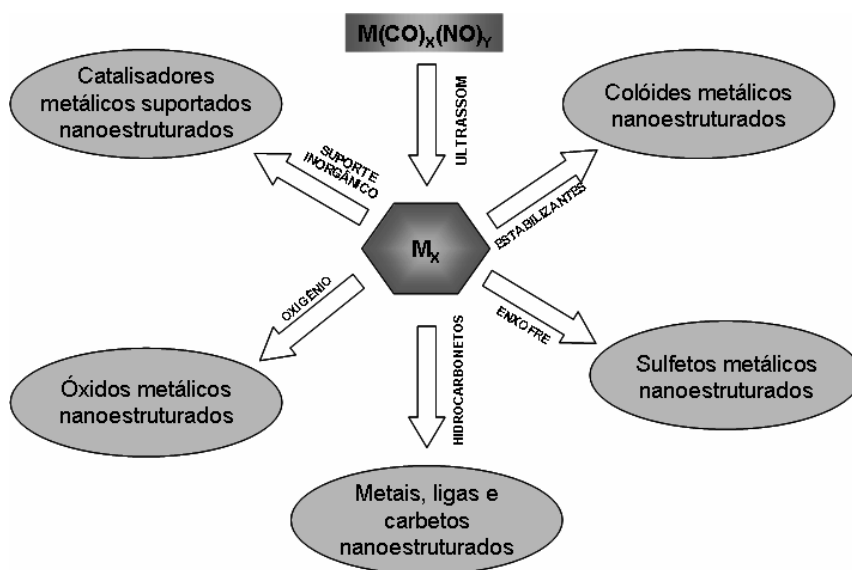


Figura 2.4: Síntese sonoquímica de materiais nanoestruturados, adaptada de SUSLICK (1999).

2.2.1.2 Fundamentos da Síntese Sonoquímica de Nanopartículas Metálicas

Os primeiros estudos em síntese sonoquímica partiram de precursores voláteis (SUSLICK, 1991, GRINSTAFF, 1992, ROZENFELD, 1994). Quando os precursores são sonicados em solventes hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição, metais nanofásicos de alta área são obtidos.

Suslick *et al.* (1991) foram os pioneiros nesse campo descrevendo a primeira síntese sonoquímica. Ferro pentacarbonila ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), puro ou diluído em decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), produziu um compósito de ferro caracterizado por partículas de tamanho variando de 5 a 20 nm. Um material altamente poroso e de natureza amorfa foi obtido. Os estudos das propriedades térmicas do material revelaram que o aquecimento em atmosfera de He a 573 K promoveu a transformação do sólido amorfo num alótropo de fase cristalina α -Fe. A análise elementar mostrou a presença de quantidades de carbono e oxigênio de aproximadamente 2% em peso para cada um desses elementos. Em procedimentos de síntese análogos também foram obtidas nanopartículas de Fe suportado em sílica de alto desempenho catalítico (SUSLICK, 1995); e de Fe coloidal estabilizadas por PVP (polivinilpirrolidona, $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n\text{H}$) e ácido oléico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), com tamanho médio de 8 nm e propriedades supermagnéticas (SUSLICK, 1996).

Estudos subseqüentes relataram a síntese dos metais Ni a partir de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (KOLTYPIN, 1996) com as mesmas características estruturais do ferro citado anteriormente (estrutura amorfa, alta porosidade e partículas de tamanho médio 10 nm). A natureza não cristalina dos materiais foi confirmada através de diversas técnicas de caracterização como difração de raios X, microdifração de elétrons, calorimetria diferencial de varredura. A obtenção dessa estrutura pode ser explicada devido às altas taxas de aquecimento e resfriamento produzidas durante o colapso das bolhas de cavitação que não permitem a organização do material e, conseqüentemente, sua cristalização.

Além dos precursores voláteis também é possível a utilização de íons metálicos. O ultra-som é capaz de reduzir com sucesso soluções aquosas ou alcoólicas de metais nobres, tornando essa metodologia mais limpa do ponto de vista ambiental, já que dispensa a utilização dos solventes orgânicos, que são tóxicos e de difícil descarte. Desde meados da década de 1990 uma série de trabalhos já foi publicada, principalmente envolvendo a síntese de nanopartículas estabilizadas, sendo observado um aumento no número de publicações nos últimos anos.

A utilização de sais metálicos como precursores requer uma reação de redução durante o processo sonoquímico, que é proporcionada através da sonólise da água (ou o solvente em questão) e de um aditivo orgânico. Quando o experimento é realizado em solução aquosa, o aditivo é necessário para aumentar a velocidade da redução do íon metálico. As principais reações químicas que governam a redução dos íons metálicos sob condições de cavitação acústica estão representadas no Esquema 1, onde a reação (1) representa a sonólise da água; a reação (2) a combinação dos radicais formados em (1); em (3) tem-se a formação de radicais secundários a partir da abstração de átomos de H da molécula do aditivo pelos radicais gerados em (1); (4) é a formação de radicais orgânicos devido a decomposição térmica do componente orgânico na região interfacial entre a bolha colapsante e o *bulk* da solução; e finalmente (5) representa a redução do íon metálico pelos radicais produzidos em (3) e (4).

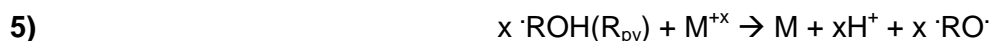
Dentro da bolha de cavitação



Na bolha ou interface com a solução



Interface com a solução



Esquema 1 (adaptado de ROUCOUX, 2002)

Um dos primeiros relatos na literatura sobre essa abordagem surgiu em 1996. Okitsu *et al.* (1996a e 1996b) realizaram a síntese sonoquímica de nanopartículas cristalinas de Au, Ag, Pd e Pt estabilizadas com monoestearato de polietilenoglicol (PEG-MS), dodecil sulfato de sódio (SDS, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) e polivinilpirrolidona. As partículas metálicas produzidas foram da ordem de 5 nm, e estáveis por meses. Quando preparadas na ausência de estabilizante apresentaram-se instáveis, agregando-se num período de poucas horas. Os autores também estudaram a cinética de redução dos íons metálicos e observaram que a ordem de velocidade de redução ($\text{Pd II} > \text{Au III} > \text{Pt II} > \text{Ag I}$) não segue a ordem de potencial de redução dos mesmos ($[\text{AuCl}_4]^- > [\text{Ag}]^+ > [\text{PtCl}_4]^{2-} > [\text{PdCl}_4]^{2-}$).

Nanopartículas metálicas de Pt cristalinas foram preparadas a partir de precursores com número de oxidação 2+ (MIZUKOSHI, 1999) e 4+ (MIZUKOSHI, 2001). O primeiro artigo utilizou SDS como agente estabilizante e obtiveram

distribuição monodispersa de tamanho de partícula de aproximadamente 3 nm. No trabalho mais recente de Mizukoshi *et al.* (2001) foi estudada a influência do tipo de surfatante sobre a cinética de redução das espécies de Pt e sobre a distribuição de tamanho do material sintetizado. Os resultados mostraram que nanopartículas de 1 nm, em média, foram obtidas quando a síntese foi realizada em presença de surfatante neutro, o PEG-MS; a utilização de estabilizantes aniônicos forneceram partículas da ordem de 3 nm, concordando com estudos anteriores. Já para os tensoativos catiônicos, o sistema coloidal não era estável o suficiente para que fossem realizadas caracterizações do material. Desses relatos nota-se que o Nox do precursor não tem influencia sobre a distribuição do tamanho de partícula, ao contrário do que foi observado quando a natureza do estabilizante é alterada de neutro, para aniônico e também catiônico.

A síntese de sistemas bimetálicos é outro tópico bastante explorado em sonoquímica, principalmente nos últimos anos. O interesse na síntese desses compostos deve-se a propriedades optoeletrônicas e em catálise que não são observadas nas nanopartículas monometálicas. Vários artigos já foram publicados descrevendo a síntese dos bimetálicos Pd/Au, um sistema promissor devido ao seu alto desempenho catalítico. Mizukoshi *et al.* (2000) sintetizaram nanopartículas Pd/Au, em presença de SDS, com estrutura tipo casca-carço (Pd-casca; Au-carço) de diâmetro médio igual a 8 nm, de melhor dispersão que os respectivos materiais monometálicos (MIZUKOSHI, 1997). Os catalisadores de várias razões de composição Pd/Au (1:1; 4:1) foram testados na reação de hidrogenação do ácido 4-pentenóico e comparados com misturas de partículas de Au e Pd (monometálicas) nas mesmas proporções citadas acima, um catalisador de Au, e Pd *black*. Os autores observaram uma atividade elevada para os bimetálicos casca-carço que foi atribuída a menor densidade eletrônica do Pd depositado sobre o Au em relação ao Pd puro, principalmente para o maior teor de paládio. Esse resultado mostra claramente a dependência da atividade do catalisador com a estrutura do catalisador.

Okitsu *et al.* (2000a) sintetizaram nanopartículas Pd/Au casca-carço, suportadas em sílica, de tamanho médio aproximado de 6,3 nm. O catalisador foi testado em reações de hidrogenação ciclohexano e mostrou alta atividade catalítica; a velocidade de reação foi até cinco vezes maior que o respectivo catalisador monometálico (Pd) sintetizado pelo mesmo método. A realização de tratamento térmico com H₂ anterior à reação, levou a crescente perda de atividade em função da temperatura até 673 K, temperatura na qual a atividade cessou quase que completamente. Análises de XPS mostraram que os catalisadores submetidos a este tratamento entre 573 K e 673 K tiveram a estrutura casca-carço destruída, dando

origem a uma estrutura de liga randômica. Apesar dessas severas mudanças estruturais o tamanho médio de partícula permaneceu inalterado.

Outros exemplos de síntese de bimetálicos por sonoquímica podem ser encontrados para os sistemas Pt/Ru (KORZENIEWSKI, 2004) aplicados à oxidação eletroquímica de metanol, Co/Cu com propriedades magnéticas (JIA, 2005) e Au/Pt, de interesse em catálise (FUJIMOTO, 2001).

Em todos os artigos revisados, os materiais sintetizados possuem tamanho nanométrico. As partículas apresentaram forma esférica (ou quase esférica) em todas as situações. Apesar de uma estrutura cristalina ser obtida em algumas condições, o processo de crescimento das partículas é rápido demais para favorecer o crescimento de alguma face cristalográfica em detrimento de outras. Essa é uma característica dos materiais sintetizados por síntese sonoquímica. Os fatores tamanho e composição podem ser facilmente controlados através do ajuste das concentrações dos íons metálicos em solução, porém a morfologia não é um parâmetro que possa ser manipulado utilizando-se esse método.

2.2.1.3 Síntese Sonoquímica de Catalisadores Heterogêneos

A realização da síntese em presença de suportes inorgânicos (como sílica e alumina), dá origem a catalisadores heterogêneos nanoestruturados altamente ativos (SUSLICK, 1995, OKITSU, 2000b, DHAS, 2001, LI, 2004). Os precursores podem ser inorgânicos ou organometálicos.

Catalisadores de ferro suportados em sílica foram sintetizados por SUSLICK (1995), como já foi mencionado anteriormente. Os catalisadores Fe/SiO₂ de natureza amorfa e tamanho de partículas na faixa de 3 a 8 nm foram submetidos e testes catalíticos em reações de Fischer-Tropsch e suas atividades foram comparadas às de um catalisador Fe/SiO₂ preparado por impregnação seca de mesma dispersão. Os resultados atividade em função da temperatura podem ser visualizados na Figura 2.5.

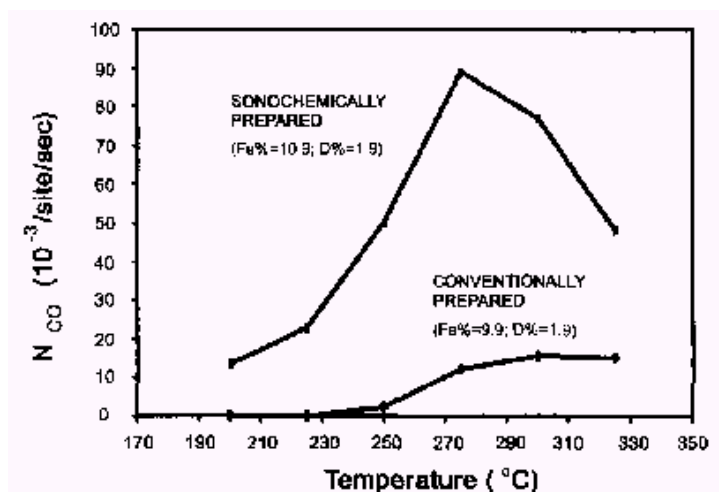


Figura 2.5: Atividade catalítica de Fe nanoestruturado, amorfo, suportado em SiO₂ preparado sonoquimicamente (teor de Fe 10,9% m/m; e dispersão 1,85%) e Fe/SiO₂ cristalino preparado por impregnação seca (teor de Fe 9,9% m/m; dispersão 1,86%) em função da temperatura para síntese de Fischer-Tropsch (H₂/CO = 3,48, 1 atm) (SUSLICK, 1995).

O catalisador 10,9% Fe/SiO₂ preparado pelo método sonoquímico foi dez vezes mais ativo que o convencional, além de apresentar atividade em temperaturas menores. Uma alta seletividade para hidrocarbonetos C₅₊ foi observada em temperaturas inferiores a 548 K; em temperaturas superiores a 548 K, foi similar. Tanto a atividade em temperaturas mais baixas quanto as boas características de seletividade foram atribuídas ao fato de nessas condições, a fase metálica ser amorfa e com grande quantidade de defeitos superficiais (SUSLICK, 1995).

Nanopartículas amorfas são de interesse particular em catálise, pois materiais amorfos são, normalmente, mais ativos que um material nanocristalino de mesmo diâmetro. Isso se deve ao fato dessas fases apresentarem superfícies com maior quantidade de sítios insaturados.

Os métodos tradicionais de síntese de *clusters* metálicos e filmes normalmente resultam em material policristalino. A síntese de materiais amorfos é bastante limitada, pois as altas taxas de resfriamento necessárias para prevenir a cristalização das estruturas são difíceis de serem obtidas. O método de síntese sonoquímica apresenta-se como uma forma bastante eficiente e simples para a preparação de nanopartículas não cristalinas.

Nanopartículas cristalinas, altamente ativas, de Pd suportadas em α -Al₂O₃, foram obtidas a partir de (PdCl₄)⁻² (OKITSU, 2000b). Os catalisadores 5% Pd/Al₂O₃ foram submetidos a testes catalíticos em reações de hidrogenação de 1-hexeno e

trans 3-hexeno e suas atividades foram comparadas com a de dois outros catalisadores: 5% Pd/Al₂O₃ preparado por método de impregnação convencional e Pd *black*. Como pode ser observado na Tabela 2.1, o catalisador obtido pelo método sonoquímico exibe atividade de três a sete vezes maior que o preparado por impregnação e até vinte vezes maior que o Pd *black*. O autor atribuiu o melhor desempenho de seus catalisadores a maior área metálica e a alterações na estrutura eletrônica na fase Pd devido a efeitos de redução de tamanho. No entanto, o autor não procedeu com estudos mais aprofundados sobre as propriedades do catalisador e dados de área metálica, propriedades eletrônicas e de reatividade não estão disponíveis.

Tabela 2.1: Atividade catalítica dos catalisadores de Pd em reações de hidrogenação de 1-hexeno e 3-hexeno^a (adaptada de OKITSU, 2000).

CATALISADOR	TAXA [mmol.(Pd g) ⁻¹ .min ⁻¹]	
	1-hexeno	<i>trans</i> -3-hexeno
5% Pd/Al ₂ O ₃ ^b	700	70
5% Pd/Al ₂ O ₃ ^c	320	35
5% Pd/Al ₂ O ₃ ^d	96	14
Pd <i>black</i>	30	8

^a Pressão inicial de hidrogênio: 1 atm; temperatura: 23° C;

^b Cat. Preparado sonoquimicamente com 1-propanol;

^c Cat. Preparado sonoquimicamente com metanol;

^d Cat. Preparado por impregnação.

Os autores sugeriram um mecanismo de formação das partículas suportadas que consiste na nucleação prévia de espécies de Pd reduzido, seguido pelo crescimento desses núcleos em solução e, finalmente, o ancoramento das partículas na superfície da alumina. Para garantir o menor diâmetro médio de partículas, o ajuste da concentração do íon metálico na solução foi de extrema importância, já que o passo de imobilização das partículas no suporte compete com o de crescimento destas por difusão no meio líquido.

Dhas *et al.* (2001) publicaram a síntese sonoquímica de catalisadores para processos de hidrodessulfurização até mil vezes mais ativos que os catalisadores comerciais (testados em condições idênticas). Co-Mo-S/Al₂O₃ e Ni-Mo-S/ Al₂O₃ e Ni-Co-Mo-S/ Al₂O₃ foram sintetizados a partir de Mo(CO)₆ (molibdênio hexacarbonila) e

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (dicobalto octacarbonila) e enxofre elementar. Estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), microscopia eletrônica e microanálise mostraram uma estrutura altamente porosa, grande quantidade de Mo na superfície da alumina e ainda a formação de uma microestrutura sulfeto-molibdênio-promotor; características que não correspondem às dos catalisadores preparados por métodos convencionais, justificando os resultados de elevada atividade nas reações de HDS.

2.2.2 Precipitação: Redução *In Situ* dos Precursores Metálicos

A redução de metais de transição em solução é o método mais largamente empregado na síntese de sistemas nanoestruturados, principalmente devido à facilidade de implementação e a flexibilidade no que se refere às condições reacionais que podem ser operadas (MURRAY, 2000, ROUCOUX, 2002, MASALA, 2004).

O processo de precipitação constitui-se de, basicamente, uma etapa de nucleação, seguida por estágios de crescimento e aglomeração de produtos pouco solúveis gerados em condição de supersaturação. Para a obtenção de materiais nanoestruturados, deve-se controlar o estágio de crescimento e impedir o de aglomeração no meio de reação, que pode ser aquoso ou orgânico. Como na maioria dos processos de precipitação, a condição de supersaturação é atingida a partir de reação química, nesse caso, a redução do precursor metálico por um agente redutor adicionado ao meio reacional (CUSHING, 2004).

O ponto chave para a classificação de um método de síntese como apropriado ou não à preparação de nanopartículas, e em especial, *nanoclusters* é a sua capacidade de formar produtos com faixa de tamanho específica e composição bem definida; ainda devem ser procedimentos que proporcionem propriedades reprodutíveis aos materiais sintetizados.

Ao adotar a precipitação como método de preparação de nanopartículas deve-se atentar para o entendimento dos parâmetros que controlam as reações de precipitação para favorecer o crescimento dos produtos com as características desejadas (tamanho e morfologia). O primeiro passo para a formação da nanopartícula é sua nucleação, que deve ocorrer em alto grau de supersaturação da solução. A condição de saturação é um fator crucial para garantir que durante o processo de nucleação ocorra a formação de um grande número de centros de nucleação em um curto período de tempo.

Para garantir uniformidade no tamanho dos cristais é necessário que os núcleos sejam formados somente nessa primeira etapa e depois devem unicamente crescer, via mecanismo de adição molecular até que a concentração de equilíbrio do

precipitado seja alcançada. A permanência da reação por longos períodos de tempo pode levar à escassez total de reagente. A partir daí, no período denominado envelhecimento da reação, inicia-se a digestão do sólido formado. A digestão constitui no crescimento das partículas maiores em função do consumo das partículas menores, que diminuem de tamanho até a dissolução total, em processo conhecido como digestão de Ostwald (MURRAY, 2000, CUSHING, 2004, BURDA, 2005). Comumente este processo origina um sistema de partículas de larga distribuição de tamanho, atingindo a escala de micrômetros.

A teoria e as questões termodinâmicas que governam a precipitação são, por si, tópicos bastante complexos que devem ser investigados separadamente e não é a intenção desta revisão abordar tal assunto. Existe, no entanto, uma vasta literatura cobrindo essa discussão (DIRKSEN, 1991, PENG, 1998).

No entanto, o controle rigoroso das condições de precipitação não garante que os produtos serão nanoestruturados e monodispersos. Simultaneamente ao processo de crescimento ocorre também a aglomeração dos núcleos inicialmente formados, uma vez que a velocidade de aglomeração é maior que a de crescimento por adição de espécies em solução. *Nanoclusters* são espécies pequenas de alta energia superficial e, estatisticamente, não possuem estabilidade termodinâmica suficiente para que os cristais cresçam via mecanismo de adição de espécies da solução. Isso significa que em sistemas de nanopartículas, quando estas são obtidas, tendem invariavelmente a sofrer aglomeração até um determinado tamanho, no qual atingem estabilidade para crescer por adição molecular (BURDA, 2005).

Usualmente, a estabilidade da fase é alcançada devido à diminuição da energia superficial em cristais maiores. Em sistemas nanométricos, a estabilidade deve ser alcançada pelo recobrimento das estruturas incipientes com agentes protetores (ou estabilizantes) que se ligam às superfícies dos núcleos de cristalização e formam uma blindagem ao redor da nanopartícula. Dessa forma, impede-se seu crescimento por agregação permitindo que as partículas cresçam de forma independente e permaneçam isoladas mesmo com a remoção do solvente.

Esses agentes protetores podem ser ligantes orgânicos e inorgânicos, matrizes poliméricas, suportes heterogêneos, e até o próprio solvente da síntese. Mais adiante, o tópico nanopartículas estabilizadas será abordado de forma mais específica e do ponto de vista de suas aplicações como catalisadores.

Impedir a coalescência de nanopartículas é necessário pelo menos, em uma escala de tempo que englobe preparação, estocagem e uso desses materiais, de forma que sua utilização em aplicações tecnológicas seja viável. A re-dispersão em

solventes apropriados, ou seja, que tenham afinidade pelos grupos protetores, pode tornar o sistema estável por longos períodos de tempo.

Como mostrado até aqui, a precipitação dos *nanoclusters* requer uma redução prévia dos cátions metálicos em solução. Várias substâncias redutoras podem ser empregadas, sendo que os mais comuns são hidrogênio gasoso, hidretos, hidrazinas, agentes quelantes como citratos e EDTA e poliálcoois (MURRAY, 2000, ROUCOUX, 2002, CUSHING, 2004).

2.2.2.1 Nanopartículas Estabilizadas

Praticamente todas as classes de nanocristais inorgânicos coloidais de estrutura bem definida, podem ser sintetizados por uma variedade de métodos, entre eles: coprecipitação em fase aquosa; coprecipitação assistida; utilizando micela reversa como molde de estrutura; sínteses hidrotérmica e solvotérmica; com crescimento controlado de partículas devido à presença de surfatantes orgânicos, polímeros ou dendrímeros (WANG, 2005).

A rota usual para a preparação de nanopartículas coloidais é a precipitação. A produção de nanopartículas estabilizadas requer que a redução do metal, em solução aquosa ou orgânica, seja efetuada na presença do agente estabilizante.

Sistemas metálicos coloidais têm sido amplamente estudados, principalmente a partir de 1990. O primeiro relato da síntese de Au coloidal foi realizado por Michael Faraday em 1857 partir de AuCl_4^- reduzido com fósforo (FARADAY 1857). Desde então, os inúmeros estudos realizados ao longo do século XX permitiram o emprego de diversos agentes redutores e estabilizantes, e a realização de sínteses em condições brandas, com alta reprodutibilidade e possível aumento de escala. Anteriormente a 1945, a síntese de Pd coloidal estabilizado por PVA (álcool polivinílico) e suas propriedades catalíticas em reações de hidrogenação de olefinas já haviam sido exploradas (RAMPINO, 1941, 1943).

Existem, basicamente, duas formas para a estabilização de nanopartículas: eletrostática, consequência da adsorção de íons (mais comumente cloreto, hidróxido e hidrônio) na superfície da nanopartícula formando uma dupla camada elétrica (DCE) e; por repulsão espacial, devido a espécies com longas cadeias orgânicas que envolvem a partícula metálica, que é a mais comum. A Figura 2.6 traz a representação esquemática das duas formas de estabilização de colóides.

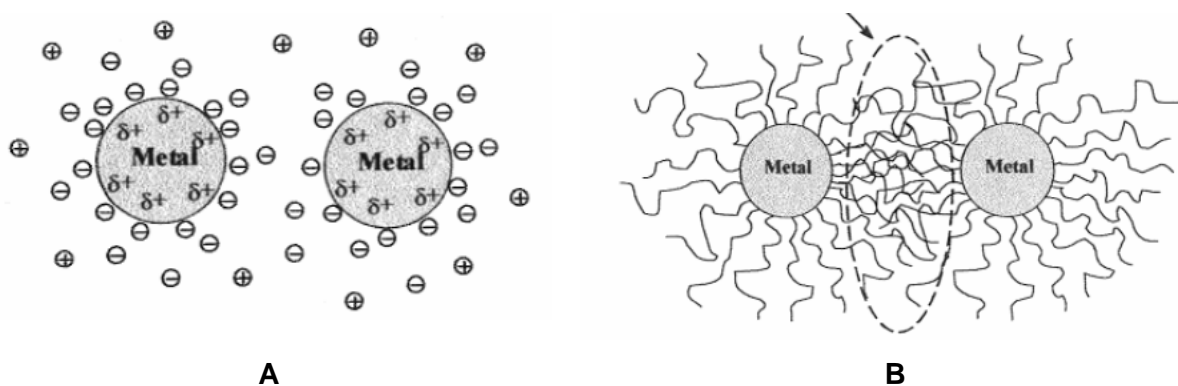


Figura 2.6: Representação esquemática de estabilização de nanopartículas: (A) por DCE; (B) por impedimento espacial (ROUCOUX, 2002).

A aplicação de estabilização de colóides inorgânicos por formação de DCE é um método limitado a soluções aquosas e a alguns solventes polares próticos. Devido à natureza dinâmica da dupla camada elétrica, esses sistemas são extremamente susceptíveis a condições ambientes (temperatura, concentração, pH), diminuindo sensivelmente sua estabilidade se comparadas a outras formas de estabilização. Porém, permite maior flexibilidade para a realização de modificações pós-síntese como a deposição de outras substâncias (orgânicas ou inorgânicas) para a formação de compósitos, ou a deposição e organização sobre suportes específicos, com a vantagem de estas nanopartículas serem livres de espécies orgânicas ligadas a sua superfície (CUSHING, 2004). Como será detalhada mais adiante, a utilização de nanopartículas estabilizadas por surfatantes ou polímeros como precursor metálico para a preparação de catalisadores heterogêneos leva ao inconveniente processo de calcinação, que deve ser realizado para que a superfície do metal fique exposta ao substrato durante o processo catalítico.

Apesar do modelo de DCE não ser atualmente a forma de estabilização mais empregada de colóides inorgânicos, existem vários trabalhos na literatura que utilizam íons para prevenir a aglomeração das nanopartículas. Um exemplo bastante representativo da literatura existente pode ser em Henglein e colaboradores que reportou a síntese de Pd coloidal, utilizando-se citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7$) como estabilizante e hidrogênio molecular como agente redutor (HENGLEIN 2000). O material com estreita distribuição de tamanho e diâmetro médio de aproximadamente 4 nm apresentaram morfologia esférica. O autor não fez nenhuma menção quanto à estabilidade do sistema e nem estuda suas propriedades catalíticas. Mesmo sua utilização em catálise em solução fica dificultada pela alta sensibilidade do sistema. A precipitação do metal praticamente não pode ser evitada em condições de longos períodos de refluxo e variações da composição do meio reacional. São bem menos

numerosos os artigos envolvendo essa abordagem para estabilização de colóides inorgânicos se comparado aos sistemas que utilizam o recurso do impedimento espacial. Além do mais, o controle da morfologia do nanocristal também fica prejudicado sem a utilização de moléculas volumosas como surfantes ou polímeros, cujo efeito será descrito a seguir.

De acordo com o outro meio de estabilização de colóides, a presença de cadeias orgânicas volumosas ao redor da nanopartícula, impedem que estas sofram aglomeração devido às força de Van der Waals interpartícula. A interface orgânica, de caráter hidrofílico ou hidrofóbico, estabiliza o colóide tanto em água como em solventes não polares. A estabilização estérica é a mais comum devido às características de estabilidade dos colóides em largas faixas de pH e em solventes de diferentes polaridades (CUSHING, 2004). Existe uma variedade de compostos que são utilizados como agentes estabilizantes. Os agentes mais efetivos na estabilização de colóides inorgânicos são os surfatantes ou polímeros coordenantes ou ligantes “capping”. Todas essas substâncias devem possuir grupos polares (doadores de densidade eletrônica), como fosfinas (WEARE, 2000), carboxilatos (YAO, 2001), sulfatos (OKITSU, 1996a e 1996b), aminas neutras (LEFF, 1996) e heterociclos nitrogenados (TERANISHI 1998). Tais grupos interagem com a superfície da nanopartícula de forma a se coordenem aos átomos metálicos superficiais deficientes de elétrons. A cadeia orgânica da molécula estende-se através do solvente proporcionando isolamento físico do nanocristal e governando as propriedades de solubilidade do material.

Como mostrado para os sistemas de precipitação, características como diâmetro de partícula, distribuição de tamanho e morfologia são fortemente influenciadas pela composição da solução precursora. Tão importante quanto a natureza do agente redutor e condições de reação, o tipo e quantidade do estabilizante são fundamentais para a determinação das características morfológicas mencionadas. A manipulação da concentração dos reagentes em relação à do estabilizante é outro modo para controle de tamanho das nanopartículas. A alta razão estabilizante/cátion metálico leva à formação de cristalitos menores durante a nucleação. Durante o crescimento, o ligante adsorve reversivelmente a superfície das partículas, originando uma proteção orgânica dinâmica que estabiliza os cristais em solução mediando seu crescimento. Moléculas maiores conferem maior blindagem à nanopartícula, resultando num sistema de menor tamanho médio (CUSHING, 2004).

Os inúmeros trabalhos publicados no campo mostram efetivamente que controlando as condições experimentais como temperatura, concentração do sal

metálico, razão molar metal/estabilizante e tempo de crescimento, o tamanho e morfologia dos cristais podem ser facilmente modulados. Em uma publicação de 1998, Teranishi e Miyake relataram o controle do tamanho médio de Pd nanocristalino através da variação da quantidade do polímero protetor PVP. Os autores observaram uma diminuição do diâmetro médio de partícula com o aumento da razão PVP/Pd. No caso específico deste trabalho, a melhor condição foi alcançada com uma razão PVP/Pd igual a 40, que rendeu Pd-PVP de 2,0 nm de tamanho médio e estreita distribuição de tamanho (desvio padrão menor que 5 Å). Para uma razão menor de PVP/Pd, igual a 0,1, o diâmetro médio foi maior que 3,0 nm, e o material apresentou larga distribuição de tamanho (desvio padrão da ordem de 20 Å) (TERANISHI 1998).

Colóides de Pt são os sistemas que mais apresentam estudos sobre as propriedades dependentes de forma, devido a maior facilidade do controle de suas características morfológicas (MIYAZAKI, 2003). Partículas de Pt coloidal com morfologias distintas foram preparadas a partir de K_2PtCl_4 reduzido com gás hidrogênio utilizando-se três estabilizantes. Diâmetros médios de nanocristais de 6,9 nm, 13,6 nm e 14,6 nm foram obtidos para os polímeros PVP, NIPA (polímero de poli *N*-isopropilacrilamida) e SPA (poliacrilato de sódio), respectivamente. Além da diferença entre os tamanhos de partícula observados, a sua forma foi fortemente alterada. A Figura 2.7 traz o padrão morfológico do material sintetizado (MIYAZAKI, 2003).

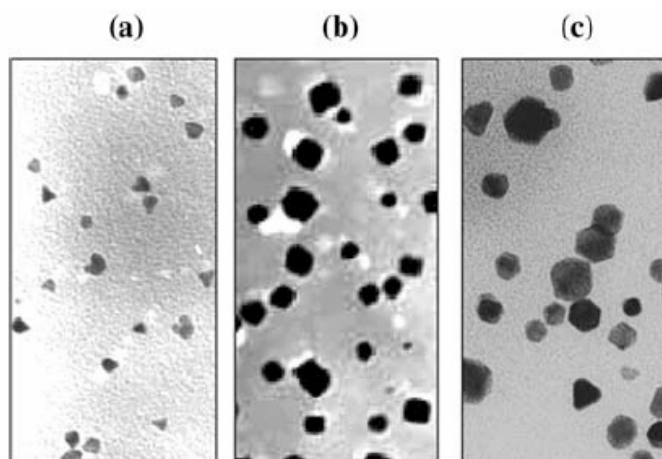


Figura 2.7: Imagens de MET de nanopartículas de Pt coloidal obtidas utilizando-se diferentes estabilizantes: (a) PVP; (b) NIPA; (c) SPA (MIYAZAKI, 2003).

Pode-se observar que a distribuição da forma das partículas é fortemente dependente da natureza do polímero. O formato triangular prevaleceu para compor o sistema estabilizado por PVP, enquanto que NIPA forneceu partículas majoritariamente cúbicas e para o polímero SPA a forma dominante foi a hexagonal. O

mecanismo que governa o controle da morfologia ainda não está estabelecido; alguns estudos sugerem que esse controle esteja nas diferenças da taxa de crescimento entre os planos (1 0 0) e (1 1 1) da Pt devido a interações diferentes entre essas faces e as moléculas de polímero protetor (AHMADI, 1996, BRADLEY, 2000, YIN, 2005).

Investigações realizadas com HR-TEM, em sistemas análogos aos descritos anteriormente mostram imagens de retículo cristalino, confirmando que cada uma das partículas é um monocristal. A micrografia de um sistema de Pt-PVP, Figura 2.8, observam-se nove camadas de planos, na direção (1 1 0) da estrutura *fcc* de um monocristal (AIKEN III, 1999).

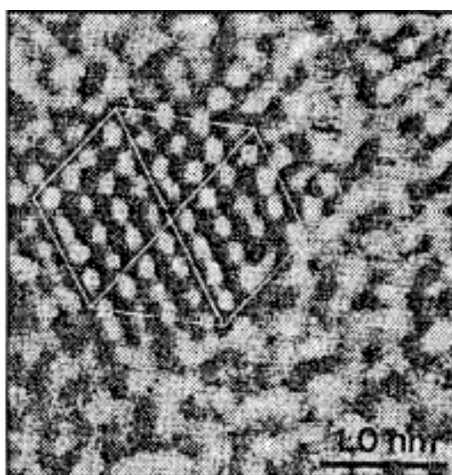


Figura 2.8: Imagem de HR-TEM de um *cluster* de platina (AIKEN III, 1999).

Duteil *et al.* (1995) sintetizaram colóides de níquel estabilizados por fosfinas a partir de Ni(acac)₂ (níquel acetilacetonato, C₁₀H₁₄NiO₄) em soluções de éter dietílico, usando hidreto de dietil alumínio como agente redutor a 233 K e obtiveram partículas de diâmetro médio da ordem de 4 nm. Esse catalisador foi testado em reações de hidrogenação em fase homogênea e apresentaram baixa atividade catalítica, com velocidades algumas centenas de vezes inferiores que os respectivos catalisadores heterogêneos. Os autores atribuíram a baixa atividade ao fato da camada de ligantes formar uma blindagem ao redor da nanopartícula impedindo que o substrato tivesse acesso a sua superfície.

2.2.2.2 Sistemas de Nanopartículas Estabilizadas e Catálise Heterogênea

São numerosos os trabalhos descrevendo a utilização de nanopartículas estabilizadas por ligantes orgânicos em catálise heterogênea. Devido à blindagem existente ao redor das partículas metálicas, é necessário que o precursor do catalisador previamente suportado passe por um processo de calcinação a fim de que

a fase metálica possa ser exposta aos substratos de reação. A utilização de ligantes com baixas temperaturas de decomposição permite que esses processos de retirada do estabilizante sejam realizados em condições brandas de temperatura, de forma que não provoque a alteração da estrutura das partículas.

É extremamente importante que o procedimento de calcinação seja realizado de maneira tal que não proporcione a formação de resíduos de carbono sobre a superfície, que poderiam levar ao bloqueio de alguns sítios ativos. Essas metodologias para retirada dos ligantes não são claramente discutidas na literatura, porém estudos sobre tratamentos térmicos dessas nanopartículas estabilizadas já suportadas, acompanhados por microscopia eletrônica de transmissão *in situ* mostram que a temperaturas inferiores a 443 K já é possível obter nanopartículas livres de seus ligantes sem modificações estruturais (WANG 1998). A Figura 2.9 traz as micrografias eletrônicas de transmissão de partículas de Pt suportadas em carbono e o efeito da temperatura sobre a camada de poliacrilato que as envolve.

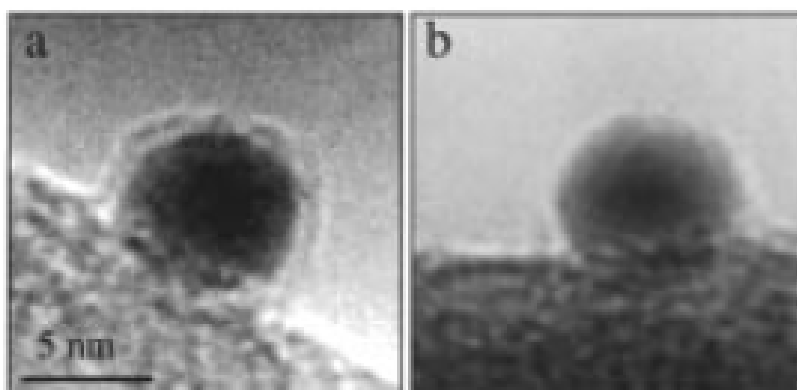


Figura 2.9: Micrografias obtidas por MET de sistema Pt/C: a) temperatura ambiente; b) após aquecimento a 493 K (WANG 1998).

Esse estudo sugere que após a ativação do catalisador por aquecimento a temperaturas próximas a 473 K as partículas mantêm suas características morfológicas iniciais.

Os autores procederam com os estudos de morfologia com o aquecimento a temperaturas de até 973 K e acompanhamento por MET para determinar a estabilidade de forma deste material. Os resultados obtidos podem ser acompanhados pela Figura 2.10. Estes observaram que a forma triangular pode ser preservada em temperaturas superiores a 623 K, sendo que não se observa truncamento de vértices e arestas até esta temperatura. A 773 K, os processos de alteração morfológica têm início, com a mudança para o formato triangular para o esférico devido à fusão das camadas atômicas superficiais, sendo que o interior da partícula mantém a estrutura cristalina. A 873 K a fusão torna-se mais clara, levando à coalescência das partículas.

Os autores também observaram diferenças de estabilidade para diferentes morfologias e determinaram que as partículas tetraédricas são as mais estáveis, seguidas pelas cúbicas e então pelas triangulares. Essas observações podem ser explicadas devido à diferença de energia que existe entre as faces cristalográficas que são expostas para cada morfologia (as faces {111} expostas das partículas tetraédricas são menos energéticas que as {100}, expostas nas partículas cúbicas) (WANG 1998, EL-SAYED 2001).

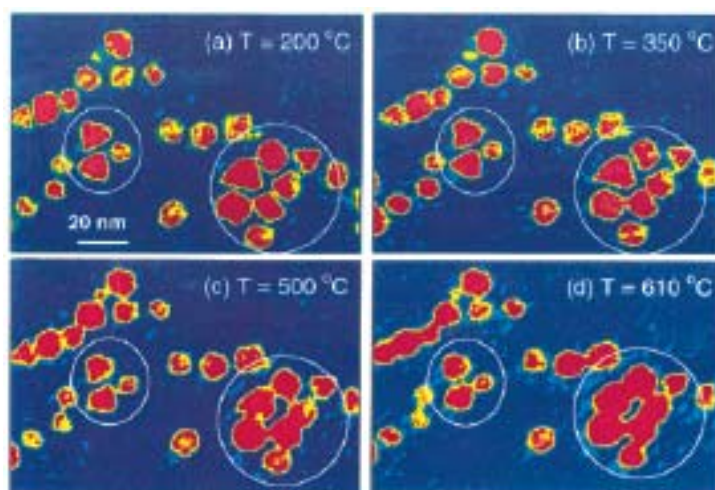


Figura 2.10: Imagens obtidas por MET *in situ* de amostra de nanocristais de Pt a diferentes temperaturas. As imagens foram coloridas para ilustrar mudanças no formato das partículas. As regiões assinaladas com os círculos pequenos representam mudanças de forma, e os nanocristais marcados pelos círculos maiores, a fusão dos cristais do grupo. A cor azul representa o *background* do substrato, o vermelho a projeção aproximada da região de maior densidade atômica da Pt e o amarelo a projeção da menor densidade atômica (EL-SAYED 2001).

Miyazaki *et al.* (2003) sintetizaram sistemas de nanopartículas coloidais de Pt estabilizadas por NIPA (polímero de *N*-isopropilacrilamida), SPA (poliacrilato de sódio) e PVP com diâmetro médio de partícula de 14,6 nm, 13,6 nm e 6,9 nm, respectivamente. As micrografias obtidas por MET para esses materiais podem ser observadas na Figura 2.9. Esses precursores foram suportados em γ -Al₂O₃ e os catalisadores testados em reações de redução de NO com CH₄.

A fim de expor a fase metálica aos substratos gasosos, os catalisadores foram calcinados para a remoção do polímero protetor. Análises de MET (microscopia eletrônica de transmissão) confirmaram que não houve modificação nem na forma nem no tamanho dos cristalitos de Pt mesmo após a calcinação, mostrando que essas nanopartículas de estrutura bem definida apresentam boa estabilidade térmica. Os estudos apontaram para diferenças consideráveis nos comportamentos catalíticos

desses catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ em relação ao catalisador comercial Pt-Engelhart na questão da seletividade da redução de NO por CH₄ (MIYAZAKI, 2003). Nos catalisadores obtidos a partir dos nanocristais estabilizados, a formação de CO e NH₃ foi significativamente reduzida, enquanto que o rendimento a N₂O aumentou se comparado ao catalisador Pt- Engelhart. Os autores atribuíram as diferenças nos resultados a questões estruturais, uma vez que os grandes cristais de Pt (7-15 nm) de Pt-PVP, Pt-SPA e Pt-NIPA possuem facetas cristalográficas com orientação preferencial, enquanto que o catalisador Pt-Engelhart é constituído de pequenas partículas esféricas (diâmetro médio 2,4 nm) de orientação randômica. Também foi levantada a questão das interações metal-suporte serem distintas entre os dois sistemas estudados, uma vez que esta é mínima no caso das nanopartículas estabilizadas que já estão devidamente formadas na ocasião da adsorção sobre o suporte.

De acordo com o exposto até agora, a grande vantagem de utilizar nanopartículas estabilizadas como precursores metálicos para catalisadores heterogêneos é que as partículas são relativamente monodispersas, de estrutura bem definida e dependendo das condições de síntese, até a orientação cristalográfica pode ser controlada. Além disso, devido aos nanocristais já possuírem uma estrutura bem definida no momento da adsorção, os efeitos do suporte nas suas propriedades são desprezíveis, pois não houve interação entre este e o precursor metálico nos estágios de preparação (MYIAZAKI, 2003). Esses materiais tornam-se particularmente importantes, pois a utilização de partículas metálicas de estrutura bem definida permite aplicar os conhecimentos adquiridos com o estudo de sistemas de catalisadores modelo (monocristais) em catalisadores reais e assim, informações valiosas a respeito da dependência entre estrutura e atividade catalítica podem ser obtidas em condições reais de reação.

A possibilidade de combinar as propriedades físicas de sólidos inorgânicos reduzidos a nanoescala com baixo custo e grandes volumes de processamento motiva os interesses da adoção desta metodologia para produção em larga escala de nanocomponentes – fases ativas de catalisadores nanoestruturados.

A principal desvantagem na utilização de nanopartículas estabilizadas, em catálise, deve-se ao fato de haver a presença de uma blindagem ao redor das partículas, o que restringe o acesso dos substratos à superfície. Essa desvantagem é minimizada na utilização do sistema em catálise homogênea quando o composto protetor é parcialmente solúvel no solvente da reação. Quando utilizada como precursor de catalisadores heterogêneos, a necessidade do processo de calcinação

do componente orgânico para exposição da fase metálica pode acarretar a formação de depósitos carbonáceos na superfície, que pode ocasionar o bloqueio de sítios catalíticos importantes. É necessário, portanto, que as condições de tratamento sejam cuidadosamente determinadas para que ao mesmo tempo em que proporcione uma superfície limpa para que a reação catalítica possa ocorrer, garanta a integridade do sistema de nanopartículas.

2.3 Características de superfície de sistemas metálicos de escala nanométrica

Alguns exemplos da dependência da atividade e seletividade com o tamanho de partícula e morfologia da fase ativa dos catalisadores com dimensões nanométricas podem ser observados no campo de catálise. Narayanan (2004ab) desenvolveram estudos nessa área recentemente. Os autores observaram que catalisadores de Pt coloidais apresentam diferentes taxas para reações de transferência de elétrons entre íons ferrocianato e tiosulfato. Foram realizados estudos cinéticos e os resultados foram comparados em função do número de átomos superficiais nos vértices e arestas das estruturas dos nanocristais para três morfologias diferentes: cúbica, tetraédrica e esférica (os autores utilizaram a aproximação da geometria cubo-octaédrica para o cálculo do número de sítios, uma vez que estas são, de fato, quase esféricas). O número de sítios que ocupam as posições de interesse descritas pode ser obtido uma vez caracterizadas as faces expostas dos nanocristais.

O gráfico de constante de atividade versus porcentagem de átomos superficiais sugere que as partículas tetraédricas são as mais cataliticamente ativas, seguidas pelas esféricas e cúbicas, respectivamente, Figura 2.11. Esse comportamento mostra uma dependência direta da atividade com a quantidade de sítios altamente reativos. Esses resultados foram corroborados com a determinação da energia de ativação da reação, que seguiu a seguinte ordem: E_a Pt tetraédrica < E_a Pt esférica < E_a Pt cúbica, Tabela 2.2.

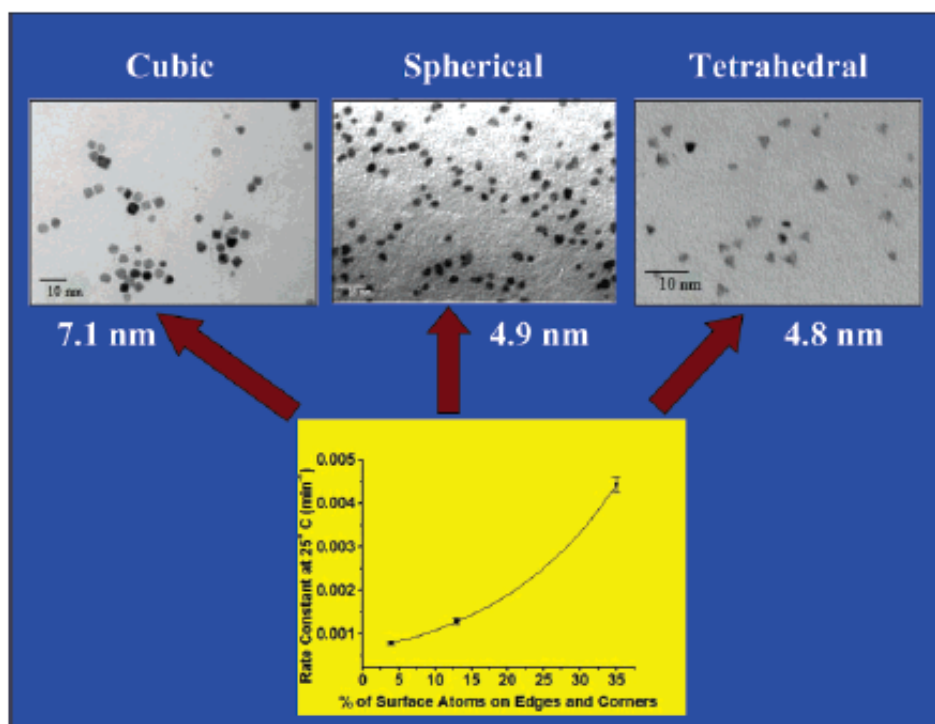


Figura 2.11: Correlação da atividade catalítica com a fração de átomos superficiais em vértices e superfícies (NARAYANAN 2005).

Tabela 2.2: Comparação da fração dos sítios ativos superficiais e a energia de ativação para os três diferentes tipos e nanopartículas (NARAYANAN 2005).

Formato da Nanopartícula	Tamanho da Nanopartícula (nm)	Fração de sítios ativos de superfície (%)	Energia de ativação (kJ/mol)
Predominantemente Tetraédrico (76%)	4,8 ± 0,1	35	14,0 ± 0,6
Predominantemente Cúbico (61%)	7,1 ± 0,2	4	26,4 ± 1,3
Predominantemente Esférico (85%)	4,9 ± 0,1	13	22,6 ± 1,2

Okitsu *et al.* prepararam (OKITSU 2000) uma série de catalisadores Pd/Al₂O₃, preparados pelo método sonoquímico e compararam a sua atividade com um catalisador de Pd preparado pelo método convencional em reações de hidrogenação. Os autores sintetizaram catalisadores com diferentes diâmetros médios de partícula e observaram consumo de hidrogênio até três vezes maior para aquele que apresentou menor tamanho médio de partícula, como pode ser observado na Figura 2.12, confirmando a influência do tamanho na atividade uma vez que a morfologia de todos os catalisadores estudados é esférica.

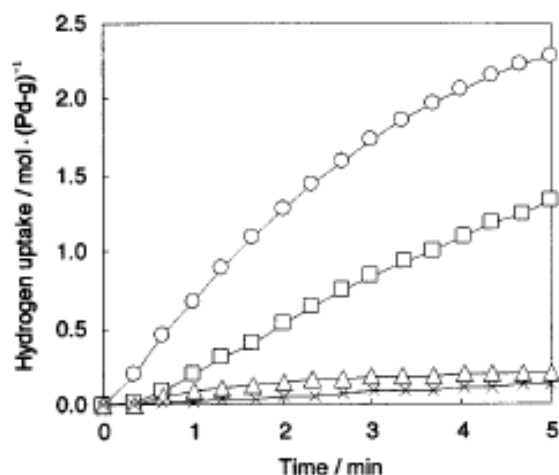


Figura 2.12: Consumo de hidrogênio na reação de hidrogenação de 1-hexeno sobre catalisadores de Pd. Condições: 1 atm H₂, 23 +/- 0,5° C. (x) Pd *black*; (Δ) Pd/Al₂O₃ preparado pelo método convencional; (□)Pd/Al₂O₃ preparado pelo método sonoquímico ($d_p = 7,9$ nm); (○)Pd/Al₂O₃ preparado pelo método sonoquímico ($d_p = 6,8$ nm).

Ainda com relação às propriedades de superfície, em uma variedade de materiais que vai de metais a semicondutores e isolantes, observou-se a diminuição das temperaturas de transição sólido-líquido com a diminuição do tamanho do cristal.

A diminuição do ponto de fusão pode ser justificada pelo fato de a energia superficial sempre ser menor na fase líquida se comparada à fase sólida. Na fase fluida, que possui características dinâmicas, os átomos da superfície movem-se a fim de minimizar a área superficial e interações de superfície desfavoráveis. Em fase sólida, a rígida geometria das ligações causa superfícies com degraus com átomos de aresta e vértice. Com a fusão, a superfície total é reduzida, estabilizando a fase líquida em relação à sólida. Quanto menor o nanocristal, maior a contribuição feita pela energia de superfície para a energia total do sistema e, portanto, mais dramática a diminuição do ponto de fusão. Acredita-se que a fusão inicia-se na superfície do nanocristal, e que a estabilização é um processo intrínseco e parte do processo de fusão (AIKEN III 1999, BURDA 2005).

Yu *et al.* (2005) estudaram o comportamento térmico de nanocristais de Pt suportados sobre SiO₂ amorfo em um microscópio de transmissão com câmara de reação *in situ*. Os autores acompanharam o processo de aquecimento realizado dentro do microscópio e observaram que o aumento da temperatura acima de 623 K induz a deformação morfológica dos nanocristais. O contínuo aquecimento promove a fusão da superfície das nanopartículas e seu espalhamento sobre a superfície do suporte ao invés da sinterização do material, induzindo a modificação da morfologia das mesmas.

Na Figura 2.13, é possível observar esse processo. Quando as partículas encontram-se próximas o suficiente, a coalescência torna-se inevitável, Figura 2.13b.

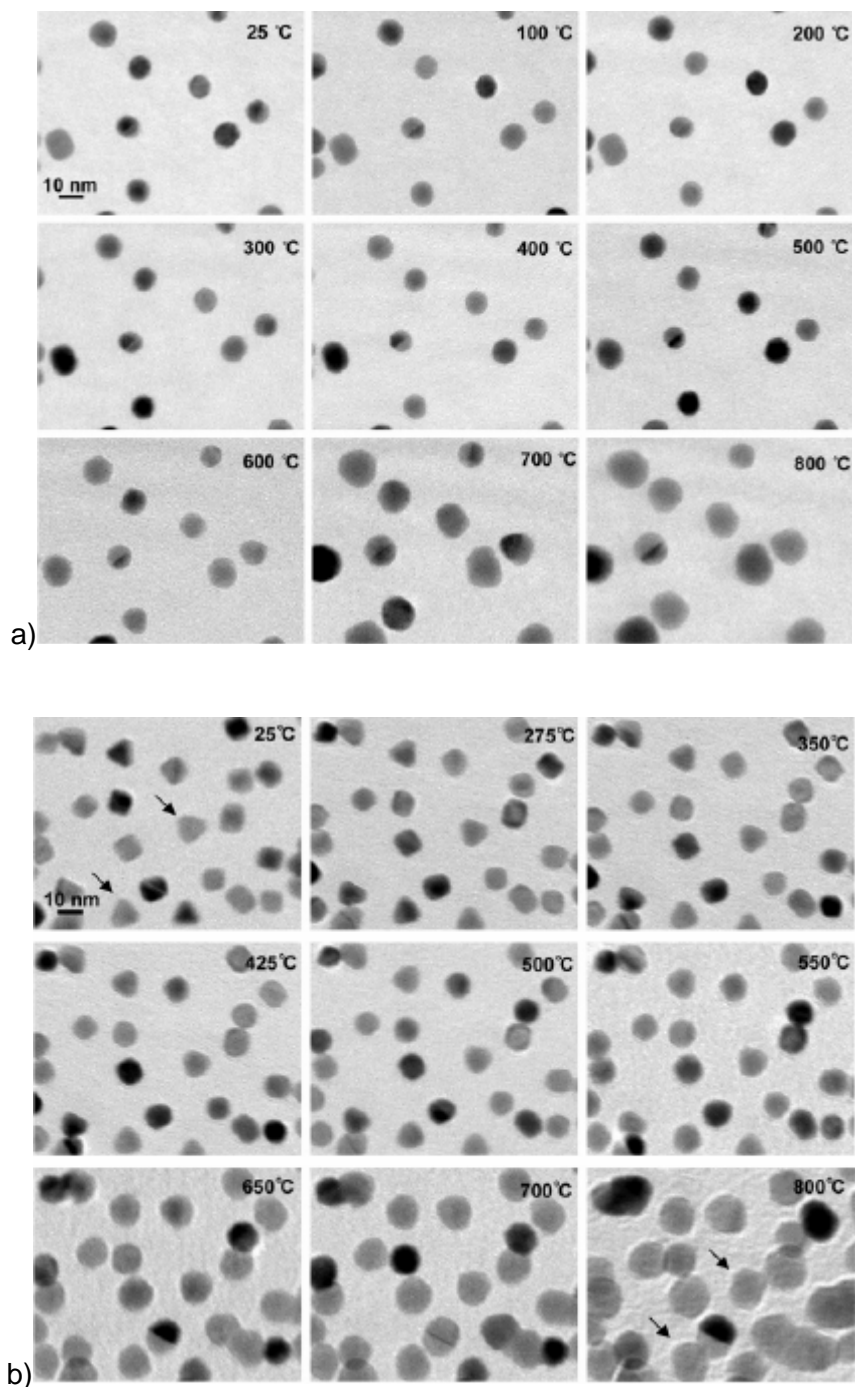


Figura 2.13: Imagens de MET obtidas *in situ* durante o processo de aquecimento, mostrando as mudanças na forma induzidas pelo aumento da temperatura e o espalhamento das partículas de Pt sobre sílica: a) nanocristais cuboédricos e, b) partículas cúbicas e tetraédricas (YU 2005).

Outros autores obtiveram resultados semelhantes que já foram previamente descritos (WANG 1998). Esse tipo de comportamento foi observado também para outros sistemas metálicos. Partículas de Au relativamente grandes (~ 38 nm) sofreram

transformações morfológicas de elipsóide para esférica em temperaturas de 1213 K, que é bem inferior à temperatura de fusão do ouro *bulk*, 1333 K (INASAWA 2005). Volotikin *et al.* (1996) determinaram que partículas de Pd de 2,2 nm de diâmetro apresentam os mais significantes desvios do comportamento da fase estendida, ocorrendo a fusão em temperaturas muito baixas, mesmo se comparada a partículas de 3,0 e 15,0 nm.

2.4 Caracterização de Sistemas Nanoestruturados

Grande parte das pesquisas em nanociência atualmente é dedicada à determinação das propriedades e características de materiais nanoestruturados. Principalmente para a classe de materiais com aplicação em catálise é altamente necessário obter informações sobre a localização física dos sítios ativos, o ambiente químico pelo qual é influenciado, a distribuição e o estado químico dos elementos que compõem o sistema, bem como a distribuição de tamanho e a morfologia.

As técnicas analíticas utilizadas mais freqüentemente para o estudo de sistemas nanoestruturados são microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia na região do infravermelho, visível e ultravioleta, análise elementar e espectroscopia de energia dispersiva. De forma menos usual também se utiliza: espalhamento e absorção de raios X, microscopias de força atômica e tunelamento, susceptibilidade magnética, entre outras.

Nesta seção, serão apresentadas, em termos gerais, algumas considerações sobre as técnicas mais utilizadas e elucidativas na caracterização de sistemas nanoestruturados em geral.

A técnica mais amplamente utilizada para caracterização de sistemas nanoestruturados é a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seu modo de alta resolução (HR-MET ou HR-TEM). De fato, pode-se observar no decorrer da revisão bibliográfica apresentada que a técnica de HR-TEM é a técnica mais rotineiramente utilizada para caracterização de nanossistemas.

A microscopia eletrônica de transmissão fornece informação visual direta sobre tamanho, forma, dispersão, estrutura e morfologia. Esta técnica permite uma descrição estatística do tamanho e forma das nanopartículas na amostra estudada. Para que a avaliação por MET realmente forneça uma amostragem significativa do todo que compõe a amostra é necessária a realização de uma grande quantidade de imagens, obtidas de várias preparações de amostras diferentes. Por exemplo, a estimativa da

distribuição do tamanho de partícula deve contar com pelo menos duzentas partículas (WILLIANS 1996).

O modo de alta resolução (HR-TEM) permite uma análise individual da estrutura de uma única partícula e sua estrutura interna. Também pode ser aplicada ao estudo de estruturas interfaciais e coordenação atômica em cristais bem definidos. HR-TEM tem sido amplamente utilizada para a investigação do efeito SMSI em catalisadores do tipo metal suportado, pois possibilita a visualização do recobrimento parcial ou total de partículas metálicas com espécies estruturais do suporte. Komaya e colaboradores mostraram que em catalisadores de Ru/TiO₂ as partículas metálicas podem ficar totalmente ou parcialmente cobertas com uma fase amorfa de TiO₂ após tratamento térmico e que o grau de cobertura afeta sua atividade para conversão de CO a CH₄ em processo de Fischer-Tropsch (KOMAYA 1994). Em trabalhos recentes realizados em nosso laboratório o efeito SMSI em catalisadores Co/NbO₅ foi estudado e os resultados de HR-TEM mostraram a formação de camadas de NbO₅ sobre as partículas de Co, após tratamentos de calcinação e redução a 773 K (SOUZA, 2007).

Porém, a alta energia de feixe requerida para obter-se tal magnificação pode acarretar danos ao material analisado (*electron beam induced*) como rearranjos estruturais, agregação e até decomposição do material analisado. Além disso, cuidados na interpretação das imagens obtidas são indispensáveis devido aos problemas inerentes da interpretação de amostras 3D através de imagens 2D (WILLIANS 1996).

Avanços no desenvolvimento incluem a utilização de HR-TEM ambientais que permitem o monitoramento dos processos químicos em nível atômico. As câmaras para reação *in situ* permitem a obtenção de informações da dinâmica estrutural das reações em tempo real, sob a influência de temperatura e atmosferas reativas. Tais avanços têm sido utilizados para demonstrar como evoluem as morfologias dos catalisadores durante o curso da reação ou em função do aumento da temperatura. A Figura 2.14 traz um exemplo de estudos de HR-TEM ambiental em condições de reação.

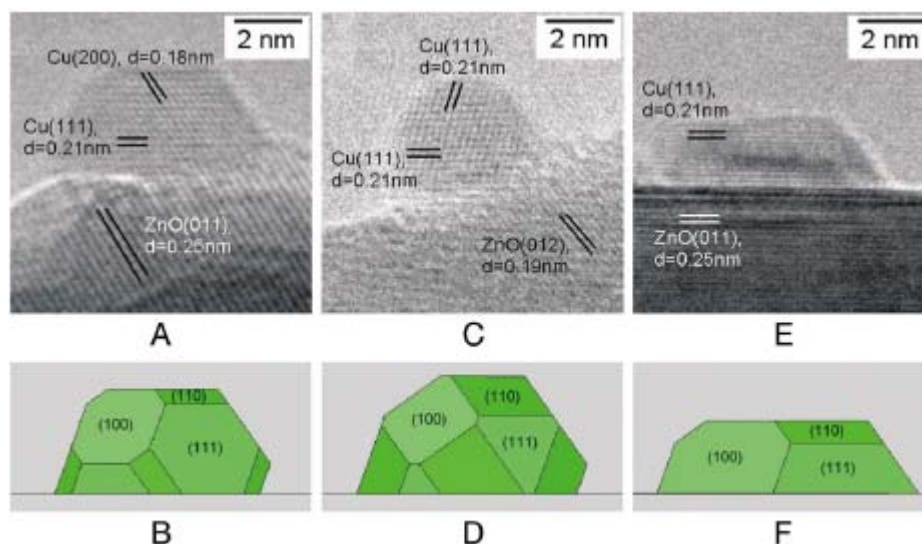


Figura 2.14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (**A**, **C** e **E**) de catalisadores Cu/ZnO em diferentes atmosferas gasosas. (**B**, **D** e **F**) corresponde a representação estrutural do catalisador em cada ambiente. A imagem **A** foi obtida a pressões de 1,5 mbar de H₂ a 493 K; **C** obtida em mistura H₂:H₂O igual a 3:1 em pressão total de 1,5 mbar de H₂ a 493 K e; **E** obtida em mistura H₂:CO (95:5) em pressão total de 1,5 mbar de H₂ a 493 K (TOPSOE 2003).

A associação da técnica de microscopia eletrônica com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (XEDS) transforma o microscópio em uma importante ferramenta analítica, capaz de fornecer informações sobre a composição química da amostra. Principalmente na análise de catalisadores bimetálicos e aqueles formados por misturas de óxidos.

Microscopia de força atômica e de tunelamento (AFM e STM, respectivamente) são duas técnicas que despontaram mais recentemente com ampla possibilidade de aplicação na caracterização de nanopartículas. Estas têm sido largamente utilizadas na investigação de sistemas de catalisadores modelo. Conhecidas também por técnicas de microscopia de varredura por sonda, a “imagem” gerada dessas medidas são, na realidade, mapas superficiais da interação entre a amostra e a sonda a varre.

Diferentemente dos microscópios eletrônicos estes não necessitam de operação em condições de ultra alto vácuo, uma vez que as análises são realizadas através do contato (ou *quase* contato) entre sonda e amostra. Porém, não significa que os equipamentos não possam operar sob vácuo. Esta é uma das vantagens das microscopias de varredura por sonda em relação às microscopias eletrônicas: as primeiras podem operar em qualquer ambiente (vácuo, líquido ou gás) o que abre a oportunidade de estudo de processos em condições reais. As magnificações

alcançadas através dessas análises podem chegar a $10^{10} \times$, com altas resoluções em análises 3D. Além disso, existe a possibilidade de combinação dos microscópios ópticos e eletrônicos aos de sonda para realização de caracterizações mais aprofundadas e sob as mesmas condições em sistemas nanoestruturados e associar as informações obtidas via informações 2D oriundas dos métodos eletrônicos com características topográficas em escala atômica.

Um dos mais clássicos exemplos da utilização de microscopia de tunelamento foi publicado por Besebacher *et al.* (1998). Os autores estudaram o efeito da adição de pequenas quantidades de Au em catalisadores de Ni usados na processo de reforma a vapor de CH_4 . Sabe-se que a adição de ouro reduz a desativação dos catalisadores de Ni e os resultados obtidos mostraram que a presença de átomos de Au próximos aos de Ni reduz a formação de ligações Ni – C sobre a superfície, inibindo assim a formação de depósitos carbonáceos que desativam o catalisador. Na Figura 2.15 pode-se observar o efeito do Au sobre a superfície de Ni (111). Os átomos de Au estão representados em preto. Os pontos brilhantes ao redor do átomo de Au são átomos de Ni cuja geometria e estrutura eletrônica foi alterada pela presença do Au, indicando que a atividade química do Ni pode ter sido alterada pela introdução de novos vizinhos em seu ambiente.

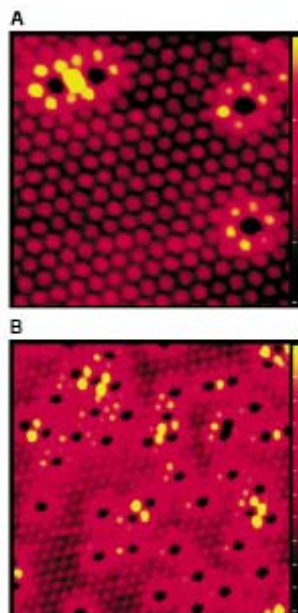


Figura 2.15: Duas imagens de STM da superfície de Ni(111) com 2% (A) e 7% (B) do recobrimento de monocamada por átomos de Au. Os átomos de ouro aparecem em preto nas imagens (BESENBACHER 1998).

A técnica de difração de raios X de pó (DRX) também é amplamente utilizada na análise de tamanho de grão e identificação de estrutura cristalina de nanocristais. O difratograma de raios X traz outras informações importantes além das citadas acima. Uma análise cuidadosa é necessária para que toda a potencialidade oferecida por esta técnica seja aproveitada.

Pela análise das posições dos sinais de difração é possível a determinação das seguintes características: geometria da cela unitária; presença de mais de uma fase; determinação do parâmetro de rede. Principalmente no estudo de nanocristais, a determinação do parâmetro de rede é de extrema importância, já que entre os efeitos de redução de tamanho, em muitos casos observa-se a expansão ou retração do retículo cristalino em função do diâmetro da partícula (TERANISHI 1998).

A intensidade dos sinais de difração permite a identificação das fases, da estrutura cristalina, de aspectos de textura, e grau de cristalinidade do sólido (WOOLFSON 1997). E, por fim, o perfil dos sinais de difração (por exemplo, largura) fornece informação sobre tamanho médio de domínio cristalino, defeitos estruturais e microdeformações (WOOLFSON 1997).

A análise do tamanho médio de cristalito por DRX é facilmente encontrada na literatura que trata sobre a caracterização de catalisadores nanoestruturados, sejam estes metálicos ou óxidos, suportados ou não. Os difratogramas característicos de nanopartículas apresentam largas linhas de difração, devido ao efeito do truncamento das estruturas no espaço real (WOOLFSON 1997). E é em função deste alargamento que é possível aplicar a relação de Scherrer, Equação 2, e obter-se as informações relacionadas ao tamanho do domínio cristalino médio da fase.

$$dm = \lambda/\beta \cdot \cos\theta, \quad \text{Equação 2}$$

onde, dm = diâmetro médio da partícula,

λ = comprimento de onda do raio X incidente,

β = largura do sinal a meia altura (em radianos)

θ = ângulo de Bragg

Porém, a aplicação direta da fórmula de Scherrer fornece apenas uma estimativa do tamanho de partícula já que outros efeitos também contribuem para o alargamento dos picos de difração. Entre eles, deve-se citar: microdeformações, defeitos e misturas de estruturas (WOOLFSON 1997). Outro fator que dificulta a aplicação da fórmula de Scherrer é que esta não é válida para todas as morfologias

que podem ser encontradas. É necessário que se utilize de outras técnicas de caracterização complementares, como MET, para que a determinação do tamanho médio de partícula e da distribuição de tamanho represente a realidade de forma mais confiável.

A Figura 2.16 traz um exemplo de avaliação de diâmetro médio de partícula e o perfil dos difratogramas de raios X em sistemas de Au de tamanho inferior a 5 nm e geometrias diversas.

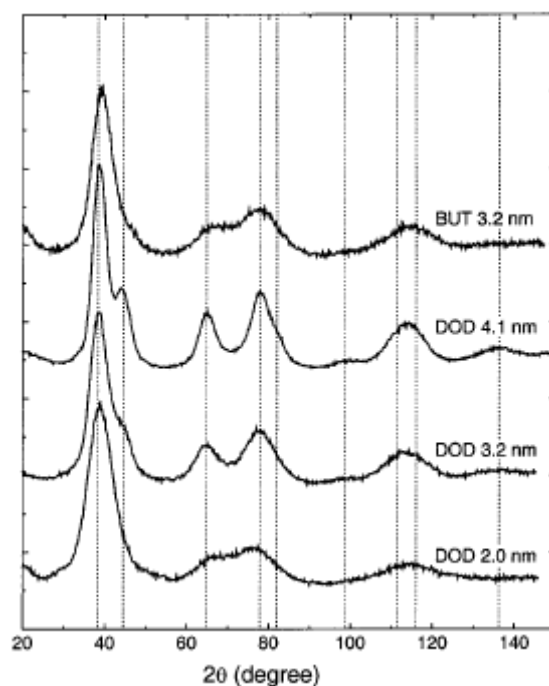


Figura 2.16: Perfis de difratogramas de raios X de partículas de Au coloidais de diferentes tamanhos. As linhas tracejadas representam as posições de Bragg para ouro massivo (ZANCHET 2000).

As técnicas descritas anteriormente, associadas às técnicas espectroscópicas tradicionais de caracterização de catalisadores (DRIFT e FTIR, DRS associadas à adsorção de moléculas sonda) e técnicas de dessorção a temperatura programada fornecem uma grande quantidade de informações de extrema importância na determinação das propriedades de catalisadores cujas fases constituintes encontram-se em escala nanométrica. Afinal, quando se trata de estudar fenômenos catalíticos a avaliação da reatividade superficial é tão importante quanto as caracterizações estruturais, pois é o conjunto estrutura-reatividade o responsável pelo desenvolvimento da atividade catalítica.

Capítulo 3: Metodologia Experimental

3.1 Síntese dos Catalisadores

Previamente a preparação dos catalisadores suportados em alumina, estas foram secas e calcinadas, segundo procedimento descrito a seguir.

O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Degussa) foi calcinado em fluxo de ar purificado a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura de 500°C , por um período de 16 horas e taxa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para dar origem à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como suporte do catalisador de Pd impregnados com solução coloidal deste metal, submeteu-se a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Degussa) a um procedimento de calcinação em mufla a 1473 K , utilizando-se taxa de aquecimento de $10\text{ K}/\text{min}$, por um período de quatro horas.

Tanto a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NORTON), utilizada na preparação do catalisador de Pd via método sonoquímico, como a SiO_2 (MATHESON), suporte para os catalisadores de Ni, não sofreram tratamento prévio antes da utilização e foram utilizados como tal.

Os catalisadores de Pd foram preparados por de dois métodos distintos: pelo método sonoquímico (suportado em alfa alumina) e a partir da impregnação dos suportes (alfa e gama aluminas) com soluções coloidais de Pd, utilizando o estabilizante polimérico polivinilpirrolidona (PVP). Os procedimentos realizados bem como as denominações dadas aos catalisadores são descritas a seguir.

3.1.1 Catalisadores de Níquel

Previamente a realização da etapa de redução metálica, o suporte (sílica) foi impregnado, via método de impregnação úmida, com solução de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$, VETEC). O sistema foi mantido sob agitação por 48 h. Após esse período, a solução foi evaporada em rotaevaporador a pressão reduzida. O sólido foi seco em estufa por 24 h a 383 K .

3.1.1.1 Catalisador NiB/SiO₂

Esse precursor foi então reduzido com solução de $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaBH_4 gotejadas sobre uma dispersão de suporte previamente impregnado em água deionizada ($0,05\text{ g}$ de suporte/ mL). Foi utilizado um excesso de hidreto de 4 NaBH_4 : Ni^{+2} para garantir a redução total no metal. O sólido que era inicialmente verde tornou-

se negro. O catalisador foi então lavado com água deionizada seguida por lavagem com etanol anidro. O material formado por este procedimento foi então separado em duas alíquotas. A primeira foi armazenada sob álcool anidro e este catalisador foi denominado NiB/SiO₂.

3.1.1.2 Catalisador Ni-Ox/SiO₂

A segunda alíquota da amostra reduzida com NaBH₄ foi submetida e secagem em estufa a 363 K durante uma hora. Após esse período, o sólido foi macerado e homogeneizado, voltando para a estufa, agora a 383 K por mais três horas, sendo que o procedimento de maceração e homogeneização foi repetido a cada hora subsequente. Ao final das quatro horas o catalisador foi retirado da estufa e armazenado em dessecador. A este catalisador deu-se o nome de Ni-Ox/SiO₂.

3.1.2 Síntese dos Catalisadores de Pd

3.1.2.1 Catalisador Pd/ α -Al₂O₃ sintetizado pelo método sonoquímico

O catalisador 1 % Pd/ α -Al₂O₃ (Pd-SON) foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Matsumoto *et al* (OKITSU 1998). Inicialmente, preparou-se uma solução $6,2 \times 10^{-2}$ mmol de PdCl₂ (PdCl₂, Aldrich). O volume adequado desta solução foi adicionado a uma suspensão de α -Al₂O₃ (NORTON) em água deionizada (0,1 g de suporte/mL de solução) de modo que a concentração de Pd na solução fosse da ordem de 1% (m/m). Previamente a realização do procedimento de síntese esta foi acondicionada em erlenmeyer e saturada com Ar. A esta solução, adicionou-se 0,2 μ L (correspondente a uma razão molar isopropanol/Pd de 20) de isopropanol (C₃H₈O, Vetec). Em seguida, o frasco reacional foi submerso em aparelho de ultra-som tipo banho (Branson, Ultrasonic Cleaner 452E, operando a 50/60 Hz, 117 V, 1,0 A) e submetido a esta radiação por um período de trinta minutos. Ao final desse período, o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 393 K por 20 h. Após a secagem o catalisador foi armazenado em dessecador. Esse catalisador foi denominado PdSON.

3.1.2.2 Catalisadores de Pd/ α -Al₂O₃ e Pd/ γ -Al₂O₃ preparados a partir da impregnação de solução coloidal de Pd

Síntese de solução de Pd coloidal

Na primeira etapa do procedimento foi preparada uma solução coloidal de Pd. A uma solução 2 mmol.L⁻¹ de H₂PdCl₄, adicionou-se 0,067 g de PVP (polivinilpirrolidona, PVP k-30, S), 0,5 mL de ácido clorídrico e 21 mL de água deionizada. A mistura foi levada à condição de refluxo sob atmosfera de argônio e então foram adicionados 14 mL de álcool absoluto (C₂H₅OH, Merck). O sistema foi mantido sob refluxo durante 3 h. Ao final deste período, resfriou-se o sistema e a solução resultante foi armazenada em mistura de água e etanol.

A adsorção das nanopartículas sobre o suporte foi realizada a partir da evaporação da solução em rotaevaporador sob pressão reduzida; o solvente residual foi removido por secagem em estufa durante 8 h.

Síntese do catalisador nanoestruturado de Pd suportado em γ -Al₂O₃ (PdCOL01) através da impregnação de solução coloidal de Pd

Para o preparo de 1 g do catalisador, 0,01 g de Pd (147 mL da solução coloidal de Pd) e 0,99 g de γ -Al₂O₃ foram deixados em agitação durante 48 h. Ao término deste período, a fase líquida foi evaporada sob vácuo e o catalisador calcinado em atmosfera oxidante (5 % O₂/He) com vazão de 60 mL.min⁻¹. O polímero estabilizante foi removido por procedimento de calcinação descrito a seguir.

Para essa calcinação, 3 g de catalisador foram submetidos a fluxo de mistura 5% O₂/He; utilizaram-se rampas de aquecimento de 1 K/min com patamares em 623 K por 2 h e 803 K por mais 2 h. Foi realizado mais um tratamento com hidrogênio diluído (20% H₂/He), por 2 horas nessa temperatura, para garantir o estado de oxidação do metal como zero. Durante o resfriamento do forno, fluxo de hélio foi mantido. Esse catalisador foi denominado PdCOL01.

Síntese do catalisador de Pd suportado em α -Al₂O₃ (PdCOL02) através de impregnação de solução coloidal de Pd

O método de preparo deste catalisador foi análogo ao do catalisador Pd-COL-01, porém substituindo a γ -Al₂O₃ pela α -Al₂O₃. O método de calcinação consistiu de

procedimento análogo ao descrito para o catalisador PdCOL01, porém com a realização de um patamar a 673 K durante 5 horas. Também foi realizado um tratamento com mistura 20% H₂/He por 2 horas e posterior resfriamento do sistema em atmosfera de He.

3.2 Caracterização

3.2.1 Análise Química

A identificação e quantificação dos elementos constituintes dos catalisadores foram realizadas por fluorescência de raios-X, em equipamento Rigaku, modelo Rix 3100. Para a geração de raios X foi utilizado um tubo de Rh e para a contagem do sinal utilizou-se detector em fluxo. As amostras foram analisadas no estado sólido, após serem compactadas na forma de pastilhas contendo aproximadamente 0,8 g de catalisador.

3.2.3 Análise Termogravimétrica

Os termogramas foram obtidos em equipamento Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110 próprio para termogravimetria. Utilizou-se uma atmosfera oxidante (87% nitrogênio e 13% oxigênio) com vazão de 60 mL.min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹, desde temperaturas ambientes até 1073 K. Foram feitas também análises térmicas diferenciais para algumas amostras.

3.2.3 Análise Textural

As medidas das propriedades texturais dos catalisadores foi realizada através da técnica de adsorção de nitrogênio. As análises foram efetuadas em analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micrometrics, Norcross, GA. As amostras sofreram evacuação a 25° C até atingir pressão residual de 10⁻⁴ Pa. A partir daí a temperatura foi elevada até 573 K, na qual foi mantida por um período de 12 h. Após término deste período, as amostras foram resfriadas e então foi realizada a adsorção de N₂ a -77 K.

A área específica foi obtida pelo método BET e o volume específico de poros pelo método BJH.

3.2.4 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores de níquel foram obtidos à temperatura ambiente no difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada à tensão de 30 KV e corrente de 15 mA. A aquisição dos dados foi realizada em modo de FT com passo de $0,05^\circ$ sendo 3s/ passo; 2θ variando de 2° a 90° .

Para os catalisadores de Pd os difratogramas foram obtidos em difratômetro Rigaku modelo DMAX Ultima 2200, a partir de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerada à tensão de 40 KV e corrente de 40 mA, equipado com monocromador de grafite. A velocidade de aquisição em modo de varredura contínua foi de $2^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$, de 2θ variando de 2° a 90° .

As fases foram identificadas através da comparação com as fichas cristalográficas ICDD, Internacional Center for Diffraction Data, conjunto 1-48,1998.

3.2.5 Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros na região do UV-Vis, para obtenção do perfil de redução do Pd e da Pt durante o preparo das solução coloidal, foram registrados em espectrofotômetro Varian, Cary 3E, na região de 200 a 800 nm. Como branco para as medidas utilizou-se solução aquosa de etanol.

3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) foram registrados em espectrofotômetro Perkin Elmer, System 2000 FTIR, na região de 4000 a 450 cm^{-1} , em modo de transmissão, empregando pastilhas de KBr, com concentração de catalisador 1%.

3.2.7 Espectroscopia por Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) com adsorção de CO

As análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4 cm^{-1} e detector MCT-A), equipado com um acessório de reflectância difusa (Spectra-Tech) com câmara para aquecimento até 1073 K e janelas de ZnSe. As amostras, sem diluição ou empacotamento, foram tratadas *in situ*.

Os catalisadores sofreram pré-tratamento *in situ* de maneira diferenciada em relação ao metal constituinte da fase ativa. Para os catalisadores de Pd a redução foi efetuada a 673 K durante uma hora. Para os catalisadores de Ni a temperatura de redução de 773 K; para ambos utilizou-se taxa de aquecimento de 5 K/min e fluxo de hidrogênio puro a 30 mL/min. Depois de terminada a redução os catalisadores permaneceram sob fluxo de He a 30 mL/min a fim de limpar a superfície do catalisador. O resfriamento até a temperatura ambiente também foi realizado sob He. Após o pré-tratamento das amostras, uma mistura 5% CO em He foi introduzida na câmara na temperatura ambiente. Espectros foram obtidos após 1 min e 15 min, em regime de fluxo de CO. A câmara foi então fechada, não permitindo mais a entrada e a saída de gases dentro dela. Após quinze minutos em atmosfera estática de CO, outro espectro foi adquirido. Procedeu-se com a limpeza da câmara para avaliação das espécies de CO que ainda permaneceriam adsorvidas sob condições de fluxo de gás He, durante 10 minutos antes da leitura da análise.

O processo de dessorção em função da temperatura foi acompanhado para os catalisadores de Pd-alumina. Espectros foram obtidos a 323 K, 373 K, 423 K, 473 K e 573 K.

3.2.8 Medidas de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e He (branco).

As análises de dessorção de moléculas sonda a temperatura programada foram realizadas em equipamento que consiste, basicamente, de um tubo de quartzo, acoplado a um termopar para monitoramento da temperatura e um forno controlado por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers PRISMA acoplado a um computador para a aquisição de dados. Durante o TPD, diversas massas foram monitoradas. Os cálculos para quantificação dos gases dessorvidos durante a análise a área dos sinais foram corrigidas a fim de que fosse levada em consideração a participação dos fragmentos secundários de cada molécula na área total de determinado sinal de m/e . Os fatores de sensibilidade de cada gás envolvido na análise também foram usados nesses cálculos. Para a determinação de cada fator foi realizada a injeção de pulsos para todos os gases em misturas com He (CO) de concentração conhecidas ou puros (H_2 , CO_2). O padrão de fragmentação de cada gás foi determinado experimentalmente. Dessa forma, a partir do fragmento principal de cada composto é possível determinar a quantidade que este gera do fragmento secundário e assim atribuir a área correta relativa à contribuição de cada substância.

Previamente a realização das análises, aproximadamente uma massa de 300 mg dos catalisadores foram submetidos à secagem a 473 K, sob fluxo de He por uma hora. Quando pertinente, houve uma etapa de redução e em temperatura apropriada para cada catalisador (idêntica a realizada anteriormente aos testes catalíticos), a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, em fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com H_2 puro. Encerrada a redução, a superfície dos catalisadores foi limpa em fluxo de He a esta mesma temperatura durante uma hora e então, procedeu-se com o resfriamento até a temperatura ambiente para quimissorção do gás da análise. No caso de TPD de He não foi realizada a adsorção prévia de nenhum gás. O procedimento de dessorção foi realizado com aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura apropriada, sob fluxo de He a $30 \text{ mL}/\text{min}$, com taxa de aquecimento de $20 \text{ K}/\text{min}$.

3.2.9 Medidas de Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os experimentos de TPR foram realizados em equipamento descrito por Passos (PASSOS 1990). A aparelhagem consiste, basicamente, de um tubo de quartzo, acoplado a um termopar para monitoramento da temperatura e um forno controlador por um programador de temperatura. O monitoramento dos gases efluentes do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD) e a aquisição dos dados realizada por computador.

Previamente às análises de TPR, os catalisadores foram secos a 473 K sob fluxo de Ar a $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante uma hora. Em seguida, as amostras foram resfriadas para que se procedesse com o TPR a partir da t.a., e então foram aquecidas até 773 K ou 1273 K (dependendo do catalisador) numa taxa de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de uma mistura de 1,75% H_2/Ar . Para os catalisadores utilizou-se 100 mg de catalisador e para os catalisadores de Pd 300 mg.

Para os experimentos acompanhados por espectrometria de massas a preparação dos experimentos foi a mesma. Neste caso, os gases efluentes foram analisados por espectrômetro de massas quadrupolar Balzers PRISMA acoplado a um computador para a aquisição de dados.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de MET foram realizadas análises em microscópio Jeol, modelo 3010, com aceleração de 300kV (Laboratório de Microscopia Eletrônica/LNLS/

Campinas-SP). A preparação da amostra foi realizada de acordo com a seguinte descrição: as amostras foram suspensas em água deionizada e dispersas em ultrassom. A suspensão obtida foi depositada em porta - amostra de cobre recoberto com filme de carbono. As imagens foram adquiridas por uma câmera CCD, Gatan MSC794 com a utilização do software Gatan DigitalMicrograph v6.0.

3.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram analisadas em microscópio Jeol JSM 6460LV, operando a 20 kV. A preparação da amostra consistiu da dispersão do catalisador na forma de pó sobre um filme de carbono condutor, aderido à superfície de porta-amostras de latão. Após a dispersão do catalisador, estes foram metalizados com Au, através da técnica de sputtering utilizando-se metalizador. As análises de EDS foram realizadas com equipamento Thermo/Noran e software System Six 2000. As medidas foram realizadas utilizando valores de WD iguais a 10 mm.

3.3 Avaliação Catalítica

3.3.1 Reação de Acoplamento de Metano em Duas Etapas

A quimissorção de metano, bem como os experimentos de reação com H_2 das espécies de carbono formadas na superfície do metal, foram conduzidos à pressão atmosférica, em um micro reator de Pyrex de leito fixo acoplado a uma válvula multi-loops equipadas com 16 loops. Alíquotas dos gases efluentes dos passos de adsorção de metano e hidrogenação foram armazenados em diferentes loops para serem posteriormente analisados em cromatógrafo acoplado em linha da marca Varian, modelo CP-3800 GC, equipado com coluna CP Poraplot Q, operando em condição isotérmica nos primeiros 15 min de análise, sendo a partir desse tempo realizado um processo de aquecimento com rampa de 20 K/min até 473 K, permanecendo nesta temperatura durante 18 min., em regime isobárico. Utilizou-se He como gás de arraste. Os produtos foram analisados por detector de ionização por chama (FID).

Previamente a realização dos testes catalíticos os catalisadores foram pré-tratados com hidrogênio em temperatura e tempo adequados para cada um (673 K catalisadores de Pd e 773 K para catalisadores de Ni), com taxa de aquecimento de 5 K/min, em fluxo de hidrogênio puro de 60 mL.min⁻¹. Em seguida sua superfície foi varrida com He a essa mesma temperatura a fim de retirar quaisquer resquícios de H_2 sobre a superfície metálica. O sistema foi então resfriado (sob He) até a temperatura

de adsorção de metano e então alimentado com este gás puro, durante 1 min a 300 mL.min⁻¹. Ao final desse tempo o gás foi trocado para He em alta vazão e mantido por 5 min para a limpeza da superfície antes do procedimento de hidrogenação. A hidrogenação foi realizada em condição isotérmica, durante o período de 1 min em fluxo de H₂ puro a 60 mL/min. Finalizada a hidrogenação, os catalisadores foram submetidos novamente a aquecimento sob atmosfera redutora até as respectivas temperaturas de redução e nas mesmas foram mantidos durante 20 minutos a fim de remover todas as espécies de C que não puderam ser hidrogenados no passo isotérmico. Procedeu-se então com o resfriamento do sistema e repetiu-se o procedimento para todo o intervalo de temperaturas estudadas.

A atividade dos catalisadores foi avaliada no intervalo de temperatura de 373 K a 873 K. As massas de catalisador utilizadas na realização dos experimentos foram 100 mg e 300 mg para os catalisadores de Ni e Pd, respectivamente.

3.3.2 Hidrogenação Superficial a Temperatura Programada (TPSR – H₂)

As análises para quantificação de metano adsorvido sobre os catalisadores foram realizadas em equipamento que consiste de um tubo de quartzo, acoplado a um termopar para monitoramento da temperatura e um forno controlado por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers PRISMA acoplado a um computador para a aquisição de dados. O experimento baseou-se na simulação de um passo de adsorção de metano igual ao realizado para a avaliação catalítica, porém com o procedimento de hidrogenação sendo realizado desde a temperatura ambiente até temperaturas apropriadas a fim de que todo o metano adsorvido pudesse ser hidrogenado.

Antes da realização das análises os catalisadores foram reduzidos a temperatura e tempo apropriados (673 K durante uma hora para catalisadores de Pd e 773 K por duas para os de níquel). Após a redução a superfície foi varrida com fluxo de He a 60mL/min por uma hora a fim de remover H₂ residual. O catalisador foi resfriado sob fluxo de gás inerte até temperatura apropriada para a realização da quimissorção ativada do metano (473 K, 553 K e 673 K para catalisadores de Pd e 553 K, 673 K e 773 K para os de Ni). Então, uma vez que o sistema atingiu a temperatura adequada, os catalisadores foram submetidos a fluxos de metano, com vazão de 300 mL/min durante o período de um minuto. Ao final deste tempo o reator foi fechado e resfriado até a temperatura ambiente em um período de 120 minutos para evitar o envelhecimento dos resíduos formados durante a superfície a altas temperaturas. O

excesso de metano foi varrido do reator com fluxo de H₂ puro a 60 mL/min anteriormente a aquisição dos dados durante quarenta minutos. O sistema foi submetido a aquecimento com gás dihidrogênio a uma taxa de 20 K/min até 773 K para os catalisadores de Pd. Para catalisadores de Ni foi realizado um patamar isotérmico a 773 K por 20 min; após o tempo de patamar o aquecimento foi retomado a mesma taxa até a temperatura de 1073 K. Na temperatura final todos os catalisadores foram mantidos até que o sinal medido pelo espectrômetro de massas retornasse a linha base. Foram monitoradas as relações m/e relativas aos compostos metano, etano, eteno, propano e propeno, além de CO e CO₂.

As massas de catalisador utilizadas na realização dos experimentos foram 100 mg e 300 mg para os catalisadores de Ni e Pd, respectivamente.

CAPÍTULO 4 - Catalisadores Ni/SiO₂

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização estrutural e avaliação catalítica obtidos com os catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂. O objetivo principal do trabalho envolvendo catalisadores de Ni é o estudo do comportamento dos mesmos frente às condições de reação acoplamento não oxidativo do metano em duas etapas, e como características estruturais distintas podem determinar comportamentos de atividade e seletividade, estabelecendo uma comparação com os resultados obtidos por outros autores envolvendo o sistema catalítico em questão.

Como descrito no Capítulo 3, os dois catalisadores estudados neste trabalho tiveram um precursor comum: acetato de níquel impregnado em sílica. Esse precursor foi submetido a um processo de redução, sem calcinação prévia, em solução aquosa com boroidreto de sódio, segundo procedimento descrito por LU *et al.* (2001). A redução transforma o precursor Ni-acetato/SiO₂, verde, em um material negro.

Após recuperação deste material por filtração, foi realizado um extensivo procedimento de lavagem com água deionizada, para remover resíduos orgânicos e de sódio remanescentes da solução utilizada no procedimento de redução. Em seguida, o sólido foi lavado com álcool etílico anidro para retirada do excesso de água.

A amostra obtida foi separada em duas alíquotas.

A primeira destas foi armazenada sob álcool anidro, dando origem ao catalisador NiB/SiO₂. Este material visa a investigação das descrições da literatura onde a redução de sais ou óxido de níquel suportados, com soluções de borohidretos de metais alcalinos leva à formação de fases ultrafinas de uma liga de NiB, com tamanho de partícula entre 5 e 15 nm, normalmente de natureza amorfa com pronunciada atividade catalítica (DENG, 1994, WANG, 1997, LU, 2001, CHEN 2005).

Ligas amorfas nanofásicas tem sido objeto de estudos nas últimas duas décadas, devido à combinação de propriedades de ordenamento estrutural a curtas distâncias e desordem de estrutura a longas distâncias, associada à presença de grande quantidade de sítios coordenativamente insaturados. Esse tipo de material é comumente conhecido na literatura como partículas de ligas amorfas ultrafinas (*UAAP – ultrafine amorphous alloy particles*) e pode ser sintetizado via método de redução química em solução ou síntese no estado sólido (CHEN, 1998).

A atividade de catalisadores 1% NiB suportados em Ca-Al₂O₃ na reação de oxidação parcial do metano foi recentemente descrita na literatura por CHEN *et al* (2005). Os autores verificaram altas atividades catalíticas, comparáveis a dos catalisadores convencionais 10% Ni-alumina e 1% Rh-alumina, e excelente estabilidade em severas condições reacionais, com taxa de deposição de coque semelhante à de catalisadores com fase ativa de metal nobre. A baixa capacidade de cristalização de carbono na superfície foi atribuída às pequenas partículas de níquel presentes na superfície. Segundo os autores, esta característica foi proporcionada pela incorporação do boro na fase ativa, que proporcionou também maior estabilidade térmica ao catalisador.

Nos trabalhos de LU *et al* (2001), o comportamento catalítico de NiB suportado em reações de acoplamento não oxidativo de metano em duas etapas em condições de baixo fluxo (6 mL/min) e altos tempos de exposição (10 min) levaram a obtenção de hidrocarbonetos tipo C₂⁺ até C₄ com rendimentos comparáveis àqueles reportados por BELGUED *et al* (1996b) para catalisadores de Pt. Os excelentes valores de seletividade desses catalisadores se comparados aos respectivos análogos sem o boro, foram atribuídos principalmente a presença da fase de NiB em escala nanométrica e efeitos eletrônicos originados a partir da incorporação do boro na estrutura.

A segunda alíquota do catalisador reduzido, após lavagem, foi submetida a um procedimento de secagem em estufa por uma hora a 353 K. Passado este tempo, o recipiente foi retirado da estufa. O sólido foi então macerado e homogeneizado, para garantir a secagem do álcool em toda sua extensão, e foi recolocado em estufa a uma temperatura de 393 K por mais três horas, sendo o procedimento de maceração repetido a cada uma hora. Após esse procedimento a amostra foi guardada em dessecador originando o catalisador Ni-Ox/SiO₂. Com duas horas de aquecimento em estufa já foi possível observar uma mudança de cor em determinadas partes do material: de negro novamente para verde, devido à oxidação da fase metálica. Com três horas de aquecimento todo o catalisador já estava visivelmente oxidado.

O objetivo do processo de oxidação suave realizado para a obtenção do catalisador Ni-Ox/SiO₂ foi investigar como as mudanças estruturais originadas desse procedimento podem influenciar a fase de níquel metálico formada frente os testes catalíticos; ou seja, quão diferentes são tais características em relação aquelas do catalisador NiB/SiO₂ e como podem influenciar a atividade em condições de acoplamento não oxidativo de metano.

Verifica-se na literatura que catalisadores de níquel submetidos a processos de redução, seguidos de oxidação e nova redução, dão origem a sistemas de alta dispersão, bem maiores que aquelas obtidas após somente a primeira redução. UECKERT *et al* (1997) demonstraram que catalisadores Ni-silica sintetizados pelo método sol-gel, submetidos à redução a 923 K e posteriormente regenerados com tratamento térmico oxidante a 823 K seguido de nova redução a 773 K leva a uma redispersão da fase de Ni, formada agora por partículas muito pequenas (diâmetro médio de 2,1 nm) e homoganeamente distribuída sobre o suporte. Os autores destacam o fato da distribuição do tamanho de partícula ser muito mais estreita para o catalisador denominado regenerado que para aquele somente reduzido a 773 K.

4.2 Composição Química e Análise Textural

A Tabela 4.1 traz os dados de teor metálico, obtido utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X. Pode-se constatar que a redução do precursor de níquel com NaBH_4 em solução é um procedimento quantitativo, isto é, todo metal inicialmente depositado sobre a sílica foi reduzido e continua depositado sobre o suporte.

Os valores de área específica dos catalisadores, calculadas através do método BET, também podem ser observados na Tabela 4.1. O catalisador NiB/SiO_2 apresenta uma pequena diminuição na área específica com relação ao suporte. Isto indica que o método de síntese dos catalisadores não proporciona a formação de grandes aglomerados de fases de níquel sobre a superfície da sílica, que bloqueariam seus poros e, por conseqüência, diminuiria de forma efetiva sua área. Para o catalisador Ni-Ox/SiO_2 nem mesmo após o processo de oxidação – que leva a um aumento volumétrico da fase níquel – ocorreu diminuição da área superficial. De fato, a área específica deste é quase 25% maior do que do catalisador NiB/SiO_2 . Esse aumento no valor de área BET para o catalisador Ni-Ox/SiO_2 indica que o processo de oxidação da fase metálica afeta consideravelmente a superfície do catalisador. O possível motivo para o aumento na área total será ser discutido mais adiante.

Tabela 4.1: Dados de composição dos catalisadores (% m/m) e área específica (m²/g).

	Teor Nominal (% m/m)	Teor Real (% m/m)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)
SiO ₂	-	-	299	1,6
NiB/SiO ₂	10	10	229	1,2
NiO/SiO ₂	10	10	287	1,3

4.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A Figura 4.1 traz os resultados da análise de DRX dos catalisadores recém sintetizados (curvas 4.1B e 4.1C) juntamente com o perfil de difração do suporte (curva 4.1A). Não há no difratograma relativo ao suporte sinal de difração que aponte para a presença de fase cristalina, observa-se somente para valores de 2θ entre 15° e 30° um halo que caracteriza organização incipiente a longas distâncias na estrutura da sílica.

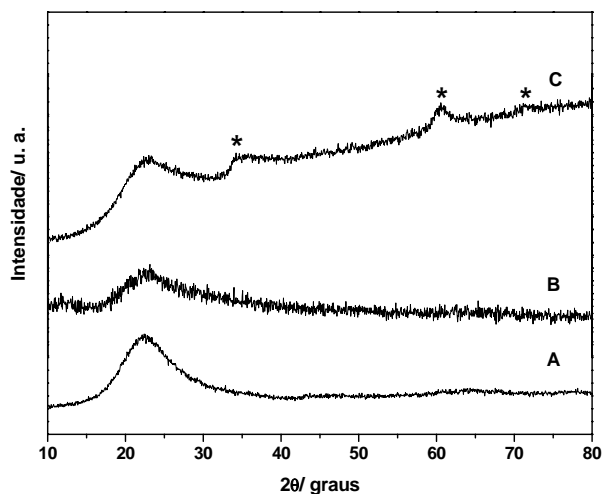


Figura 4.1: Difratogramas de raios X dos catalisadores (A) suporte, (B) NiB/SiO₂ e (C) Ni-Ox/SiO₂.

Para o catalisador NiB/SiO₂, Figura 4.1B, também não é possível identificar a presença de fase cristalina de Ni. Este resultado está de acordo com o apresentado por WANG *et al.* (1997) e LIN *et al.* (2001), e caracteriza o estado amorfo da liga de

NiB, ou ainda a presença de cristalitos de Ni⁰ muito pequenos que não podem ser detectados nas condições de análise utilizadas.

A Figura 1C, que mostra o difratograma do catalisador Ni-Ox/SiO₂, apresenta dois picos de difração adicionais. Em menores valores em 2θ observa-se um sinal largo e assimétrico com máximo em 34,5° (d igual a 2,6 Angstrom); e, em maiores ângulos, a reflexão em 60,4° (d igual a 1,5 Angstrom). Há também um fraco sinal em 71,5° (d igual a 1,3 Angstrom). Picos de difração nesta região foram associados por LEROI *et al.* (2005) ao hidróxido de níquel lamelar e ao hidrossilicato de níquel lamelar de estrutura análoga ao mineral antigorita (LEROI, 2005), obtidos durante a síntese hidrotérmica deste último.

Silicatos de níquel são materiais caracterizados por camadas alternadas de silício, oxigênio e níquel, originando uma estrutura lamelar semelhante à do hidróxido de níquel. A formação de silicatos de Ni em superfícies de sílica já foi descrita diversas vezes na literatura, não somente com estrutura isomórfica a antigorita (LEROI, 2005, BLACKMOND, 1984, CHE, 1993, MONTES, 1994), mas também como níquel montmorillonita (COENEN, 1970) e talco (CLAUSE, 1991). Segundo os autores, a formação do hidróxido de níquel na superfície da sílica parece ser fundamental para a evolução da estrutura até o silicato de níquel. O hidróxido de níquel se organiza sobre a superfície do suporte de tal forma que uma camada hexagonal de íons Ni é cercada por duas camadas hexagonais de íons OH⁻, sendo que sua orientação final é determinada pela rede de átomos de oxigênio da superfície do suporte, isto é, ligados ao silício.

A entrada dos íons silicato superficiais na esfera de coordenação do hidróxido de níquel recobrando a interface entre suporte e catalisador aumenta a distância do plano basal da estrutura lamelar (perpendicular às lamelas), enquanto não altera as distâncias dentro do plano. Isso provoca uma distorção da estrutura lamelar para o silicato de níquel em relação ao hidróxido, tornando as interações inter-lamelares ainda mais fracas, levando ao aumento da desordem estrutural e promovendo o aumento da área superficial (COENEN, 1970), como evidenciado pelos resultados de análise textural.

Assim sendo, o método de preparo do catalisador tem influência determinante para a geração dessas fases de silicato, sendo mais comum sua formação quando se utilizam métodos como deposição-precipitação (CLAUSE, 1991) e troca iônica (MONTES, 1994) que requerem altos valores pH durante a síntese. Porém sua formação também foi evidenciada em catalisadores Ni/SiO₂ preparados por impregnação de nitrato de níquel (CHE, 1993), também via formação de hidróxido de níquel.

Segundo análise de DRX apresentada, somente após o procedimento de oxidação, posterior a redução com NaBH_4 , podem ser observados sinais referentes ao silicato de níquel no catalisador. O processo de secagem em atmosfera oxidante associado ao tratamento mecânico dado ao sistema parece induzir esse processo de formação. Sistemas de NiB/SiO_2 são estáveis por períodos de tempo não muito longos. Foi observado em nossos experimentos que o armazenamento desse catalisador em álcool anidro por mais de seis meses leva à transformação da estrutura de liga amorfa NiB naturalmente à mesma fase que a encontrada para o catalisador Ni-Ox/SiO_2 . É provável que mesmo após o procedimento exaustivo de lavagem do catalisador NiB/SiO_2 com álcool anidro para eliminar água, esta ainda permaneça, seja na solução ou interagindo com o catalisador e que sua presença pode induzir a formação de hidróxido de níquel, o que levaria a formação do silicato. O processo de secagem somente aceleraria esse processo.

Embora não seja possível identificar qualquer fase de Ni^{+2} no difratograma de NiB/SiO_2 , não se pode excluir a possibilidade da presença de espécies de Ni já incorporadas na rede da sílica, mesmo que em pequenas quantidades, antes da redução com boroidreto. Essas espécies teriam sido incorporadas ao suporte durante os procedimentos de impregnação e secagem, da mesma forma que foi mostrado para catalisadores de Ni/SiO_2 por CHE *et al.* (1993), através da decomposição do precursor, no nosso caso do acetato de níquel, via hidróxido de níquel. Esses íons metálicos previamente incorporados à estrutura poderiam agir como sítios de ancoragem para fases de Ni metálico, assim como no modelo proposto por KHUNGE *et al.* (1993), e a interação com o suporte se iniciaria através desses íons Ni^{+2} , servindo como núcleos indutores de transformação da estrutura.

A Figura 4.2 apresenta os padrões de difração de ambos catalisadores de Ni após redução a 773 K. A redução foi realizada na unidade de testes catalíticos e ao final do tempo de tratamento os catalisadores foram resfriados sob fluxo de gás inerte.

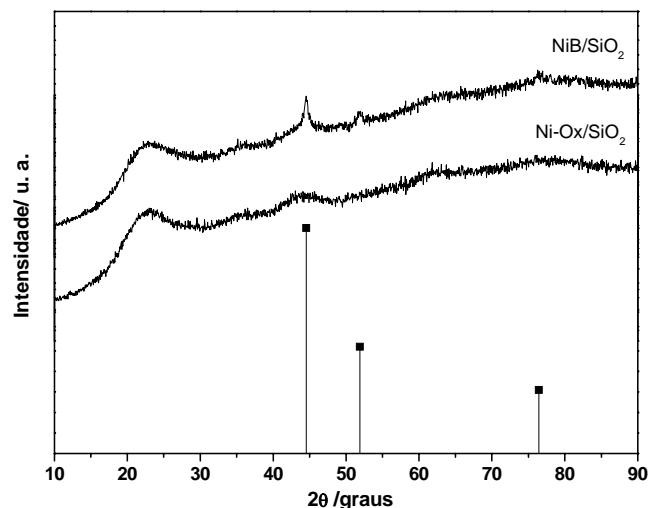


Figura 4.2: Difratomogramas de raios X dos catalisadores Ni-Ox/SiO₂ e NiB/SiO₂, após procedimento de redução a 773 K. As linhas verticais correspondem aos sinais de difração do Ni cúbico (JCPDS-ICDD 4- 850).

Para 2θ entre 20° e 30° observou-se uma estrutura amorfa do suporte, visto anteriormente. Os sinais em 2θ igual a $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ e $76,4^\circ$ estão bastante claros no difratograma do catalisador NiB/SiO₂ e são característicos de níquel metálico com estrutura cúbica e grupo espacial Fm3m, correspondendo às famílias de planos (111), (200) e (220), respectivamente (JCPDS-ICDD 4- 850).

Esse resultado indica que o processo de aquecimento modifica a fase NiB metálica presente no catalisador recém reduzido induzindo o processo de cristalização. O diâmetro de cristalito foi estimado para o catalisador NiB/SiO₂ segundo equação de Scherrer, baseado no alargamento a meia altura do sinal referente à reflexão associada ao plano (111) e assumindo partículas de forma esférica (BOND, 1987), como tendo valor ao redor de 7,0 nm.

Para o catalisador Ni-Ox/SiO₂ observou-se somente um halo em $44,5^\circ$ em 2θ . Contudo é possível observar uma mudança clara no padrão de difração deste catalisador após o processo de redução em relação ao mesmo antes da redução com H₂. Não se observa mais os sinais relativos à fase de silicato de níquel encontrados no catalisador oxidado, o que mostra a mudança na estrutura da fase de Ni. A ausência de um sinal claro de níquel metálico cristalino pode ser indício da presença de domínios cristalinos muito pequenos para originar um padrão de difração definido ou ainda a presença de uma fase metálica pouco organizada.

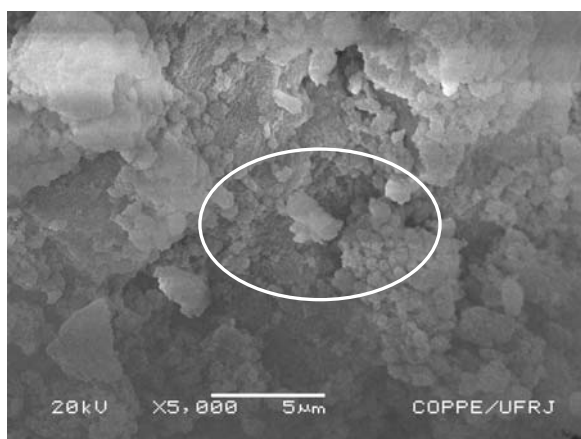
A ausência de sinais de difração relacionados à fase de óxido de Ni, presente antes da redução, indica que não há óxido de níquel mássico na superfície da sílica, o que leva a consideração de que somente existem espécies metálicas com alto grau de interação com o suporte, evidenciado pela presença do silicato de Ni. É sabido que catalisadores Ni/sílica com tais características, que foram comprovadas pela análise de TPR discutida a seguir, fornecem sistemas com alta resistência a sinterização e alta dispersão (MONTES, 1994, RESASCO, 1983), fato que justifica o padrão de difração para o catalisador Ni-Ox/SiO₂ após a redução.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

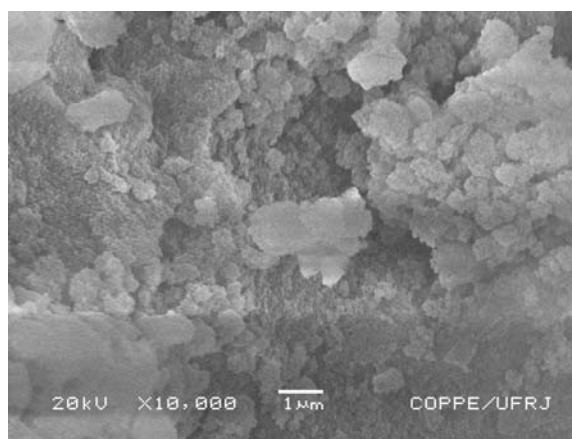
Micrografias eletrônicas de varredura podem ser observadas na Figura 4.3, que mostram o aspecto morfológico geral da superfície dos catalisadores. As imagens apresentadas a seguir são representações típicas das observações repetidas em diferentes regiões das amostras. As Figuras 4.3 (B) e (D) mostram um maior aumento das áreas assinaladas em (A) e (B).

O catalisador NiB/SiO₂ revela uma aparência superficial com aglomerados que parecem flocos de algodão, assim como os catalisadores NiB suportados em sílica estudados por WANG *et al.* (1997). Esses autores atribuíram esse aspecto a presença da liga amorfa de 10% NiB na superfície da sílica.

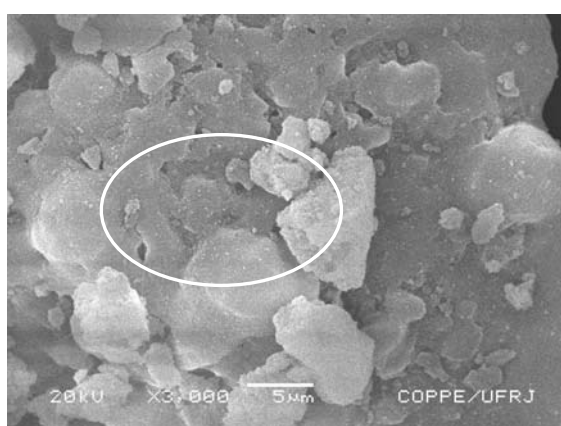
Já o catalisador Ni-Ox/SiO₂ apresenta uma superfície mais uniforme, sem a presença dos característicos aglomerados do catalisador anterior, porém sua textura é mais irregular que a superfície do suporte. As imagens deste catalisador exibidas nessa seção foram obtidas após procedimento de redução análogo ao realizado antes dos testes de atividade catalítica (Seção 3.3), isto significa que nas condições de análise havia a presença de uma fase de níquel metálico sobre a superfície.



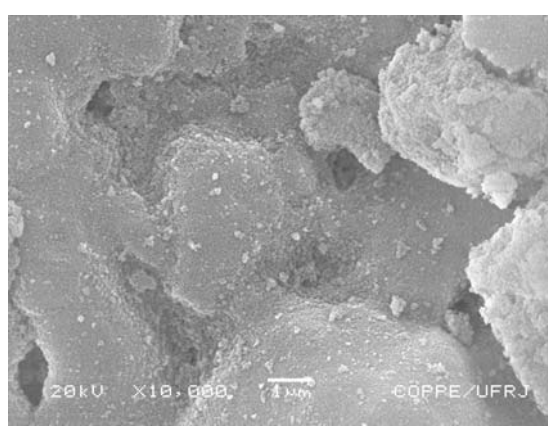
(A)



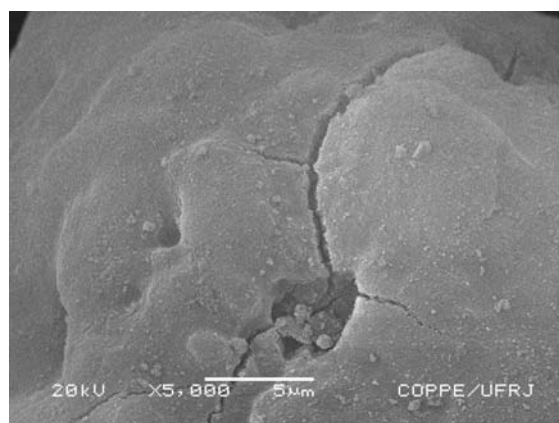
(B)



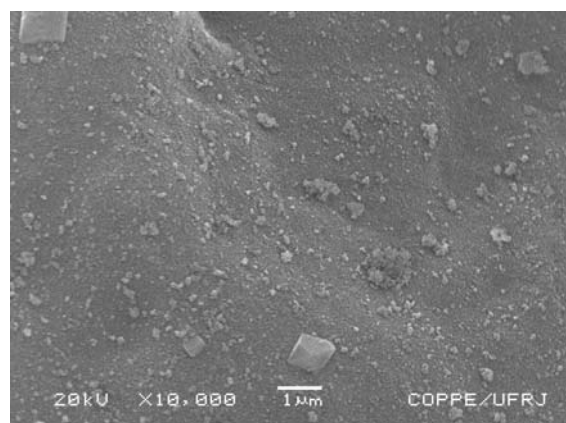
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 4.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida para os catalisadores NiB/SiO₂ (A e B), Ni-Ox/SiO₂ (C e D) e; suporte (E e F); obtidas em modo de detecção de elétrons secundários.

Análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para os dois catalisadores indicaram uma distribuição homogênea de Ni sobre a superfície do suporte. Não foram encontrados indícios de grandes concentrações de Ni na

superfície que caracterizassem a presença de ilhas metálicas, o que indicaria uma baixa dispersão.

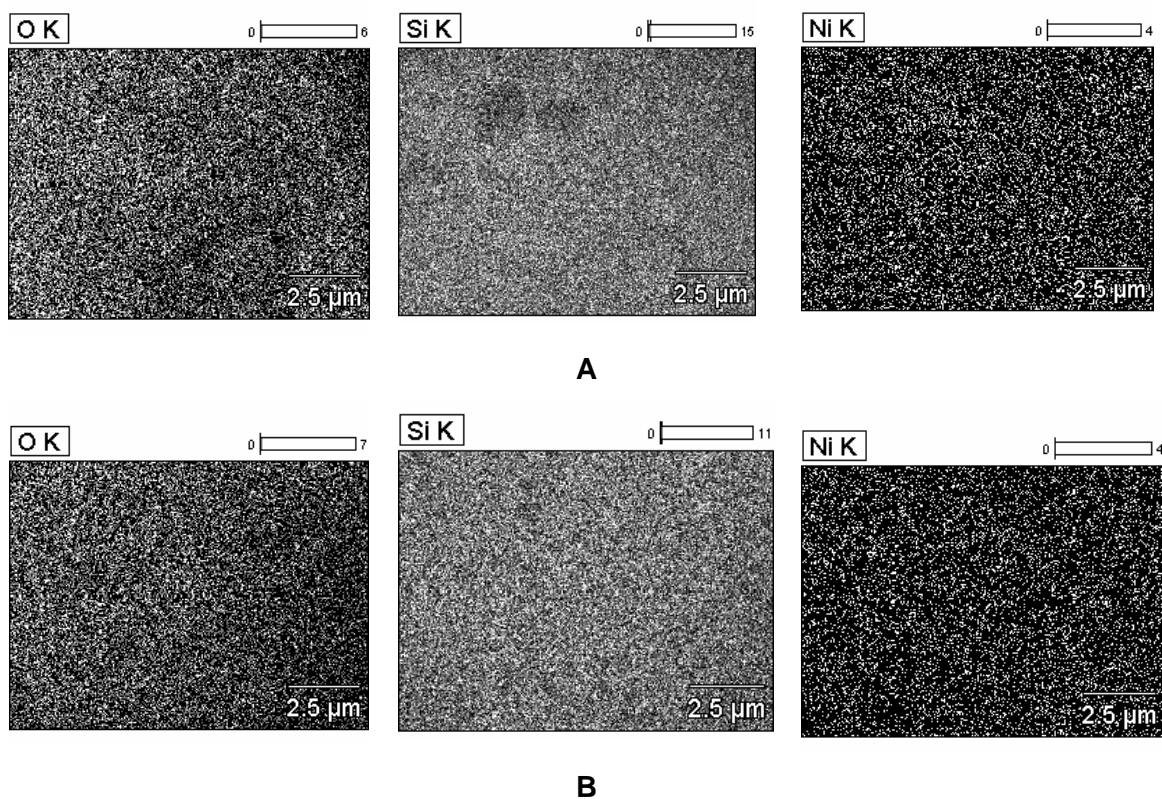


Figura 4.4: Mapeamento por EDS da superfície dos catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂ em (A) e (B), respectivamente.

4.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redutibilidade dos catalisadores foi caracterizada por experimentos de TPR. O resultado do TPR do catalisador NiO/SiO₂ está apresentado na Figura 4.5.

O perfil de redução deste catalisador consiste de um sinal largo de consumo de hidrogênio entre 773 K e 1073 K. Não foi observado consumo de hidrogênio em temperaturas abaixo de 773 K, o que é um indicativo de ausência de NiO mássico com pouca interação com o suporte.

O NiO mássico suportado em sílica possui um sinal de redução bastante característico: um pico bem definido com máximo em aproximadamente 673 K (RODRIGUEZ, 2001). O níquel na superfície do catalisador Ni-Ox/SiO₂ se reduz a temperaturas muito maiores que NiO mássico. As altas de temperaturas requeridas para a redução, associadas ao grande intervalo de temperatura em que ocorrem,

sugerem a presença de espécies de Ni com diversas formas de interação com o suporte.

O consumo de H₂ nas temperaturas mais baixas, 773 K – 943 K, pode ser responsável pela redução de espécies Ni⁺² presentes na forma de partículas de NiO muito pequenas interagindo quimicamente com o suporte (MILE, 1988). Em temperaturas acima de 943 K ainda observa-se grande quantidade de H₂ consumido, que pode ser referente à redução da fase silicato de níquel antigorita, como também observado por diversos grupos de pesquisa (MONTES, 1994, CHENG, 1993, CADET 1991), reforçando os resultados área BET e DRX apresentados anteriormente.

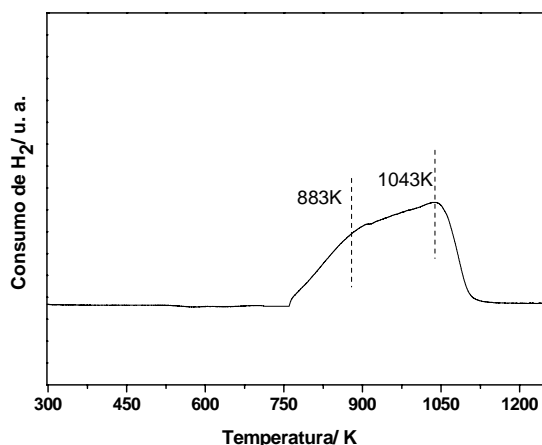


Figura 4.5: Perfil de redução do catalisador NiO/SiO₂.

A Tabela 4.2 traz a quantidade de hidrogênio consumido durante o TPR, bem como o grau de redução do catalisador. O cálculo do grau de redução leva em consideração a quantidade de H₂ que seria necessária para a redução de todo o níquel presente na amostra e relaciona este valor ao obtido experimentalmente. O valor obtido, 75%, confirma a presença de espécies metálicas interagindo intimamente com o suporte, na forma de silicato de níquel, não necessariamente superficial, que não seria reduzida mesmo em temperaturas de 1273 K.

Tabela 4.2: Dados de quantidade de hidrogênio consumido durante experimento de redução a temperatura programada para o catalisador NiO/SiO₂.

	Consumo de H ₂ (mmol/g cat.)		Grau de Redução
	Teórico	Experimental (773 K < T < 1073 K)	
NiO/SiO ₂	1,8	1,4	75%

Foi realizado o experimento de TPR para o catalisador NiB/SiO₂ a fim de avaliar a presença de espécies de Ni não reduzidas, provenientes da síntese do catalisador, devido a um processo de redução pouco eficiente durante o preparo; ou ainda, ocasionada pelas condições de armazenamento ou secagem. Não foi observado sinal referente a consumo de hidrogênio durante o experimento o que exclui a possibilidade da presença de espécies redutíveis de Ni na superfície, isto é, o Ni está na forma reduzida após o procedimento de secagem realizada previamente a análise de TPR (secagem a 473 K durante um minuto sob fluxo de argônio de 30 mL/min).

A fim de acompanhar a efetividade do processo de secagem para retirada do etanol foi realizado um experimento de TPR acompanhado por espectrometria de massas. Após o procedimento de secagem o catalisador NiB/SiO₂ foi submetido a um tratamento térmico sob atmosfera de mistura redutora 1,52% H₂/Ar (fluxo 30 mL/min) até 773 K. O resultado pode ser observado na Figura 4.6.

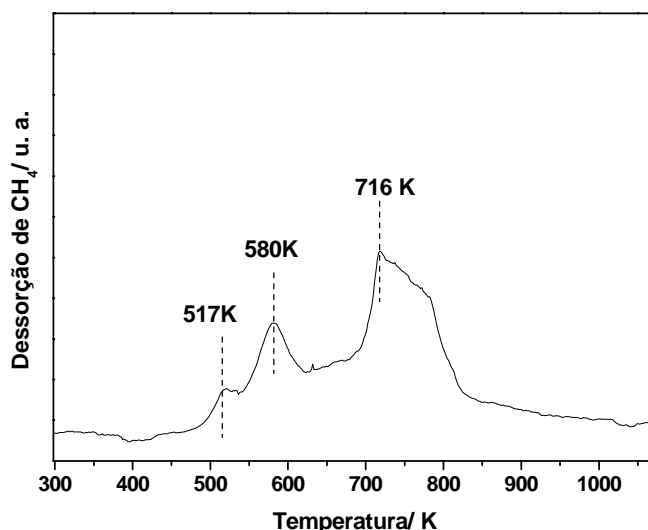


Figura 4.6: Experimento de redução a temperatura programa do catalisador NiB/SiO₂, acompanhado por espectrometria de massas. A curva é relativa à dessorção de metano

Não foi observado qualquer sinal referente à dessorção de etanol durante o experimento, o que confirma que o procedimento de secagem e limpeza da superfície a 473 K é eficiente para a sua eliminação. Somente foi detectado metano evoluindo da superfície do catalisador entre 500 K e 820 K. Não foram identificados sinais de relação massa-carga referentes aos resíduos de qualquer reação que o etanol possa ter sofrido durante o procedimento de secagem e limpeza, como por exemplo, eteno que seria originado a partir de reações de desidratação.

A eliminação de metano durante o aquecimento em atmosfera de hidrogênio pode ser referente a presença de depósitos de carbono que foram incorporados às partículas metálicas durante o processo de redução, que foram hidrogenados nas temperaturas indicadas na Figura 4.6. Tais depósitos teriam sido originados durante a redução, devido à decomposição do acetato de níquel sob fortes condições redutoras. OKITSU *et al.* (2000) também obtiveram resultados semelhantes estudando catalisadores de Pd sintetizados por redução com propanol sob condições sonoquímicas.

Devido a esse comportamento, optou-se pela realização de um tratamento térmico previamente a realização de todos os experimentos discutidos neste trabalho com H₂ a 773 K para o catalisador NiB/SiO₂ a fim de que não houvesse evolução de espécies gasosas ou até mesmo mudanças estruturais nas condições do teste catalítico que pudessem interferir nos resultados.

4.6 Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Adsorção de CO (DRIFTS de CO)

Com o objetivo de investigar os tipos de sítios metálicos foi realizada a análise de DRIFTS com adsorção de CO. O emprego de técnicas que utilizam moléculas sonda é de grande importância na caracterização de catalisadores, não somente no que diz respeito à natureza dos sítios superficiais, mas também fornecem informações sobre a dispersão da fase ativa, bem como das interações metal-suporte. Os resultados obtidos com esta técnica para os catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂ estão mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente.

O comportamento do catalisador NiB/SiO₂ frente a atmosfera de CO pode ser observado na Figura 4.7. Conforme mostra tal Figura não houve adsorção mensurável de CO sobre os sítios de Ni, isto é, este catalisador apresenta baixa capacidade de adsorção, nem mesmo nas condições de atmosfera de CO. Após o procedimento de limpeza da superfície (espectro D) não se observa nenhuma absorção na região estudada. Tais resultados podem indicar que as propriedades da fase metálica de níquel desse catalisador diferem daquelas apresentadas pelo catalisador Ni-Ox/SiO₂, podendo estar relacionada à presença de B superficial. Como não há relatos na literatura sobre estudos de adsorção de CO acompanhados por FTIR para sistemas amorfos NiB não é possível comparar nossos resultados com outros autores que pesquisam esses compostos.

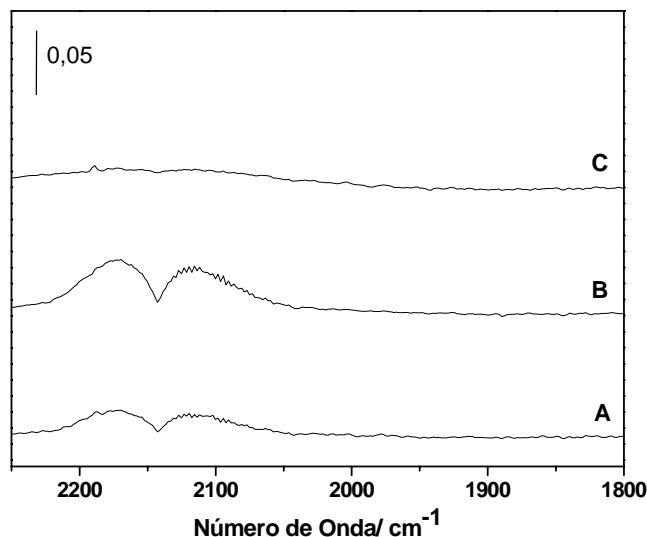


Figura 4.7: Espectro de DRIFTS: experimento de adsorção de CO, catalisador NiB/SiO₂ (A) fluxo de CO 1 min., (B) fluxo de CO 15 min., (C) fluxo de He a t.a., 15 min.

Após a submissão do catalisador Ni-Ox/SiO₂, durante 1 minuto (Figura 4.8, curva A) a uma mistura de 5% CO/He pode-se observar a formação das bandas com máximo em 2055 cm⁻¹, 2125 cm⁻¹ e 2183 cm⁻¹. A banda mais intensa, em 2055 cm⁻¹, com ombro acentuado em 2020 cm⁻¹ pode ser atribuída a formação de Ni(CO)₄ ou ainda a CO em geometria linear ligado a Ni⁰, uma vez que tanto bandas relacionadas a níquel tetracarbonila quanto de CO em ligação linear com níquel metálico aparecem na mesma faixa de número de onda, variando de 2020 cm⁻¹ até 2090 cm⁻¹ (MIHAYLOV, 2001, PONCELET, 2005). Na região de 2120 cm⁻¹ a 2190 cm⁻¹ observa-se bandas relativas à contribuição do CO gasoso ao espectro. Nessa região também podem ser encontradas bandas de espécies Ni(CO)_x subcarbonílicas (x = 2 ou 3) (MIHAYLOV, 2001, PONCELET, 2005). A assimetria das bandas nessa frequência quando comparadas às do CO gasoso pode ser um indicativo da formação das espécies subcarboniladas de níquel.

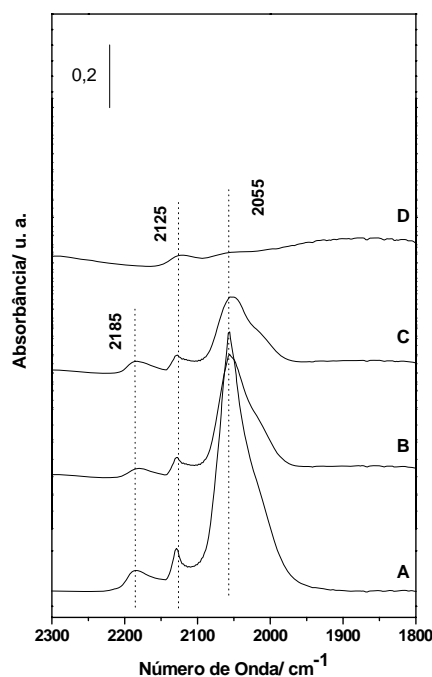


Figura 4.8: Espectro de DRIFTS: experimento de adsorção de CO, catalisador Ni-Ox/SiO₂ (A) fluxo de CO 1 min., (B) fluxo de CO 15 min., (C) atmosfera estática de CO, 15min, (D) fluxo de He a t.a., 15 min.

O aumento do tempo de exposição do catalisador ao gás promove a diminuição gradual da banda em 2055 cm⁻¹ e aumento do ombro em 2020 cm⁻¹. Tal comportamento deve-se a tendência de sistemas dinâmicos de adsorção de gases sobre sólidos de atingir o equilíbrio com a reorganização das espécies adsorvidas em função do tempo.

Após a limpeza da superfície com gás He durante 15 minutos (curva D) há uma intensa diminuição das bandas relativas a todos os modos vibracionais presentes no espectro inicialmente, restando somente duas bandas de baixa intensidade: em 2060 cm⁻¹ e 2125 cm⁻¹. Este resultado, da mesma forma que observado por MIHAYLOV *et al.* (2001) sugere que a maior contribuição da banda de maior intensidade no espectro, centrada a 2055 cm⁻¹ deve-se a formação de Ni(CO)₄. Como este composto é extremamente volátil, a limpeza da superfície com gás inerte promove a remoção destas espécies da superfície.

A presença de CO ligado em geometria linear com Ni⁰ não pode ser descartada devido à presença de uma absorção remanescente na região equivalente a essa espécie, em 2055 cm⁻¹. Esta é mais estável que o Ni(CO)₄ sendo capaz de resistir melhor ao processo de limpeza (Figura 4.8, espectro D).

Não há consenso na literatura quanto aos aspectos estruturais que definem a formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. De acordo com uma série de autores (MIHAYLOV, 2001, MARTRA, 1997, MIRODATOS, 1987), a formação dessas espécies devem-se a presença de Ni bastante disperso em superfícies metálicas com grande concentração de defeitos.

Neste tipo de materiais, a interação com CO pode levar a severas mudanças estruturais ou até mesmo perda de Ni por volatilização. MIHAYLOV *et al.* (2001) constataram a presença de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ na fase gasosa proveniente da evacuação do sistema de adsorção CO em catalisadores de Ni/SiO₂. Efeitos de sinterização também foram observados durante experimentos de hidrogenação de CO entre 473 K e 523 K. Átomos localizados em sítios de baixa coordenação poderiam sofrer migração pela superfície, através do suporte ou mesmo da fase gasosa até superfícies cristalinas de Ni com alto grau de empacotamento, levando ao crescimento das partículas e suavização da superfície, isto é, minimização dos defeitos (AGNELLY, 1994).

Outros autores (ANDERSON, 1993, HANDEVELD, 1972) conferem essa interação a catalisadores de Ni de baixa dispersão. No entanto, não foram observadas bandas características da adsorção de CO em sítios tipo ponte. Interações tipo ponte requerem sítios de adsorção próximos o bastante para acomodar essa geometria, situação que caracteriza a presença Ni com alto grau de organização sobre a superfície, características de partículas relativamente grandes.

Esse fato, associado aos resultados de DRX, TPR que apontam para a formação de uma fase de níquel de alta dispersão, originada pelo precursor superficial de silicato de níquel antes do processo de redução, torna mais correta a atribuição da grande formação de espécies de carbonila e subcarbonila de níquel a estrutura bastante dispersa, com grande quantidade de defeitos e baixa cristalinidade da fase metálica nesse catalisador.

De acordo com o experimento de TPR, nem mesmo a 1273 K foi possível realizar a redução de todo o Ni no catalisador. Se posteriormente ao procedimento de redução de duas horas, que precedeu a realização da adsorção de CO ainda restar quantidades de Ni não reduzido no catalisador, esse experimento mostra que estas espécies não são superficiais, ou estão localizadas em sítios superficiais que as mantenham indisponíveis para a interação com esse adsorbato.

4.7 Avaliação Catalítica

4.7.1 Quantificação de Metano Quimissorvido durante o Passo 1 - Hidrogenação Superficial a Temperatura Programada (TPSR – H₂)

A fim de quantificar o metano adsorvido no passo 1 da reação de homologiação em duas etapas foram realizados experimentos de hidrogenação nos catalisadores posteriormente à realização de adsorção de metano a 573 K, 673 K e 773 K. Da mesma forma que para os testes de avaliação catalítica, os catalisadores foram submetidos a um fluxo de metano de 300 mL/min em temperatura adequada durante 1 minuto. Em seguida, foram resfriados até a temperatura ambiente rapidamente sob atmosfera de metano para evitar o envelhecimento das espécies de carbono formadas sobre a superfície; e então He foi admitido no reator por 30 minutos, visando à eliminação do excesso de metano em seu interior e àquele fracamente adsorvido à superfície do catalisador.

O processo de aquecimento foi realizado sob atmosfera de H₂ puro a 60 mL/min da temperatura ambiente até 1073 K. Com o intuito de caracterizar e quantificar adequadamente todas as espécies de C formadas foi estabelecido um patamar de 20 minutos a 773 K. Ao final do patamar, o aquecimento foi reiniciado até atingir 1073 K, onde permaneceu até estabilização da linha base.

Também foram realizados experimentos para verificar se a atividade observada estaria relacionada exclusivamente à fase de Ni suportada, descartando a possibilidade de resultados relacionados a uma possível atividade do suporte ou ainda a reações em fase gasosa nas condições de reação. Para isso, foram realizados testes similares aos descritos acima com o reator preenchido com pérolas de vidro e também sobre o suporte sílica. Em nenhum caso observou-se a formação de metano ou quaisquer outras espécies gasosas evoluindo do sistema durante o monitoramento da reação. Este resultado confere toda a atividade catalítica observada em nossos experimentos ao níquel suportado sobre a sílica.

Os resultados obtidos nos experimentos são apresentados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.9 e 4.10 para os catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂, respectivamente.

O cálculo da quantidade de metano adsorvido que sofreu hidrogenação durante o experimento de TPSR pode ser calculada a partir da integração do sinal obtido por espectrometria de massas (razão massa/carga igual a 15). A correlação desses valores de área com aqueles determinados a partir de pulsos de metano com número de moles conhecido permitiu a determinação do número de moles de metano evoluídos durante a hidrogenação.

Os perfis de formação de metano em função da temperatura são muito semelhantes para ambos os catalisadores. Foram encontradas três regiões de formação de CH₄ para todas as temperaturas de adsorção.

Tanto a adsorção de metano quanto a de monóxido de carbono sobre metais de transição em temperaturas acima de 523 K geram três tipos de espécies carbonáceas superficiais (KOERTS, 1992A). Estas podem ser diferenciadas entre si pela sua reatividade a hidrogenação.

Perfis semelhantes são observados em seus estudos envolvendo Ru (CARSTENS, 1996), Co (ZADEH, 1999) e Ru, Fe, Co, Ni entre outros metais do grupo VIII (KOERTS 1992A). Estes classificaram as espécies de carbono em C α , C β e C γ . O tipo mais reativo de carbono, o C α , denominado carbono carbídico, pode ser hidrogenado em temperaturas tão baixas quanto 323 K, sendo essa a principal espécie responsável pela formação de hidrocarbonetos C₂⁺ (WINSLOW, 1985).

Um tipo menos reativo, constituído de fase amorfa de carbono, o C β , pode hidrogenado em temperaturas entre 473 K e 673 K. Seus produtos de hidrogenação consistem de hidrocarbonetos C₂⁺ e metano em maior extensão. Acima de 673 K, a espécie a ser hidrogenada é C γ , carbono grafite, de menor reatividade e que somente produz metano como produto de hidrogenação.

KOERTS *et al.* (1992A) ainda sugeriram que a espécie C α é favorecida em condições de baixo recobrimento de superfície. Bell *et al.* (WINSLOW, 1984, DUNCAN, 1985) estudaram a natureza das fases de carbono em catalisadores de Ru suportados em sílica através de ressonância magnética nuclear. Seus estudos mostraram que metano é inicialmente decomposto em carbono carbídico C α . Este tipo de carbono superficial pode ser rapidamente convertido a C β , sendo que essas duas fases estão em equilíbrio dinâmico. C β transforma-se lentamente e de forma irreversível em C γ através de um processo que os autores denominaram envelhecimento, sendo que sua velocidade é dependente de fatores como temperatura e estrutura do catalisador.

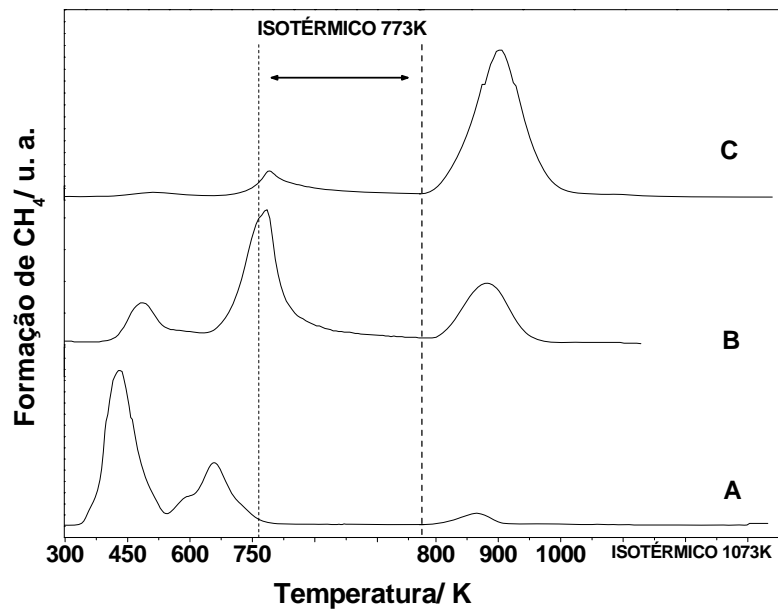


Figura 4.9: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador NiB/SiO₂ após quimissorção ativada de metano a: 573 K (A); 673 K (B) e; 773 K (C).

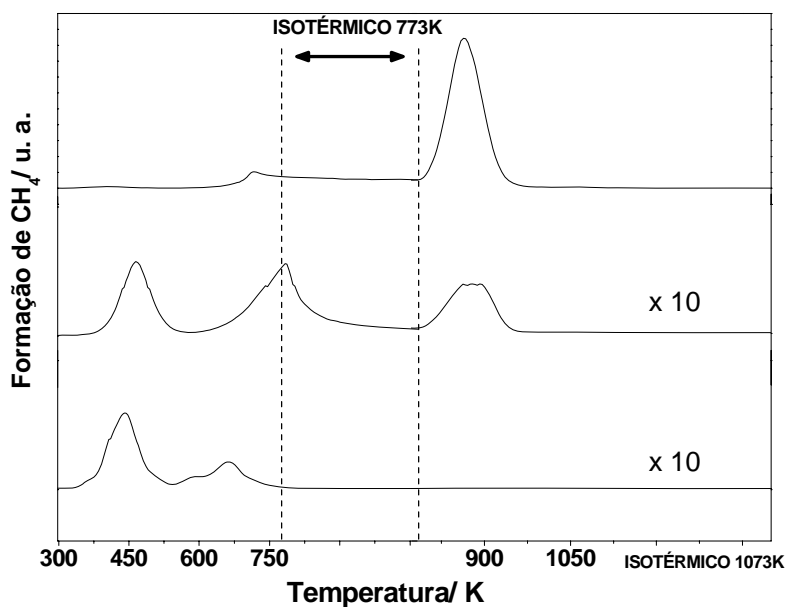


Figura 4.10: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador Ni-Ox/SiO₂ após quimissorção ativada de metano a: 573 K (A); 673 K (B) e; 773 K (C).

Tabela 4.3: Quantificação do metano adsorvido sobre os catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂ por hidrogenação de resíduos carbonáceos formados durante quimissorção ativada de metano (vazão CH_{4(puro)} = 300 mL/min, durante 1 min). Condições de hidrogenação: T. A. até 1073 K, taxa de aquecimento 20 K/min, patamar isotérmico a 773 K por 20 minutos. Vazão de H_{2(puro)} = 60 mL/min.

Condições de Adsorção de CH ₄ (passo 1)		Formação de CH ₄ (μmols/g _{cat}) – Passo 2			
		T < 773 K	T = 773 K	T > 773 K	TOTAL
NiB/SiO ₂	573 K	211	-	07	218
	673 K	15	86	33	220
	773 K	10	66	291	367
Ni-Ox/SiO ₂	573 K	235	-	03	238
	673 K	124	195	92	410
	773 K	39	-	3777	3816

Quando os catalisadores provenientes da quimissorção ativada de CH₄ a 573 K são submetidos a fluxo de hidrogênio, dois sinais são observados em temperaturas abaixo de 773 K. O primeiro e mais intenso tem máximo em 450 K e o segundo apresenta um ombro em 590 K e máximo em 660 K, que podem ser tentativamente atribuídos às espécies de C α e C β , respectivamente. Acima de 800 K somente um pico de baixa intensidade pode ser observado, relacionado a C γ .

A quimissorção ativada a 673 K promove uma modificação das intensidades relativas entre esses três picos. Há um aumento daqueles situados em temperaturas mais altas em relação ao presente em 450 K. Também nota-se um claro deslocamento de todos os sinais para temperaturas mais altas. Estes resultados estão de acordo com outros publicados anteriormente (KOERTS, 1992A, LU, 2001) que demonstraram que o aumento da temperatura de adsorção do CH₄ não somente aumenta a quantidade de metano ativada e adsorvida, e assim o recobrimento da superfície com resíduos de carbono, mas também favorece a formação das formas de carbono inativas, C β e C γ .

Tal comportamento fica bastante claro quando se observam os resultados quantitativos obtidos com esses experimentos, principalmente para o catalisador Ni-Ox/SiO₂. O aumento em 100 K na temperatura de adsorção do metano, de 573 K a 673 K, leva a diminuição acentuada da quantidade de carbono mais reativo hidrogenado em função do aumento das espécies menos reativas, enquanto praticamente dobra o total de metano adsorvido. Em temperaturas mais altas

(adsorção em 773 K) o valor total de metano hidrogenado é quase dez vezes maior que na temperatura anterior, sendo que somente 1% do carbono adsorvido pode ser atribuído a $C\alpha$.

O comportamento do catalisador NiB/SiO₂ difere do apresentado pelo catalisador Ni-Ox/ SiO₂ com relação a quantidade de metano adsorvido. As proporções entre as quantidades de carbono reativo $C\alpha$ e $C\beta$ caem drasticamente entre as adsorções a 573 K a 673 K e depois decaem suavemente para a adsorção realizada em 773 K. A quantidade total de metano adsorvido e hidrogenado permanece constante entre 573 K a 673 K e aumenta 65% a 773 K com relação ao anterior.

Estes resultados diferem daqueles apresentados por LU *et al.* (2001) e mostram que as características estruturais distintas entre os catalisadores aqui estudados e os da literatura têm forte influência sobre as propriedades de ativação de metano. Em seus estudos envolvendo catalisadores de Ni e NiB suportados em uma variedade de suportes, incluindo sílica, LU *et al.* (2001) demonstraram que as duas classes de catalisadores apresentam valores similares de conversão de carbono durante hidrogenação de resíduos gerados durante adsorção de CH₄. Nessa publicação os autores mostraram que os catalisadores NiB eram formados por partículas com tamanho na faixa de 10 nm a 15 nm; já os catalisadores de Ni, preparados por impregnação eram constituídos de Ni em partículas com diâmetro médio da ordem de 35 nm. Os dados aqui apresentados apontam para uma grande formação de $C\gamma$ nas fases de níquel geradas no catalisador Ni-Ox/SiO₂.

Nenhuma outra substância além de metano foi detectada durante o experimento, nem mesmo CO ou CO₂. Este resultado é bastante interessante e mostra que não há interação dos resíduos de carbono com espécies oxigenadas superficiais, sejam provenientes de reações com as hidroxilas do suporte ou espécies de óxido de níquel associado à fase de Ni metálica.

Diferentes dos resultados que foram obtidos por MARTINS *et al* (2004b), que observaram a formação de CO e CO₂ após a adsorção de metano em catalisadores de Pt, Pd, Ru, Rh suportados em alumina. Neste caso, o fenômeno foi atribuído a migração das espécies carbonáceas até a interface metal-suporte favorecendo uma interação com os íons OH ou O²⁻ da alumina (MARTINS, 2004).

A ausência de compostos C₂⁺ durante o TPSR pode ser atribuída em alguma extensão ao envelhecimento das espécies de C superficiais, segundo mecanismo proposto por BELL *et al.* (WINSLOW, 1984, DUNCAN, 1985), descrito anteriormente.

De acordo com os dados expostos foi possível constatar que ambos os catalisadores são ativos para a formação tanto das fases de carbono adsorvido de alta

reatividade C_α e C_β , como para a formação de C_γ , em toda a faixa de temperatura estudada. Também foi observado comportamento semelhante com relação à distribuição dessas espécies em função da temperatura de adsorção de metano e que a fase carbídica é mais favorecida quando a adsorção de metano ocorre a temperaturas mais baixas, estando de acordo com vários estudos relatados anteriormente.

No entanto, em termos quantitativos, foram encontradas diferenças significativas nos resultados obtidos entre os catalisadores NiB/SiO₂ e Ni-Ox/SiO₂, sendo a capacidade de adsorção de metano aumentada em até dez vezes com um aumento de 100 K na temperatura de adsorção para o catalisador Ni-Ox/SiO₂, enquanto que para o catalisador NiB/SiO₂ mostra aumento pouco pronunciado da quantidade de metano adsorvida para o mesmo intervalo de temperatura (673 K – 773 K).

Os resultados de caracterização dos catalisadores Ni-Ox/SiO₂ e NiB/SiO₂ sugerem que ambos apresentam alta dispersão, com a fase de níquel compostas por partículas formadas a partir de cristalitos muito pequenos. Ficou claro com a análise de TPR que no catalisador Ni-Ox/SiO₂ a fase de Ni metálico interage de forma efetiva com o suporte, enquanto não há evidências desse tipo de interação para o catalisador NiB/SiO₂.

O resultado obtido por DRX aponta para uma fase de Ni composta por cristalitos ainda menores para o catalisador que sofreu o processo de oxidação, Ni-Ox/SiO₂. Como discutido nas sessões anteriores, todos esses resultados, respaldados por observações semelhantes da literatura, apontam para o fato de que o processo de oxidação do Ni favorece a reestruturação da fase metálica levando a formação de uma fase mais dispersa com distribuição homogênea sobre o suporte, se comparada com a fase de Ni do catalisador NiB/SiO₂.

Com base nessas considerações podemos sugerir que a presença de uma fase metálica cuja estrutura é construída por nanodomínios cristalinos e altamente cheia de defeitos (evidenciado por DRIFTS) favorece a desidrogenação de metano em temperaturas mais altas de forma mais efetiva, observada para o catalisador Ni-Ox/SiO₂. Quando o sistema metálico é constituído de agregados cristalinos de maior tamanho, com as características descritas para o catalisador NiB/SiO₂, isto é, a não constatação de interação com o suporte e a ausência de defeitos (devido ao fato de não ser possível observar a formação de Ni(CO)₄ durante experimentos de DRIFTS) as fortes características de desidrogenação de metano não são observadas.

No entanto, não podem ser descartados efeitos relativos à influência do boro nas características eletrônicas da fase metálica para o catalisador em questão, que influencia de forma expressiva as características de reatividade do catalisador.

4.7.2 Testes de Acoplamento Não Oxidativo de Metano em Duas Etapas

Os testes para avaliação catalítica dos catalisadores na reação de ativação e acoplamento de metano foram realizados em modo isotérmico, como nos estudos realizados por BELGUED *et al.* (1991) e em trabalhos subsequentes (BELGUED, 1992, 1996a, 1996b, AMARIGLIO, 1994, 1998). As condições experimentais utilizadas nos experimentos, como de tempo de exposição do catalisador ao metano, vazão de CH₄ foram determinadas em trabalho de MARTINS (2004), nas dependências dos laboratórios do NUCAT.

Nesses experimentos, após o procedimento inicial de redução a 773 K, uma massa de aproximadamente 100mg de catalisador foi submetida à quimissorção de metano (puro), entre as temperaturas de 523 K e 823 K, a uma vazão de 300 mL durante 1 minuto, quando uma alíquota da fase gasosa efluente do reator foi amostrada em “loop” de volume igual a 0,5 µL. Após esse período, o catalisador teve sua superfície limpa com gás He por 5 minutos a fim de retirar o metano gasoso e fisissorvido presente no interior do reator. Então, procedeu-se com a hidrogenação dos resíduos carbonáceos formados na etapa de quimissorção, com fluxo de H₂ puro de 60 mL/min, também pelo período de 1 minuto, quando novamente uma alíquota da fase gasosa efluente do reator foi amostrada em “loop” de mesmo volume. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 para os catalisadores NiB/SiO₂ e NiOX/SiO₂, respectivamente.

Os resultados mostrados aqui se referem aos valores de seletividade (em termos de base de carbono) levando-se em consideração a quantidade total de produtos formados durante os dois passos da reação (1 e 2). Essa quantidade total de produtos não envolve toda a quantidade de metano que foi adsorvida, uma vez que nem todo o metano que reagiu no primeiro passo pode ser hidrogenado na segunda etapa, devido a questões de cinética de hidrogenação e de estabilidade dos resíduos de C_{ads}.

Devido a limitações analíticas, devido ao excesso de metano contido na carga, não foi possível determinar a quantidade de metano ativado durante a primeira etapa do processo, tornando esses resultados uma avaliação qualitativa do comportamento dos catalisadores em relação às condições experimentais a que foram submetidos. Dessa forma, considerou-se que o valor de 100% (base de carbono) dos produtos

originados desta reação de acoplamento de CH₄ constituiu-se do somatório de todos os produtos nos passos 1 e 2. A quantidade de metano que sofreu adsorção sobre a superfície foi determinada a partir de experimentos de hidrogenação a temperatura programada (TPSR-H₂), como discutido na seção anterior.

Para ambos os catalisadores foi observada a evolução de H₂ durante a etapa de quimissorção de metano em todas as temperaturas estudadas. No entanto sua quantificação não pode ser realizada devido a limitações analíticas (devido à natureza do gás de arraste utilizado no decorrer das análises). Também pode ser observada a formação de hidrocarbonetos C₂ para os dois catalisadores nesse primeiro passo da reação. Durante a etapa de hidrogenação, o produto majoritariamente formado foi metano; nesta etapa a formação de C₂ e C₃ foi evidenciada somente para o catalisador NiB/SiO₂. Para o catalisador Ni-OX/SiO₂, somente metano foi formado como produto de hidrogenação.

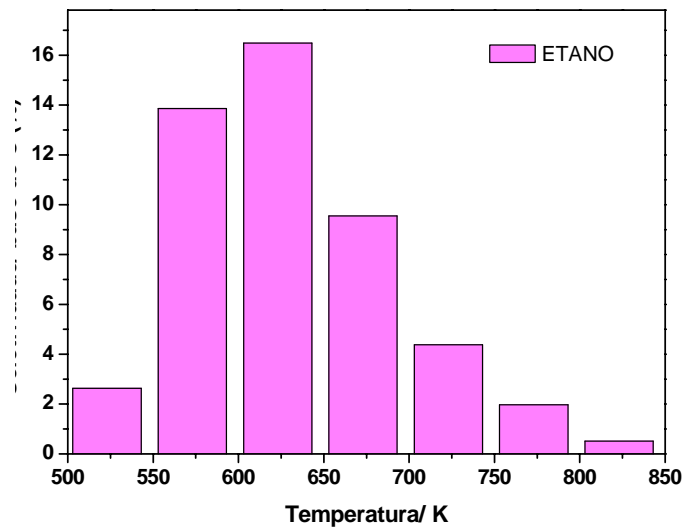
Para o catalisador NiB/SiO₂ o passo de quimissorção do metano proporcionou a evolução somente de etano, além de H₂, como produtos de reação, Figura 4.11A. Grande parte do CH₄ ativado permanece ligado a superfície, sendo que o principal produto formado nessa etapa são espécies de C adsorvido parcialmente desidrogenado, CH_{4-x}. Com o aumento de temperatura observa-se uma elevação acentuada da formação de etano entre 523 K e 623 K e a partir daí cai suavemente até 823 K. O total da fração de C com propriedades reativas para acoplamento assumi valores de até 17% (base de carbono) em 623 K e diminui para menos de 1% em temperaturas de adsorção de 823 K.

No passo 2 o produto majoritariamente formado foi metano. Com o aumento da temperatura o rendimento dos produtos de acoplamento (C₂ e C₃) aumenta levemente até 623 K e depois cai bruscamente, sendo que a 823 K mais de 99% do produto formado nesse passo da reação é metano.

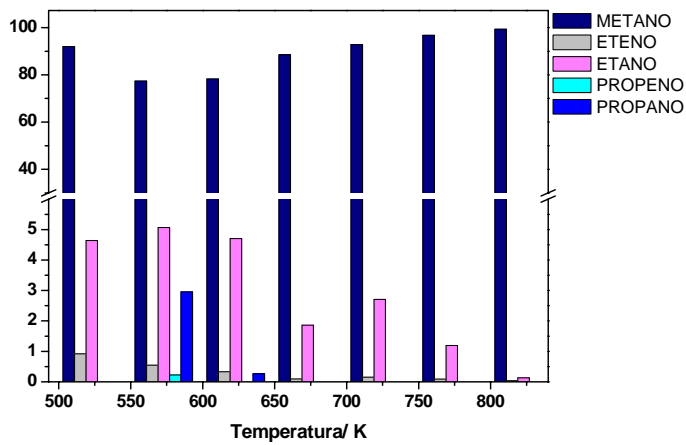
O perfil da formação de produtos em função da temperatura fica claramente demonstrado na Figura 4.12, que traz a fração molar de cada produto de reação x temperatura. O favorecimento para formação de hidrocarbonetos C₂⁺ ocorre em temperaturas brandas, como também já foi relatado anteriormente por LU *et al.* (2001), que descreveu em seus experimentos que temperaturas intermediárias de reação (entre 573 K e 673 K) favorecem a formação de produtos de acoplamento, estando de acordo com os resultados de BELGUED *et al.* (1996b) para catalisadores padrão de Pt (EUROPT-1), PAREJA *et al.* (1998) que estudou o sistema Rh-CeO₂-SiO₂ e MARTINS (2004) com catalisadores de Pt, Pd, Ru, e Rh suportados em alumina. Porém, com relação à distribuição de produtos formados nos dois passos de reação os resultados divergem consideravelmente. Como observado nas Figuras 4.11 A e B (NiB/SiO₂), foi

durante o passo de quimissorção que se obteve o maior rendimento de produtos C₂, até 16% a 673 K. A hidrogenação de resíduos carbonáceos proporcionou seletividade total a hidrocarbonetos C₂⁺ de 8% na temperatura melhor 573 K de reação.

A menor quantidade de propeno e propano obtidas em relação às de eteno e etano pode ser atribuída a sua maior reatividade em relação a reações de hidrogenólise dos hidrocarbonetos C₃ em relação aos C₂ (MARTINS 2004).

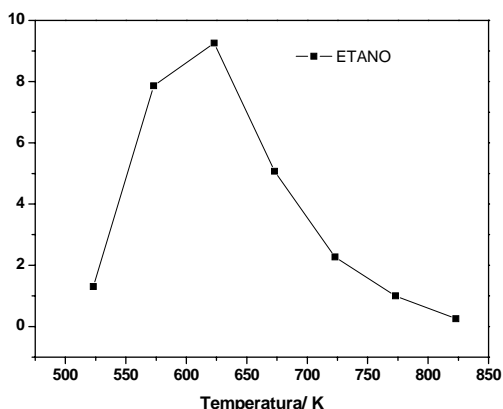


A

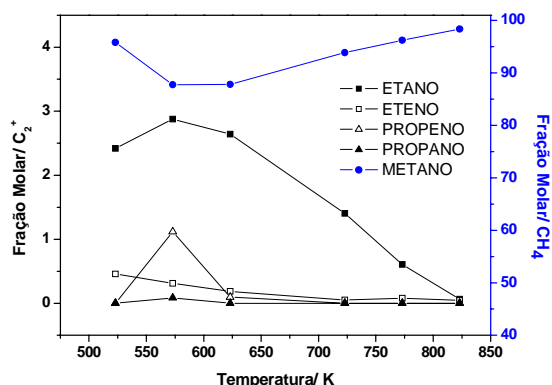


B

Figura 4.11: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador NiB/SiO₂: **(A)** Passo 1: quimissorção, **(B)** Passo 2: hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados no passo 1.



A

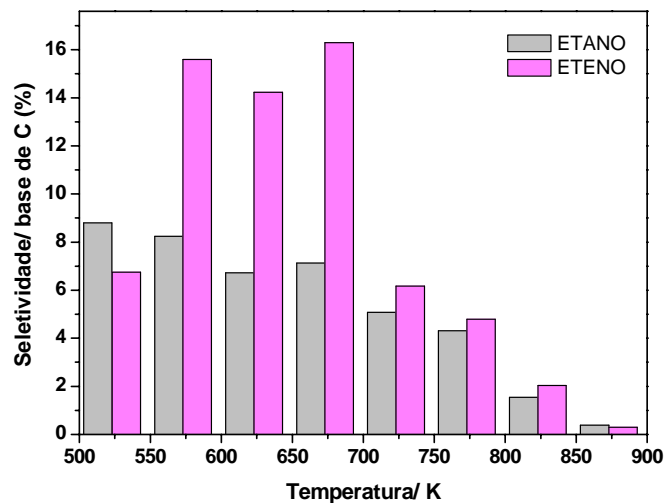


B

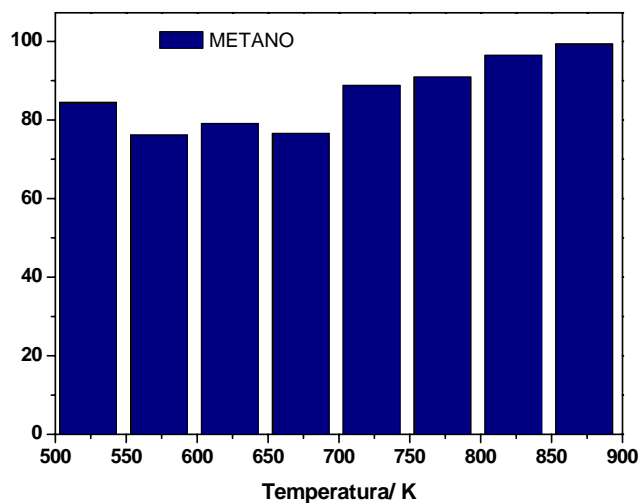
Figura 4.12: Frações molares dos produtos (totais) obtidos em reação de acoplamento não oxidativo de metano, catalisador NiB/SiO₂: **(A)** passo 1, quimissorção de CH₄; **(B)** passo 2, hidrogenação dos resíduos carbonáceos gerados no primeiro passo.

Os resultados de avaliação catalítica obtidos para o catalisador Ni-Ox/SiO₂ diferem significativamente daqueles apresentados anteriormente, para o catalisador NiB/SiO₂, e podem ser visualizados nas Figuras 4.13A e 4.13B. Etano e eteno foram produtos de reação evoluídos durante a etapa de quimissorção de CH₄, com seletividade de até 16 % (base de C) para eteno e 7% para o etano. A formação de etano exibe um comportamento semelhante ao da formação de etano para o catalisador NiB/SiO₂: aumento da produção para as temperaturas de 573 K a 623 K e declínio até valores inferiores a 1% em 873 K. A produção de eteno sofre uma diminuição gradual em função da temperatura.

A hidrogenação dos resíduos de carbono formados na primeira etapa somente gerou metano como produto de reação. A Figura 4.14 mostra a variação da fração molar da mistura de produtos durante as duas etapas da avaliação catalítica em função da temperatura.



A



B

Figura 4.13: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador Ni-Ox/SiO₂: **(A)** Passo 1: quimissorção de CH₄, **(B)** Passo 2: hidrogenação.

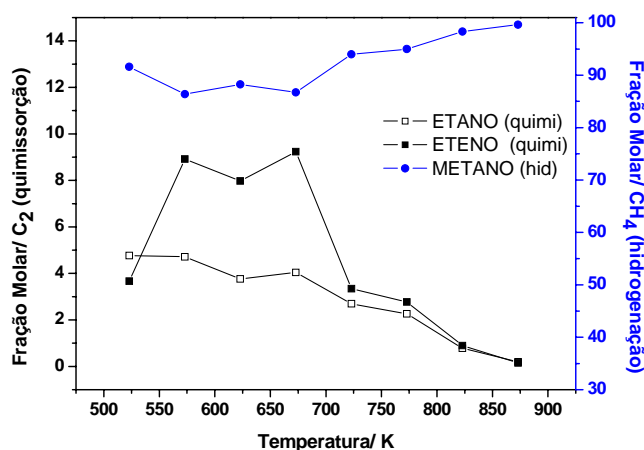
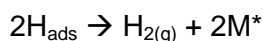
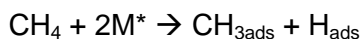


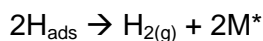
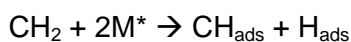
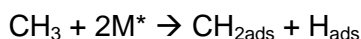
Figura 4.14: Frações molares dos produtos (totais) obtidos em reação de acoplamento não oxidativo de metano, catalisador Ni-Ox/SiO₂: produtos da etapa de quimissorção do metano (etano e eteno) e da hidrogenação (metano) foram plotados no mesmo gráfico.

Apesar de não ter sido observada a formação de produtos de acoplamento durante a etapa de hidrogenação dos resíduos carbonáceos para o catalisador Ni-Ox/SiO₂ a seletividade global da reação assume valores comparáveis àqueles apresentados pelo catalisador NiB/SiO₂.

Segundo modelo proposto por BELGUED *et al* (1991, 1996) e também adotado por MARTINS (2004), o primeiro passo da decomposição de metano sobre superfícies metálicas envolve a desidrogenação de CH₄, dando origem as espécies CH_{3ads} e H_{ads} que devido às condições reacionais de alto fluxo de metano, é varrido da superfície e evolui na fase gasosa como H₂.



As espécies inicialmente formadas podem sofrer dimerização, gerando C₂H₆ ou sofrer subseqüentes processos de desidrogenação a fragmentos CH₂ e CH adsorvidos sobre a superfície. A dimerização de outros fragmentos CH_x, como CH₂, podem ocorrer em menor extensão



A evolução de etano e eteno, em menor proporção, evoluídos na fase gasosa, no entanto, não significam que ligações carbono-carbono foram formadas na superfície dos catalisadores. Estes produtos podem ser originados em fase gasosa devido à reação entre espécies CH_3 e/ ou CH_2 após sua dessorção da superfície. A presença de produtos como C_3 evidenciaríamos a formação de ligações C – C sobre a superfície do catalisador uma vez que a probabilidade de reação entre três fragmentos CH_x na fase gasosa é muito baixa.

Desta forma, fica bastante clara a atividade do catalisador NiB/SiO_2 em reações de acoplamento não oxidativo de metano, uma vez que foi observada a produção de C_3 , apesar da pronunciada capacidade de hidrogenólise do níquel. Essa característica da fase metálica pode ser a responsável pela ausência de produtos de acoplamento no segundo passo para o catalisador Ni-Ox/SiO_2 . A ausência de eteno no primeiro passo da reação sugere que a superfície do catalisador NiB/SiO_2 não é seletiva para a formação de espécies de carbono mais desidrogenadas nas condições de reação se comparada a do catalisador Ni-Ox/SiO_2 .

A correlação entre os dados obtidos das caracterizações dos materiais com os resultados de atividade catalítica sugere que no caso de uma superfície formada por uma estrutura de cristalitos muito pequenos e com grande quantidade de sítios metálicos em posições de baixa coordenação, como cantos e arestas das partículas, como o observado para Ni-Ox/SiO_2 , gera um sistema altamente reativo que não proporciona o acoplamento entre espécies de carbono parcialmente hidrogenadas.

A superfície do catalisador NiB/SiO_2 é composta por partículas formadas por cristalitos maiores, da ordem de 7 nm, e por uma superfície menos irregular, como sugerido com as análises de DRIFTS. Os resultados suportam a idéia de que este tipo de superfície favorece o acoplamento de espécies carbonáceas superficiais.

Os resultados obtidos para esses catalisadores estão de acordo com o que foi postulado por KOERTS *et al.* (1992): a formação de ligações carbono-carbono é uma reação sensível a estrutura similar ao processo inverso, a reação de hidrogenólise. Portanto, é esperado que partículas maiores exibam melhores capacidades para a formação de ligações C – C. Em seus estudos, a seletividade para hidrocarbonetos C_2^+ foi aumentada quando um catalisador de rutênio submetido à sinterização, indicando que partículas maiores favorecem a formação de ligações C – C, suportando a hipótese levantada para justificar as atividades exibidas pelos catalisadores de níquel nesta etapa do trabalho.

4.8 Conclusões Parciais

Os dados de caracterização obtidos para os sistemas níquel-sílica estudados sugerem que o catalisador Ni-Ox/SiO₂ pode apresentar superfícies defeituosas, características de partículas de menor tamanho, altamente dispersas e com grande interação com o suporte. Dados obtidos com as análises de DRX e DRIFTS deste catalisador após a redução suportam a hipótese de que o fator responsável por tais características estruturais seja a forte interação metal-suporte proporcionada pelo processo de oxidação de seu precursor NiB-sílica. O experimento de TPR mostrou que apesar das altas temperaturas de redução requeridas nem todo o teor Ni pode ser reduzido a níquel metálico, permanecendo uma fração significativa deste (25%) ainda na forma oxidada. A ausência de bandas na região acima de 2190 cm⁻¹ no experimento de adsorção de CO acompanhado por FTIR em modo de refletância é um indício de que espécies catiônicas de Ni não estão disponíveis para interação com o adsorbato, sugerindo que tais espécies oxídicas agem como âncoras para as partículas de Ni metálico prenderem-se ao suporte, impedindo o processo de sinterização, como evidenciado por LIN *et al* (2007), estudando sistemas Ni e Co ocluídos em peneiras moleculares mesoporosas.

Quanto à atividade catalítica este material apresentou grande tendência à formação dos produtos de acoplamento de metano durante o passo de quimissorção. No entanto, este foi seletivo a espécies C₂, que podem ser formadas também em fase gasosa. Durante a hidrogenação dos resíduos carbonáceos somente metano foi formado como produto de reação, mesmo em temperaturas baixas de adsorção, nas quais os experimentos de TPSR-H₂ para quantificação do CH₄ adsorvido evidenciaram a presença de fases de carbono reativas para a formação de hidrocarbonetos superiores em temperaturas de adsorção de 573 K. Esse resultado pode indicar que existem outros fatores que além da formação de carbono tipo alfa e beta que governam as propriedades de acoplamento em superfícies metálicas. A grande quantidade de metano adsorvido quando a adsorção de CH₄ é realizada a temperatura de 773 K deve ser um reflexo da alta reatividade da superfície, provavelmente proporcionada pela grande quantidade de sítios de coordenação insaturada na superfície.

O sistema NiB/SiO₂ apresentou comportamento distinto. Os resultados de caracterização estrutural e superficial sugerem que este é formado por cristalitos de Ni maiores (se comparados ao Ni-Ox/sílica) e com menor quantidade de defeitos, como

indicados pelas técnicas de DRX e DRIFTS. Não foi detectada evidência de interação metal-suporte para este catalisador, o que não significa sua ausência na estrutura.

Quanto à atividade catalítica é possível afirmar que este catalisador promove o acoplamento de metano superficial, comprovado através da formação de hidrocarbonetos C_3 , assinatura inequívoca de acoplamento na superfície. Durante etapa de quimissorção de metano, mostrou uma tendência de seletividade para a formação de etano, não tendo sido detectado eteno nessa etapa do processo. Os resultados de seletividade total com relação à formação de hidrocarbonetos que não o metano foram similares para os dois catalisadores. Os resultados de TPSR- H_2 , mostraram a formação de carbono carbídico nas menores temperaturas de adsorção e o desfavorecimento da formação desta fase com a temperatura, como observado também para Ni-Ox/SiO₂. No entanto, o aumento da temperatura de adsorção não promoveu o aumento drástico na decomposição de metano com a temperatura, divergindo do resultado apresentado pelo catalisador que passou pelo processo de oxidação, apontando mais uma vez, para a importância das propriedades metálica no processo de acoplamento não oxidativo de metano.

CAPÍTULO 5 - Catalisadores Pd/Al₂O₃

5.1 O processo de preparação dos catalisadores a partir de soluções coloidais de Pd

A palavra colóide foi primeiramente introduzida por Graham em 1861 para descrever a lenta sedimentação e o estado não cristalino de soluções aquosas feitas de compostos que se conheciam ser insolúveis em água. Nesta definição inicial, o termo traduzia a suspensão de uma fase (sólido ou líquido) em uma segunda fase, e foi usada para suspensões que não sofriam precipitação espontaneamente.

O processo de formação de nanopartículas por esta rota ocorre a partir da redução de um íon metálico em solução e posterior estabilização dos núcleos formados pela adsorção superficial do polímero PVP – Polivinilpirrolidona, produzindo uma solução coloidal.

Os catalisadores PdCOL01 e PdCOL02, com suportes γ e α -alumina, respectivamente, foram preparados a partir da impregnação dos respectivos suportes com uma solução de paládio coloidal. Os sólidos impregnados com a solução ainda não podem ser considerados catalisadores uma vez que é necessária uma etapa que promova a retirada do polímero estabilizante a fim de que a superfície da fase ativa – metálica – fique exposta de maneira a interagir com o substrato do processo catalítico.

Nesta seção serão apresentadas e discutidas todas as etapas que envolveram a síntese desses materiais, desde a preparação da solução até a calcinação para a eliminação do PVP.

5.1.1 Síntese da solução coloidal de Pd

O método empregado para síntese das nanopartículas de Pd, de acordo com a literatura, origina um material com estreita distribuição de tamanho e com diâmetro médio de partícula de aproximadamente 2 nm. No entanto, não foram realizados estudos prévios de forma a garantir que as propriedades iniciais da solução preencham os argumentos apresentados logo acima.

A redução de metais de transição com etanol é um método amplamente utilizado para produção de nanopartículas coloidais. Neste processo, o etanol age tanto como solvente quanto como agente redutor. Durante a redução, o álcool é oxidado a aldeído, produzindo o acetaldeído (CAREY, 2003).

A redução do Pd para formação das nanopartículas foi monitorada através da espectroscopia na região do UV-Vis. A solução antes do refluxo apresentava coloração amarelo-pálido, com pico no espectro no UV-Vis em 235 nm, uma banda que pode ser atribuída às absorções relativas à transferência de carga ligante-metal dos íons $[PdCl_4]^{2-}$, como mostrado na Figura 5.1.

Com o aumento do tempo de refluxo, inicialmente ocorre uma diminuição no sinal em 235 nm até seu desaparecimento com 60 min, indicando que os íons $[PdCl_4]^{2-}$ foram completamente reduzidos após 60 min de refluxo. A cor da solução muda durante este processo de uma tonalidade amarela pálida para marrom escuro, assim como descrito no trabalho de TERANISHI *et al.* (1998).

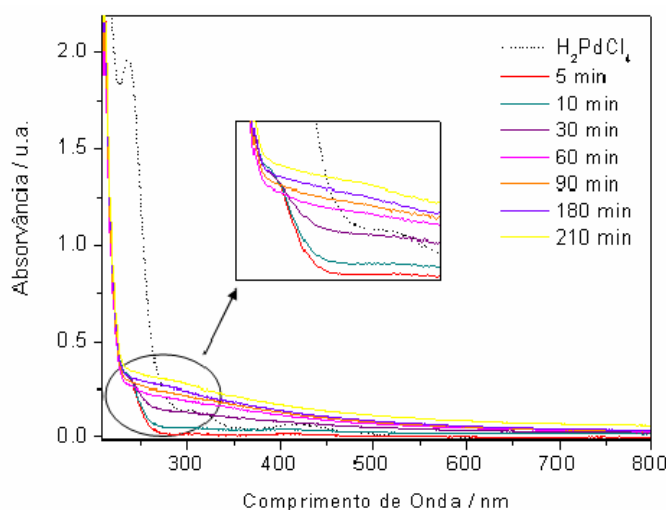


Figura 5.1: Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução de Pd durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.

As partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, e os resultados podem ser observados na Figura 5.2, a seguir.

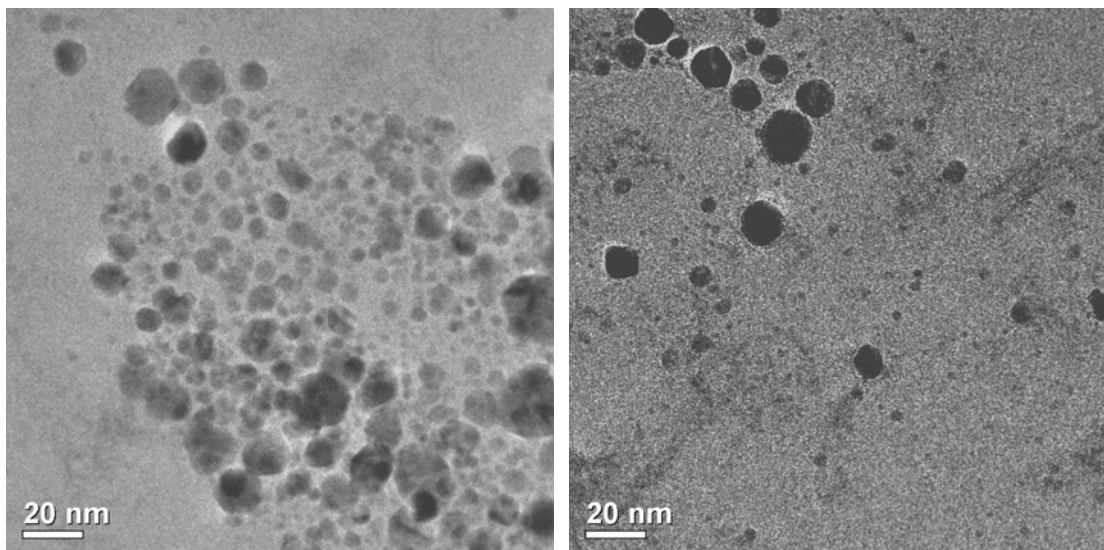


Figura 5.2: Micrografia Eletrônica de Transmissão da solução coloidal de paládio precursora dos catalisadores PdCOL01 e PdCOL02.

Como pode ser verificado, o procedimento de síntese levou à obtenção de um material apresentando uma larga distribuição de tamanho de partículas, com dimensões variando entre 2 nm e 20 nm, aparentemente resultado de um processo de nucleação e crescimento ainda não otimizado para uma distribuição estreita de tamanho de partículas. As partículas ainda não possuem morfologia bem definida; puderam ser encontradas na forma desde esférica até triangular, mas parecem ter seus tamanhos limitados a valores inferiores a 20 nm, em função da ação do polímero estabilizante. Devido à pequena quantidade de imagens obtidas, não foi possível obter uma distribuição do tamanho de partículas para esse precursor.

5.1.2 Síntese dos Catalisadores Suportados PdCOL01 e PdCOL02 (γ e α aluminas, respectivamente)

Durante a impregnação dos catalisadores PdCOL01 e PdCOL02 o estabilizante das nanopartículas, o PVP, não é decomposto. Sendo assim, foi necessária a definição de um processo de calcinação que teve como objetivo a remoção do PVP para que a fase ativa de metal ficasse com sua superfície exposta. Devido às diferentes características de reatividade dos suportes, alfa e gama alumina, foram feitas análises termogravimétricas com o objetivo de obter o perfil de decomposição do PVP nos diferentes catalisadores. Posteriormente, através da espectroscopia no infravermelho, foi possível verificar se o

estabilizante realmente havia sido completamente removido do catalisador. Os resultados obtidos através dessas análises, bem como os procedimentos realizados são apresentados a seguir.

5.1.3 Decomposição do estabilizante - Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica fornece informações sobre a estabilidade térmica e quantidade do PVP presente no precursor do catalisador.

Para o catalisador PdCOL01, observam-se três faixas de temperatura característica associadas à perda de massa em atmosfera oxidante. O primeiro fenômeno de perda de massa, presente na faixa de temperatura entre 293 K e 593 K, é atribuído à dessorção de água presente no catalisador. A segunda perda de massa, acompanhada de um fenômeno exotérmico identificado pela análise térmica diferencial (DTA), compreendida entre 593 K e 647 K, pode ser atribuída à decomposição do PVP. Já a terceira perda de massa, entre 647 K e 838 K, deve estar associada à queima ou dessorção de resíduos de carbono retidos na superfície do catalisador.

O processo ocorre de forma análoga para o catalisador PdCOL02, exibindo os mesmos fenômenos de perda de massa característicos, porém em faixas de temperaturas diferentes. A primeira perda de massa ocorre entre 293 K e 340 K, a segunda ocorre entre 580 K e 656 K e a terceira entre 656 K e 756 K.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as curvas termogravimétricas obtidas para os catalisadores PdCOL01 e PdCOL02, respectivamente.

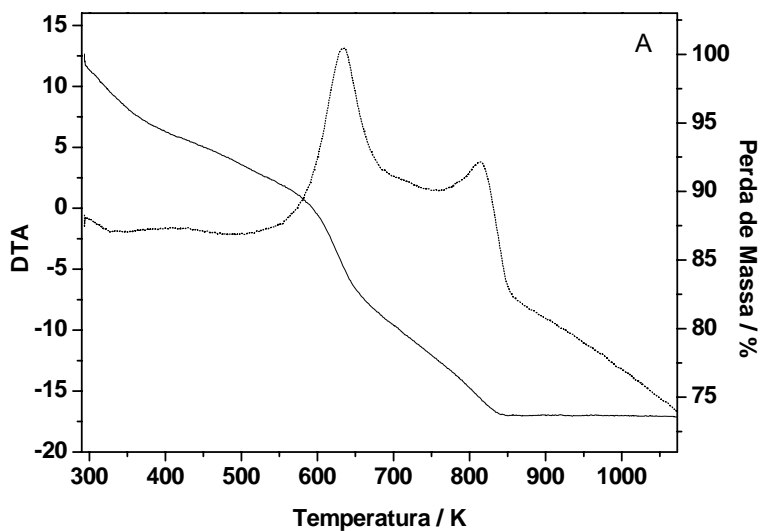


Figura 5.3: Curva termogravimétrica, acompanhada pelo fluxo de calor – curva tracejada, obtida antes do processo de calcinação do catalisador PdCOL01.

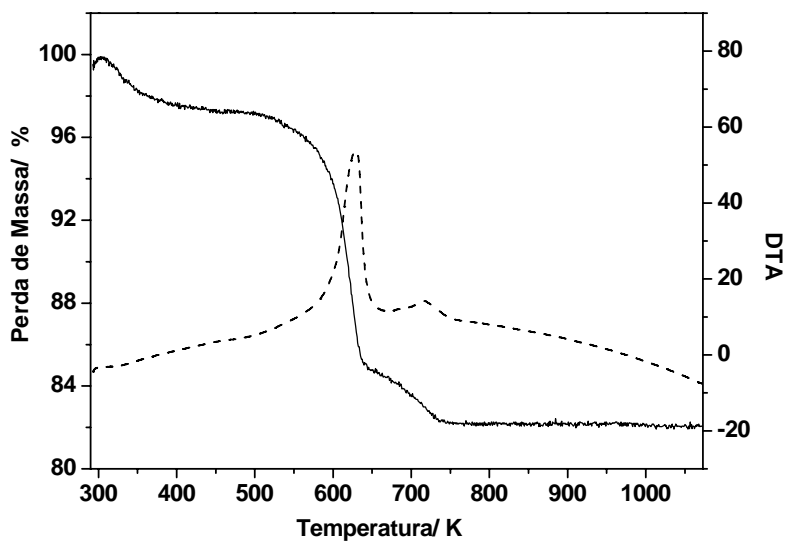


Figura 5.4: Curva termogravimétrica, acompanhada pelo fluxo de calor – curva tracejada, obtida antes do processo de calcinação do catalisador PdCOL02.

Com esses resultados foi então possível projetar as programações de calcinação dos catalisadores PdCOL01 e PdCOL02 descritas na seção experimental. Como para o catalisador PdCOL01 foram obtidas claramente duas faixas de temperatura associadas à eliminação do PVP, foi necessário utilizar dois patamares de temperatura. Para o catalisador PdCOL02, o procedimento de calcinação foi limitado a um tratamento a 663 K visando atingir a temperatura de decomposição majoritária do PVP.

A Tabela 5.1 traz as faixas de temperatura onde ocorrem os fenômenos de decomposição com as porcentagens das respectivas perdas de massa para os catalisadores PdCOL01 e PdCOL02.

Tabela 5.1: Dados de porcentagem de perda de massa para os catalisadores PdCOL01 e PdCOL02.

	M_I (%)	M_{II} (%)	M_{III} (%)	Massa Residual (%)
PdCOL01	10,8 (293-323K)	6,3(593-647K)	8,9(647-838K)	74
PdCOL02	4,4(293-340K)	11,6(580-656K)	2,1(656-756K)	81,9

5.1.4 Decomposição do Estabilizante - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi uma das técnicas utilizadas para caracterizar a eliminação do estabilizante das partículas impregnadas nos catalisadores. As Figuras 5.5A, 5.5B e 5.5C trazem os espectros no infravermelho do PVP, PdCOL01 não calcinado e calcinado, respectivamente.

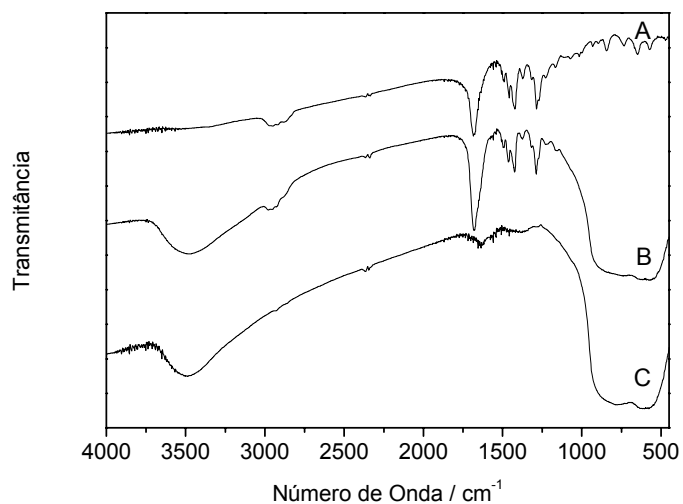


Figura 5.5: Espectro FTIR para (A) PVP, (B) PdCOL01 não calcinado e (C) PdCOL01 calcinado.

Pode-se observar a partir do espectro exibido na Figura 5.5A, a presença de bandas de vibrações relacionadas a estiramentos carbono-hidrogênio (ν C-H), em aproximadamente 3000 cm^{-1} , deformações (δ C-H) entre 1400 e 1500 cm^{-1} e uma banda em 1682 cm^{-1} relacionada o estiramento carbono oxigênio (ν C=O), relativas à cadeia do PVP.

Após o processo de calcinação, as bandas referentes aos modos de vibração característicos do PVP, não são mais observados. Os modos de vibração remanescentes no espectro do PdCOL01 calcinado, Figura 5.5C, podem ser atribuídas aos modos de vibração da rede do suporte e de grupamentos OH superficiais, sendo característico do suporte original, Figura 5.6A.

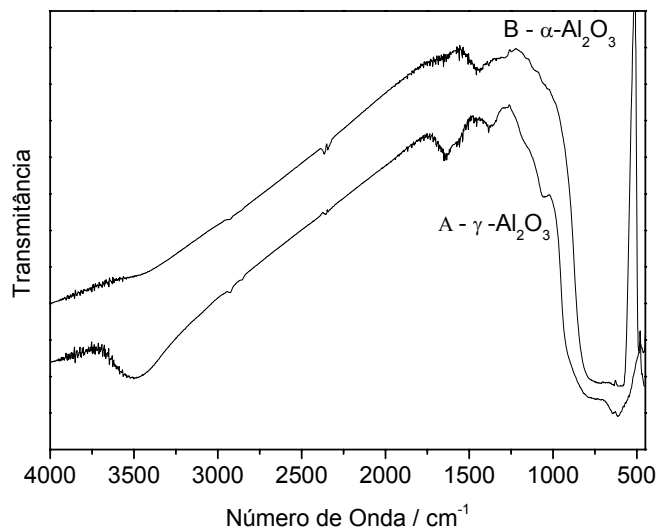


Figura 5.6: Espectro FTIR dos suportes (A) gama-alumina, (B) alfa-alumina.

De modo análogo, pode-se também realizar as atribuições tentativas dos espectros referentes ao catalisador PdCOL02, onde pode ser observado na Figura 5.7A o espectro referente à polivinilpirrolidona, enquanto nas Figuras 5.7B e 5.7C, estão apresentados os espectros do catalisador PdCOL02 não calcinado e do material após a calcinação, respectivamente.

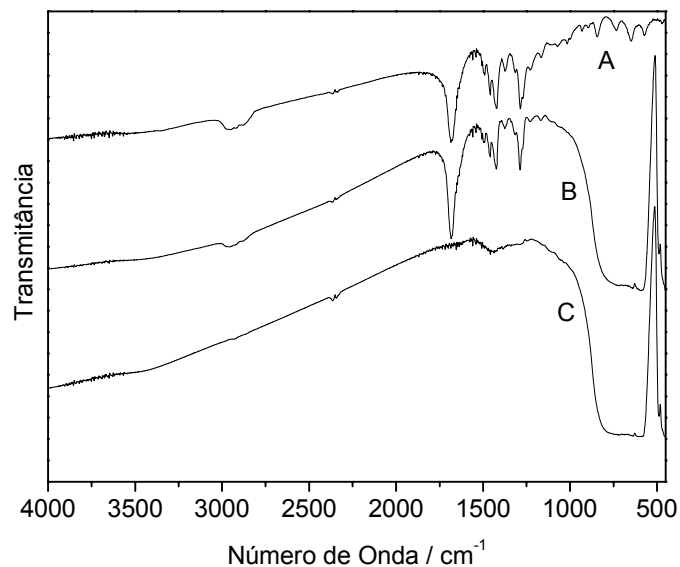


Figura 5.7: Espectro FTIR para (A) PVP, (B) PdCOL02 não calcinado e (C) PdCOL02 após o processo de calcinação.

Dois outros experimentos foram realizados visando caracterizar a eliminação do polímero utilizado na síntese das nanopartículas. Após o procedimento de calcinação dos catalisadores foram obtidas novas curvas de análise termogravimétrica em atmosfera oxidante a fim de avaliar a presença de resíduos de carbono que ainda estivessem retidos na superfície após a calcinação. Foi observado que não há perda de massa devido à combustão desses resíduos; a análise simultânea de DTA também não indicou evento exotérmico que evidenciaria a combustão de eventuais resíduos de carbono. A técnica de oxidação a temperatura programada (TPO) também foi utilizada em virtude de sua maior sensibilidade quando comparada à análise termogravimétrica e, da mesma forma, foi negativa para a eliminação de resíduos de carbono.

Estes resultados, em conjunto com as análises de FTIR apresentadas, confirmam a eficiência do procedimento adotado para a eliminação do estabilizante orgânico fase ativa dos catalisadores.

5.2 Composição Química e Análise Textural

A composição química, área e volume de poros dos catalisadores estão listados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição química dos catalisadores (em porcentagem mássica) e dados de análise textural.

	Teor Nominal (Pd) (% m/m)	Teor Real (Pd) (% m/m)	S_{BET} (m²/g)
PdSON	1,0	1,0	-
PdCOL01	1,0	1,0	187
PdCOL02	1,0	1,4	-

5.3 Difractometria de Raios X

Catalisador PdSON.

A Figura 5.8 traz o difratograma de raios X do catalisador PdSON. Pode-se verificar a presença de três fases no sólido: a α -Al₂O₃, suporte utilizado na preparação do catalisador; a de um aluminossilicato, a mulita (fórmula mínima Al₆Si₂O₁₃) e paládio metálico. A presença de uma fase referente ao aluminossilicato já era esperada, uma vez que a análise de composição química indicou a presença de 6% em massa de SiO₂, que normalmente quando associada à alumina está na forma de aluminossilicato.

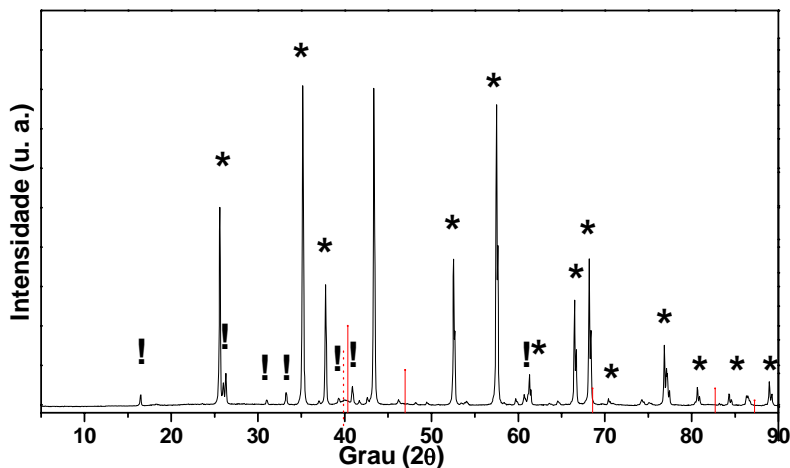


Figura 5.8: Difratoograma de raios X do catalisador PdSON. As linhas em vermelho correspondem às linhas de difração de Pd metálico massivo (Wyckoff R W G, Crystal Structures 1 (1963) 7-83, Second edition - Interscience Publishers, New York, New York). (*) corresponde a atribuição de fases da α - Al_2O_3 (JCPDS-ICDD 10-0425), e (!) corresponde aos sinais de difração do aluminossilicato mulita (JCPDS-ICDD 15-776).

Os sinais referentes ao Pd metálico são de intensidade muito baixa, uma vez que a quantidade dessa fase presente na amostra está muito próxima ao limite de detecção do equipamento. No difratograma da Figura 5.8, o sinal referente à reflexão da família de planos Pd (111), que é a reflexão de maior intensidade, é quase que imperceptível. Porém, a expansão da região compreendida entre 35° e 48° em 2θ (sobreposto ao difratograma do suporte expandido na mesma escala), Figura 5.9, mostra claramente a presença de tal sinal.

Esse resultado indica que mesmo depois de armazenado em condições ambientes, a fase metálica do catalisador (PdSON) que foi gerada durante o procedimento de síntese, mantém suas características, sem sofrer oxidação em grande extensão. Este sinal aparece ligeiramente deslocado para valores de 2θ menores: enquanto que Pd massivo possui seu sinal mais intenso em $40,4^\circ$ em 2θ - d igual a $2,3 \text{ \AA}$, para o catalisador PdSON este mesmo sinal foi observado em $40,1^\circ$ em 2θ , referente a uma distância interplanar de $2,3 \text{ \AA}$.

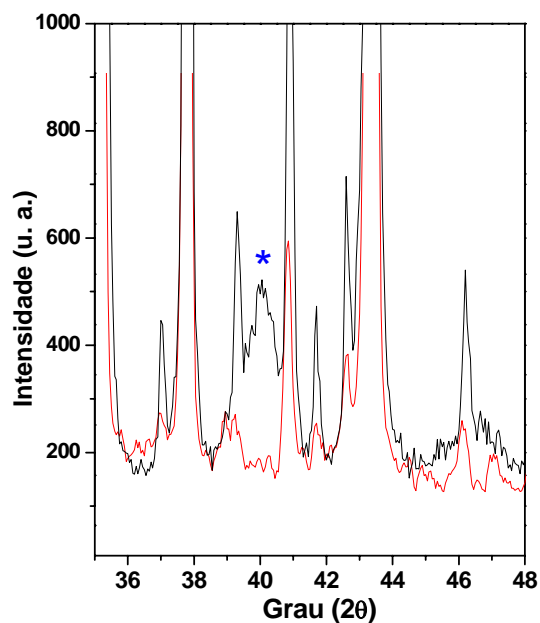


Figura 5.9: Expansão da região entre 35° e 48° em 2θ. O sinal assinalado com * azul refere-se ao pico de difração de maior intensidade do Pd (40,07 em 2θ; Pd massivo: 40,36 em 2θ).

O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer (BOND 1987), abaixo, levando-se em consideração a largura a meia altura do sinal referente à família de planos (111) do Pd. O valor de diâmetro médio de cristalito encontrado para o catalisador PdSON foi de 5,9 nm.

Catalisador PdCOL01

A Figura 5.10 apresenta os difratogramas de raios X da gama-alumina (suporte), do material impregnado com 1% de paládio e deste após o processo de calcinação.

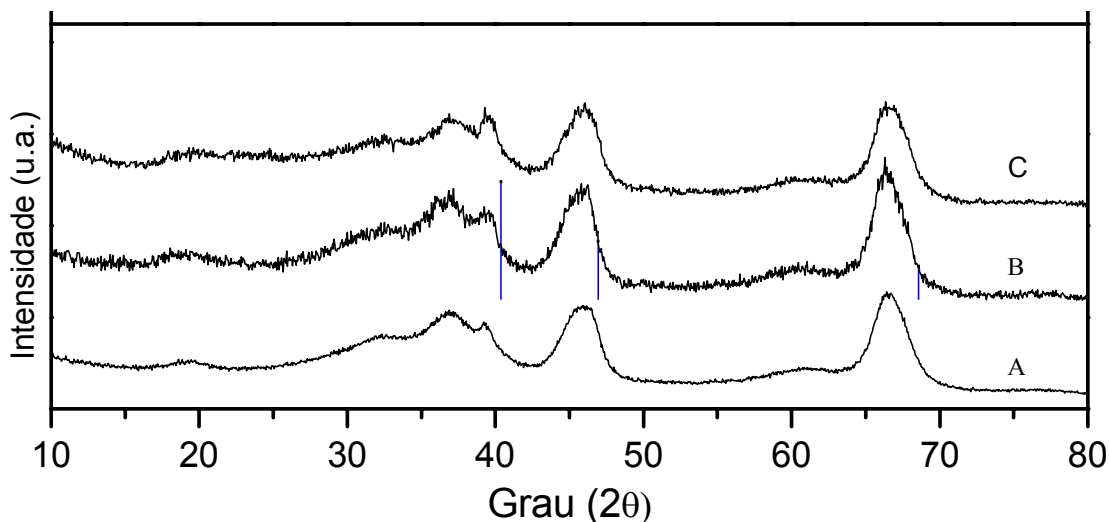


Figura 5.10: Difratogramas de raios X de (A) suporte – gama-alumina, PdCOL01 antes da calcinação (B) e PdCOL01 após a calcinação para retirada do PVP (C). Em azul são ressaltados os picos de difração esperados para paládio metálico cúbico.

Podemos observar que os padrões de difração são bastante similares, não apresentando sinais característicos de paládio metálico, linhas ressaltadas em azul na Figura 5.10. São observados apenas os sinais largos de difração do suporte, gama alumina, de alta área superficial e pouca cristalinidade. Diferentemente da alfa-alumina, de elevada cristalinidade, o espalhamento deste sólido associado ao baixo teor de paládio no catalisador faz com que a observação da fase metálica, minoritária, esteja abaixo do limite de detecção do experimento.

Catalisador PdCOL02.

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os padrões de difração do suporte, do catalisador PdCOL02 antes e após o procedimento de calcinação. Através da Figura 5.11 podemos observar que o suporte utilizado consiste da fase α -alumina pura.

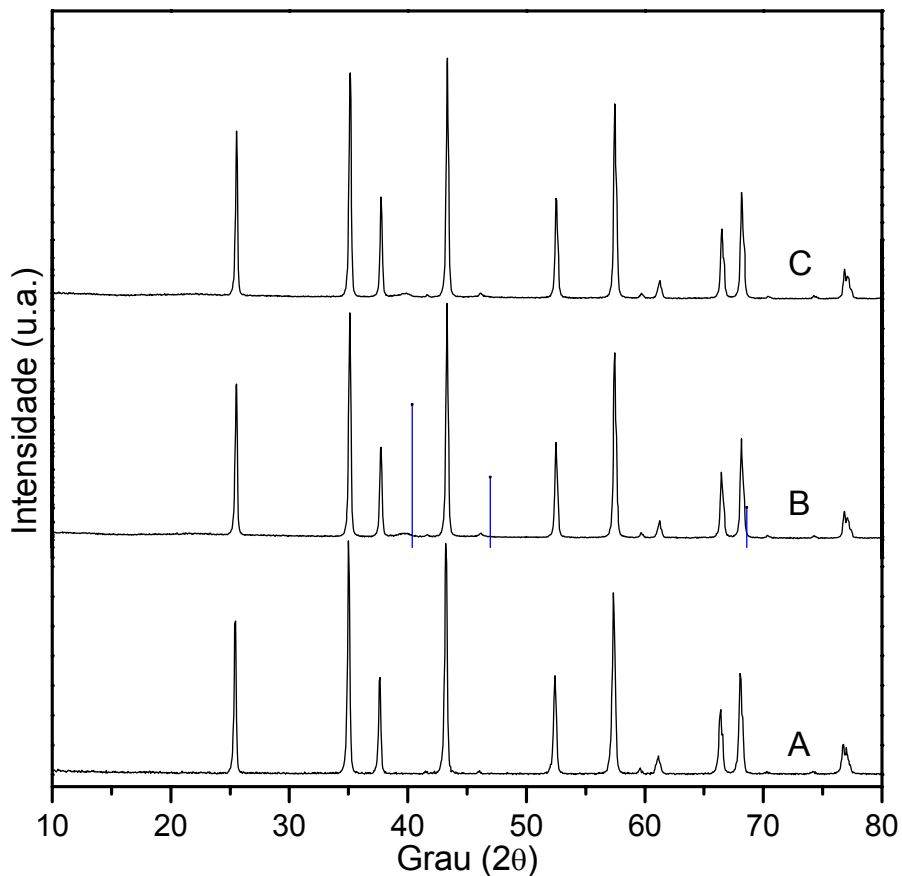


Figura 5.11: Difratoograma de raios X do suporte α -alumina (A), catalisador PdCOL02 antes (B) e depois (C) do procedimento de calcinação. As linhas em azul correspondem às linhas de difração de Pd metálico massivo, demais picos correspondem à fase α -Al₂O₃, sem a presença de silicatos.

A Figura 5.12 apresenta uma expansão da escala de intensidade em uma região selecionada da Figura 5.11. Nesta, para os sólidos contendo paládio – histogramas B e C, puderam ser observados sinais largos em aproximadamente 39,7° em 2 θ e contribuição no pico de difração em 46,1° em 2 θ (sinal assimétrico em aproximadamente 46,5° em 2 θ), que podem ser atribuídos, respectivamente, aos planos 111 e 200 da estrutura cúbica do paládio metálico. Como discutido anteriormente, estes também se mostram ligeiramente deslocados com relação à posição esperada para o paládio massivo, o que pode indicar variação no parâmetro de rede com relação ao sólido estendido.

O tamanho médio de cristalito foi estimado utilizando-se a equação de Scherrer (BOND 1987), obtendo-se um valor de 7,2 nm para o material antes da calcinação e 9,2 nm para a amostra calcinada.

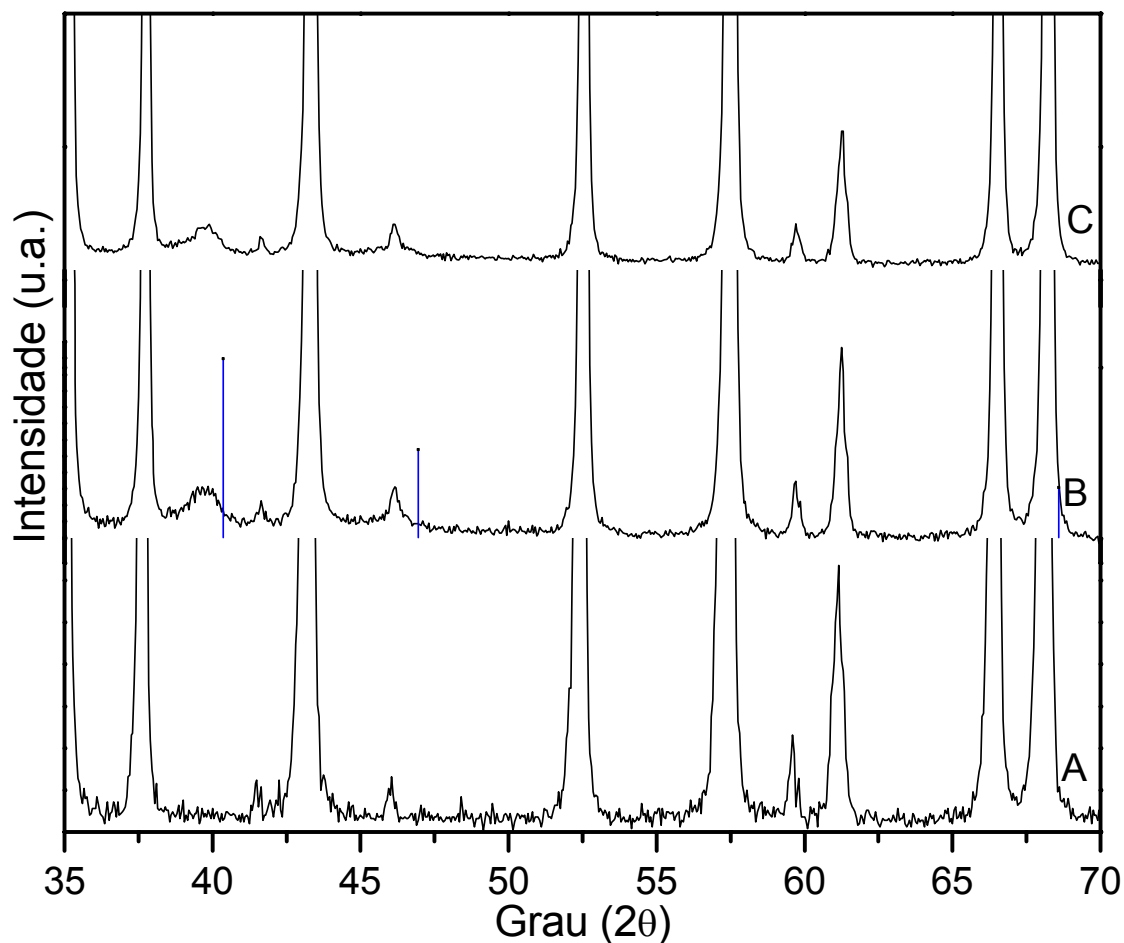


Figura 5.12: Expansão em região selecionada do difratograma de raios X exibido na Figura 5.11. Padrões de difração do suporte (A), catalisador PdCOL02 antes (B) e depois (C) do procedimento de calcinação. As linhas em azul correspondem às linhas de difração de Pd metálico massivo.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 5.13A e 5.13B apresentam características morfológicas representativas das partículas do catalisador PdSON. Podemos observar que estas consistem de partículas irregulares e com superfícies relativamente lisas e uniformes. Tal morfologia é muito semelhante àquela exibida pelo suporte, Figuras 5.14A e 5.14B, o que evidencia que qualquer textura superficial é originária deste e que não existem depósitos detectáveis da fase ativa, estando as partículas metálicas formadas pelo processo de ultra-som abaixo da resolução da técnica.

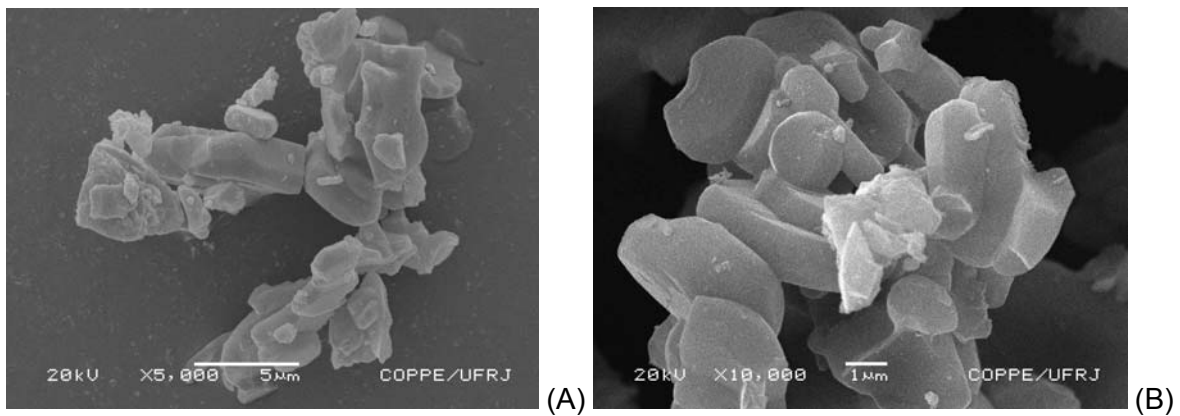


Figura 5.13: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdSON – modo de detecção de elétrons secundários.

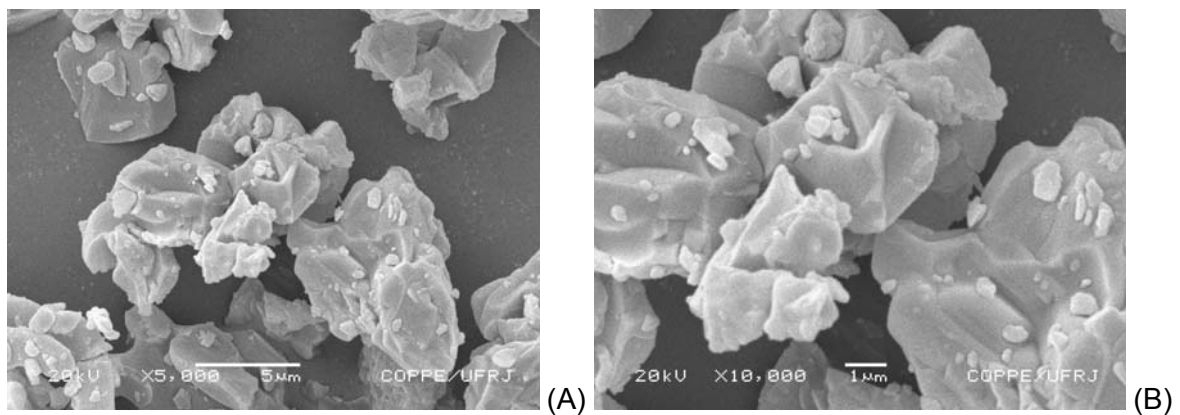


Figura 5.14: Imagens representativas da morfologia do suporte, alfa-alumina, utilizado na síntese do PdSON – modo de detecção de elétrons secundários.

O sólido PdCOL01 foi igualmente observado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, sendo sua morfologia exibida nas Figuras 5.15 e 5.16.

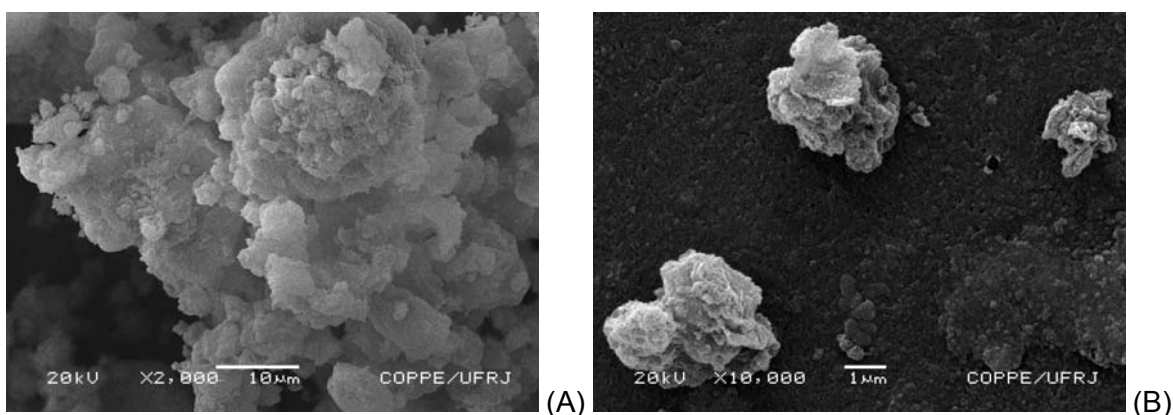


Figura 5.15: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL01 obtidas antes do procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

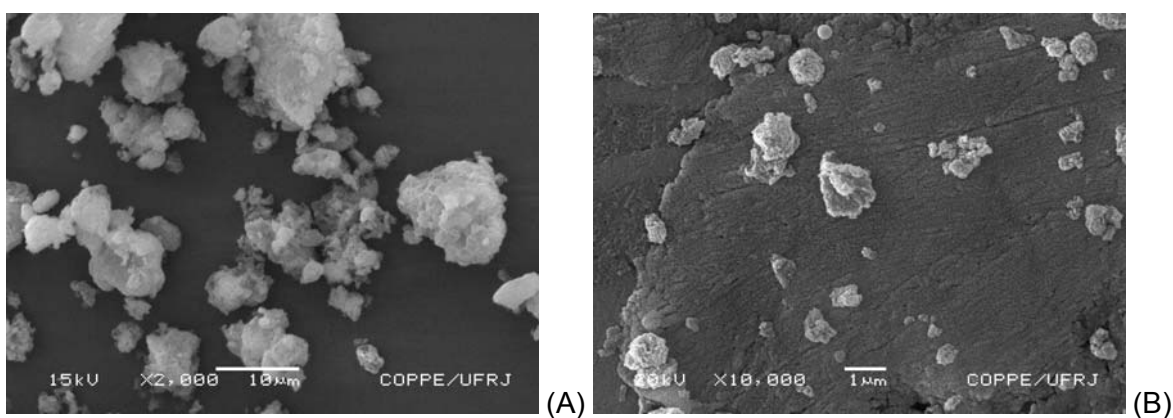


Figura 5.16: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL01 obtidas após o procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

Pode-se observar pela comparação com a Figura 5.17 – suporte gama alumina, que a superfície do sólido não é significativamente afetada pelo processo de impregnação da solução coloidal. Verifica-se que o material obtido conserva as características irregulares da superfície quando comparado ao suporte, tanto após a impregnação, quanto após o procedimento de calcinação.

As características irregulares das superfícies dos materiais também não indicam a segregação de uma nova fase de morfologia diferenciada que pudesse ser associada a depósitos extensos da fase ativa.

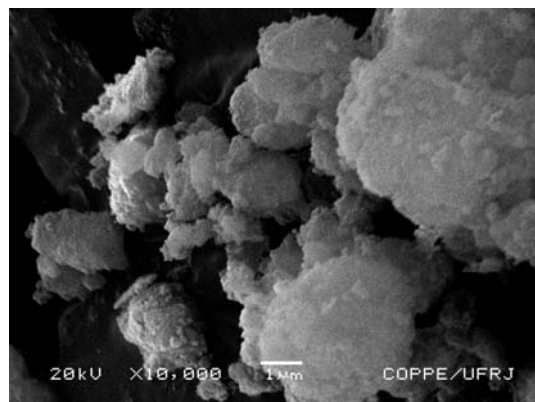


Figura 5.17: Imagem representativa da morfologia do suporte, gama alumina, utilizado na síntese do PdCOL01 – modo de detecção de elétrons secundários.

O catalisador PdCOL02 também teve sua morfologia investigada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, Figura 5.18 e 5.19 para as amostras pré e pós calcinação e suporte, Figura 5.20.

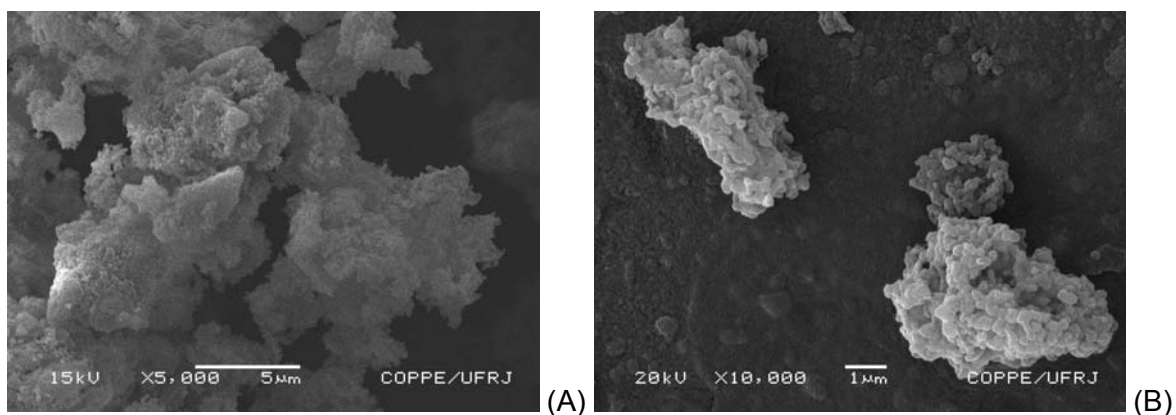


Figura 5.18: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL02 obtidas antes do procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

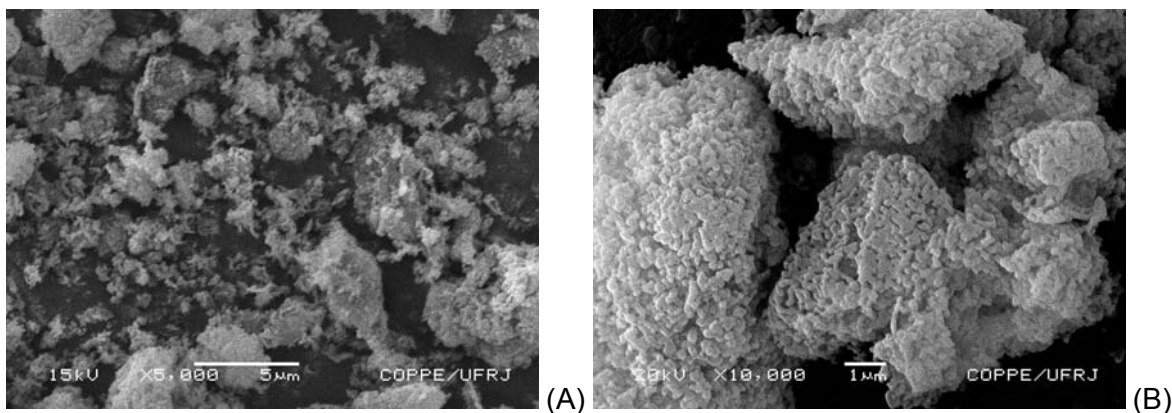


Figura 5.19: Imagens representativas da morfologia do catalisador PdCOL02 obtidas após o procedimento de calcinação – modo de detecção de elétrons secundários.

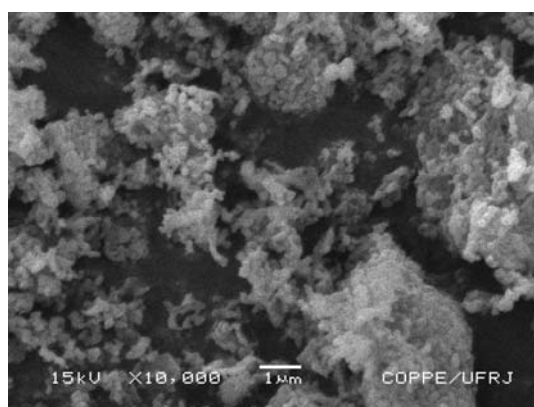


Figura 5.20: Imagem representativa da morfologia superficial do suporte, alfa alumina, utilizado na síntese do catalisador PdCOL02 – modo de detecção de elétrons secundários.

Pode-se observar que o suporte utilizado na síntese do catalisador PdCOL02 já apresenta as características de superfície de partícula recortada exibida pelos catalisadores finais. As imagens também não evidenciam segregação de fase de morfologia diferencia, indicando que a detecção de quaisquer partículas de fase ativa estar além do limite de resolução do experimento realizado.

5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores suportados em alfa alumina: PdSON e, PdCOL02 antes e após a calcinação para remoção do PVP, respectivamente nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23.

As análises apresentadas nesta seção foram realizadas nas dependências do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME)/LNLS. Devido às dificuldades de acesso a esse tipo de equipamento, consequência direta do baixo número de equipamentos disponíveis frente à crescente demanda na comunidade de pesquisa, não foi possível ainda realizar análises de MET para o catalisador PdCOL01. Além disso, devido à complexidade inerente à técnica, estas análises demandam muitas horas de máquina de forma que não houve tempo hábil para acumular número suficiente de imagens para obter-se amostragem para realização de análises como distribuição do tamanho de partículas. No entanto, as poucas imagens obtidas já são suficientes para esclarecer as diferenças estruturais entre os materiais estudados e puderam ser utilizadas para auxiliar nas discussões com relação aos resultados obtidos com outras técnicas de caracterização, como DRIFTS com adsorção de CO.

As micrografias obtidas para o catalisador PdSON, são mostradas na Figura 5.21A, B e C, com diferentes aumentos, cuja superfície é composta por aglomerados de partículas com tamanho médio de 10 nm, distribuídas sobre a superfície do suporte. Imagens obtidas em maiores aumentos (C) mostram que esses aglomerados são formados por partículas de paládio cristalinas, apresentando diâmetros menores que 5 nm.

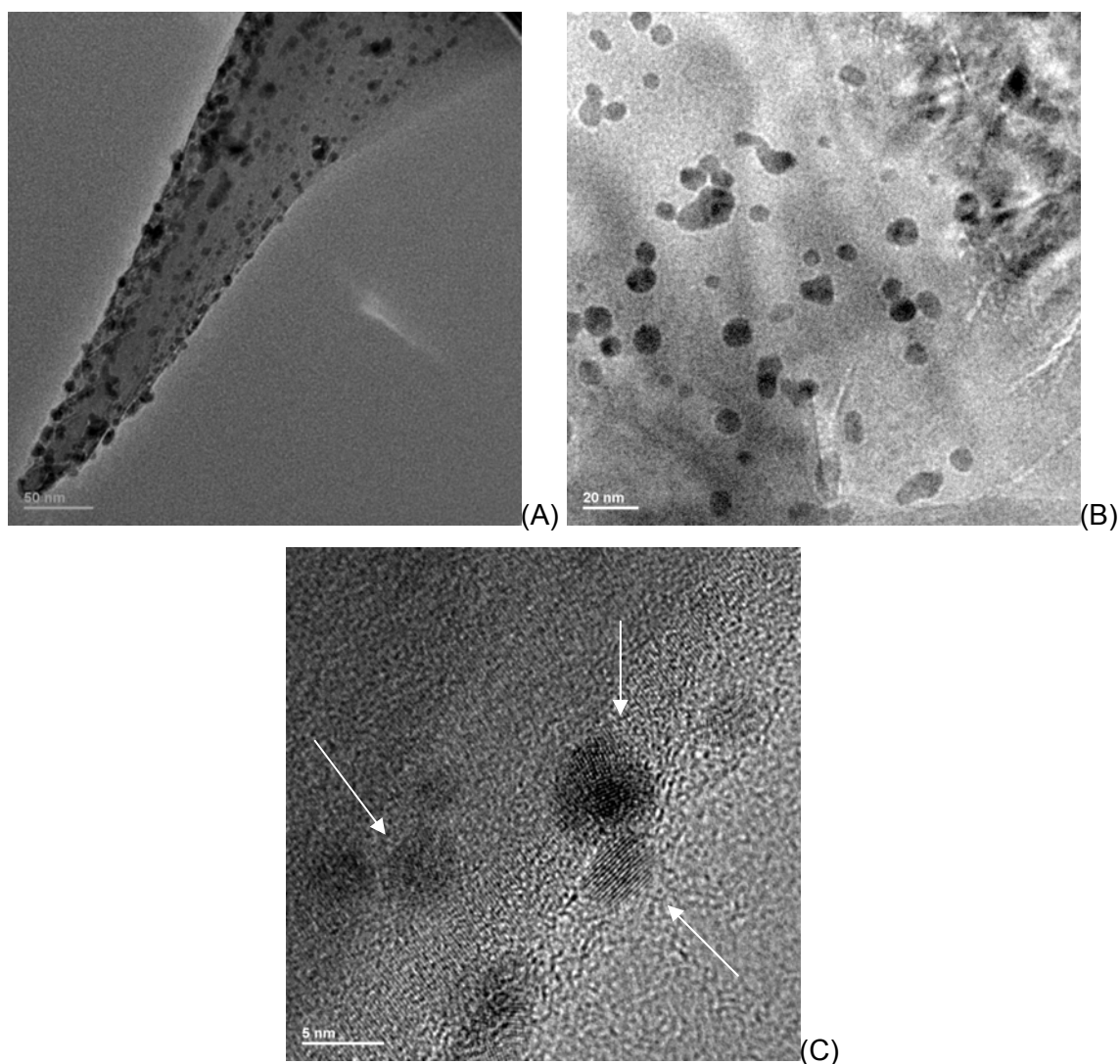


Figura 5.21: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, catalisador PdSON.

Na Figura 5.21C pode-se observar, nas regiões indicadas pelas setas, pequenas partículas de Pd metálico sobre a superfície do suporte. Nota-se que as partículas de Pd estão muito próximas umas das outras. Nas imagens 5.21A e 5.21B não é possível visualizar este tipo de comportamento; e tem-se a impressão de que a superfície do catalisador é composta por partículas de tamanho maior como 10 nm e 20 nm.

Na Figura 5.22 podem ser visualizadas as micrografias referentes ao catalisador PdCOL02 antes do procedimento de calcinação para retirada do PVP. Da mesma forma que para o catalisador PdSON, é possível observar uma tendência de agrupamento das

partículas sobre a superfície da alfa alumina (Figura 5.22A). Esse tipo de comportamento é frequentemente observado em sistemas catalíticos com alta dispersão, uma vez que materiais em escala nanométrica são conhecidos por possuir alta energia de superfície e a tendência ao processo de agregação visa à diminuição da energia total do sistema. O fato de a alfa alumina ser um suporte não poroso e de baixa área específica favorece ainda mais a formação dessas ilhas de partículas metálicas.

As Figuras 5.22B e 5.22C mostram claramente que esses agrupamentos constituem-se de várias partículas metálicas menores que 10 nm. No entanto, como visto nas micrografias da solução coloidal precursora deste catalisador, existe uma larga distribuição de tamanho de partículas (2 nm a 20 nm). Desta forma, além de partículas pequenas existem partículas de diâmetro maior que 10 nm sendo parte significativa sobre a superfície do PdCOL02. Nota-se que existe nesse catalisador uma tendência de distribuição menos uniforme de partículas sobre o suporte, se comparado ao catalisador PdSON.

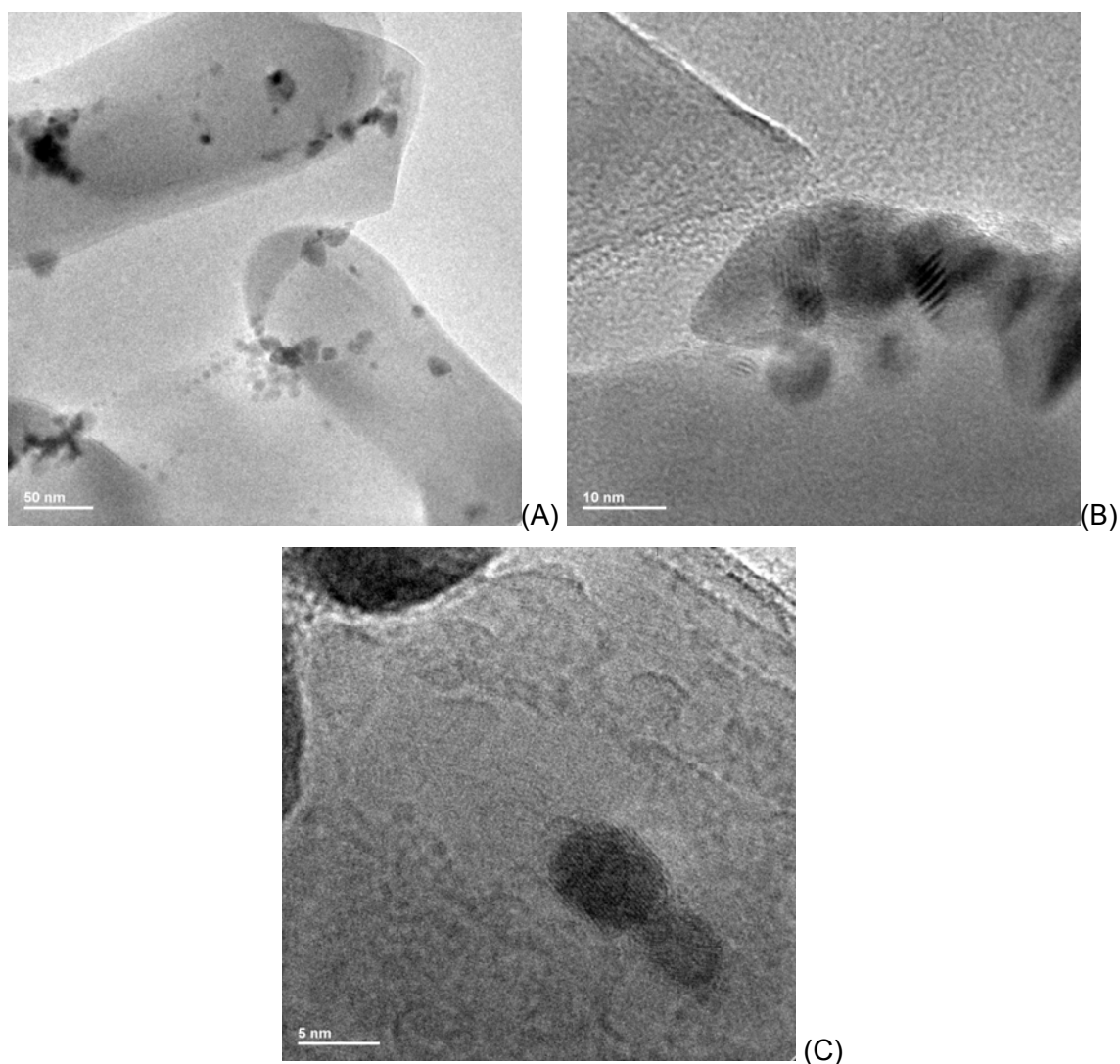


Figura 5.22: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador PdCOL02 antes da calcinação.

As poucas imagens obtidas para o catalisador PdCOL02 após o procedimento de calcinação, mostram a presença de grandes domínios metálicos sobre a superfície. Diferente do comportamento exibido pelos catalisadores PdSON e PdCOL02 antes da calcinação apresentados anteriormente. Parece que após a calcinação, Figura 5.23, não existe mais os aglomerados de partículas e sim partículas grandes e isoladas, apresentando diâmetros de até 20 nm. Esse comportamento era esperado uma vez que este sólido foi submetido a tratamentos térmicos em temperaturas tão altas quanto 673 K

a fim de retirar o polímero estabilizante. A sinterização das partículas adjacentes durante o processo de calcinação parece ser inevitável no caso desse tipo de sistema.

Não é possível afirmar que existem somente partículas grandes sobre essa superfície. É necessário um número maior de imagens para que uma avaliação adequada seja realizada. Porém esses resultados contribuem para o entendimento do comportamento catalítico desse catalisador, uma vez que pode ser associado a outras técnicas analíticas para completar o conjunto de informações que são essenciais para a realização da correlação entre as características de atividade e suas propriedades estruturais.

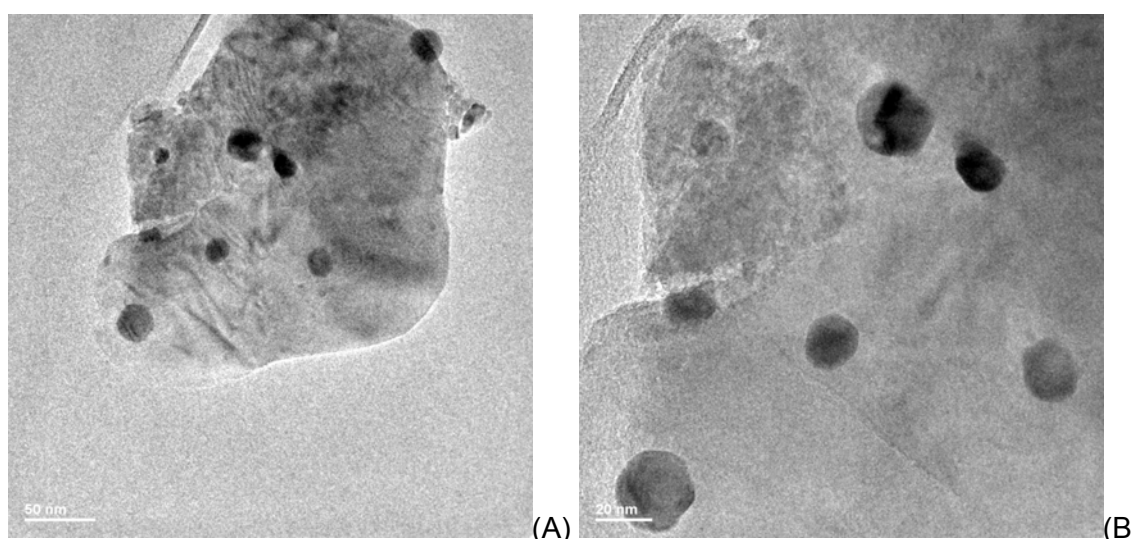


Figura 5.23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador PdCOL02 após procedimento de calcinação.

5.6 Redução a Temperatura Programada

Experimentos de redução à temperatura foram realizados a fim de avaliar o grau de oxidação da fase metálica. Após secagem a 473 K em atmosfera de argônio (30 mL/min), os catalisadores foram submetidos a aquecimento com mistura redutora de 1,52% H₂/Ar, também a vazão de 30 mL/min, com taxa de 10 K/min até a temperatura de 773 K.

Durante os experimentos não foi evidenciado consumo de hidrogênio relativo a redução da fase de paládio suportada para todos os catalisadores estudados. Esse resultado já era esperado uma vez que tanto o catalisador sintetizado pelo método

sonoquímico, quanto os obtidos a partir da impregnação de solução coloidal de Pd, seguido de calcinação já se encontravam no estado de valência zero devido aos procedimentos utilizados para sua obtenção.

No caso de PdSON, a redução ocorre durante a aplicação da radiação ultra-som, como descrito no Capítulo 2. Para os catalisadores PdCOL01 e 02 a redução ocorre durante a síntese da solução coloidal, porém a necessidade da realização da calcinação para remover o polímero estabilizante PVP requer a utilização de atmosfera oxidante em temperaturas elevadas, que poderia levar a oxidação de parte do Pd superficial. Para garantir o estado metálico após a calcinação realizou-se tratamento com mistura redutora de H₂ após o tratamento para queima dos resíduos orgânicos. Mesmo assim, os catalisadores foram submetidos a pré-tratamentos em atmosfera redutora anteriormente a realização das caracterizações e testes para avaliação catalítica a fim de garantir uma superfície limpa antes da realização dos mesmos, sem espécies adsorvidas aos catalisadores devido a sua exposição às condições ambientes.

5.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Infravermelho (DRIFTS) com adsorção de CO

A fim de investigar a natureza dos sítios metálicos presentes nos catalisadores estudados foram realizados experimentos de adsorção e dessorção de CO monitorados por espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho.

Previamente a realização das análises os catalisadores foram pré-tratados com H₂ puro a 673 K (taxa 5 K/min), durante uma hora. Após este período, foi realizado um procedimento para limpeza da superfície com gás He (30 mL/min) a temperatura indicada e então, os catalisadores foram resfriados sob fluxo desse gás. A adsorção de CO foi realizada a temperatura ambiente com mistura 5% CO/He a 30 mL/min. Após 15 minutos, a câmara foi então fechada, para manter o sistema sob atmosfera estática de CO por mais 15 min. Prosseguiu-se com o experimento realizando-se a limpeza do sistema com He a mesma vazão indicada acima, por 10 minutos, a fim de eliminar o excesso de CO em fase gasosa e as espécies fisissorvidas. O aquecimento foi realizado utilizando-se intervalos de 25 K para a aquisição dos espectros da dessorção.

O espectro de DRIFTS do catalisador reduzido e limpo foi utilizado como *background* para a obtenção dos demais. Esse procedimento elimina quaisquer contribuições de absorções contidas no espectro da amostra antes da adsorção.

A Figura 5.24 traz os espectros obtidos para o catalisador PdSON. Podemos verificar a presença de duas bandas de baixa intensidade. A de maior frequência, 2090 cm^{-1} pode ser atribuída a CO adsorvido em geometria linear sobre sítios de Pd^0 . Em regiões de números de onda mais baixos uma larga banda com máximo em 1922 cm^{-1} e ombro em 1951 cm^{-1} que são referentes a sítios de adsorção de CO em geometria do tipo ponte, regiões características de sistemas de CO-paládio (EISCHENS, 1956, PALAZOV, 1975). O aquecimento do sistema a 323 K promove a diminuição da intensidade da banda referente à CO linear adsorvido sobre a superfície, enquanto a banda em $1950\text{-}1920\text{ cm}^{-1}$ permanece praticamente inalterada. O aumento da temperatura até 373 K promove o desaparecimento da banda de CO linear e uma diminuição pronunciada na banda relativa à adsorção em ponte, que desaparece completamente em temperaturas de 423 K.

No conjunto de espectros apresentados na Figura 5.24 pode-se observar que as bandas relativas às espécies de CO adsorvidas em geometria linear e ponte são facilmente dessorvidas, uma vez que no espectro da Figura 5.24B, temperatura de dessorção 348 K, as mesmas não são mais observadas. Este fato mostra que estas espécies estão fracamente ligadas a superfície.

Vale a pena ressaltar que o perfil do espectro encontrado na Figura 5.24A mostra claramente a preferência de adsorção em sítios de coordenação linear em detrimento da adsorção de CO de forma bidentada. Este fato está diretamente relacionado às características de dispersão da fase metálica sobre o suporte. A preferência da adsorção de forma linear sobre a superfície é indício da presença de fase ativa com alta dispersão conforme demonstrou MONTEIRO *et al.* em seus estudos envolvendo sistemas $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (2001).

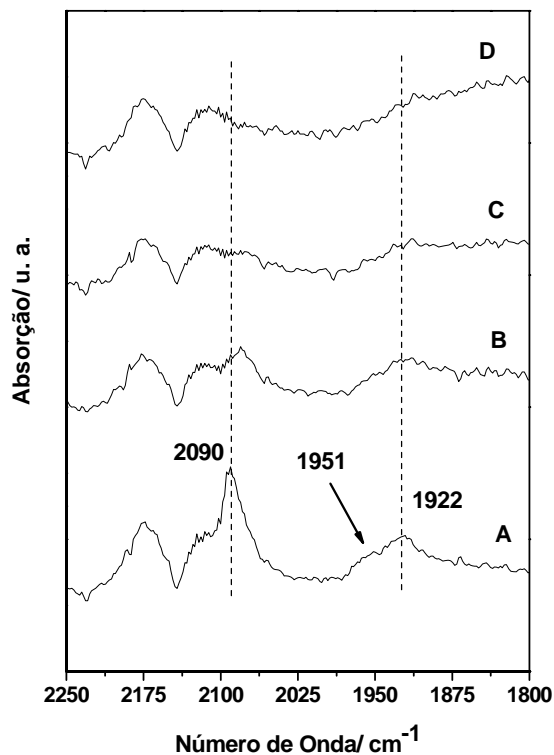


Figura 5.24: Resultados de DRIFTS, catalisador PdSON: (A) após adsorção de CO e limpeza da superfície com He; (B) dessorção de CO em fluxo de He a 323 K durante 5 min, (C) dessorção em fluxo de He a 373 K/5min e, (D) a 423 K durante 5 min.

O catalisador PdCOL01, cujos espectros estão apresentados na Figura 5.25, apresenta banda de adsorção de CO em geometria linear de maior intensidade que a relacionada aos sítios em ponte. Os máximos dessas bandas encontram-se a 2083 cm⁻¹ e 1945 cm⁻¹ para os sítios de ligação mono e bidentadas, respectivamente. O processo de dessorção promove, inicialmente, uma diminuição nas duas regiões de absorção, mais pronunciada para as de maiores freqüências. A 423 K não se verifica mais a presença de CO linear na superfície, como discutido para os demais catalisadores. Nessa mesma temperatura já se pode notar o deslocamento da banda relacionada à vibração C – O interagindo em ponte com a superfície. Este deslocamento deve-se ao aumento da força de interação entre os sítios de paládio e o monóxido de carbono, que conseqüentemente enfraquece a ligação carbono-oxigênio, levando a diminuição nos valores de freqüência de vibração.

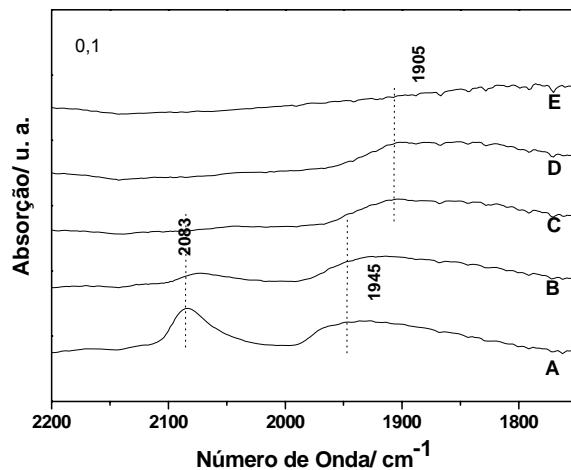


Figura 5.25: Resultados de DRIFTS, catalisador PdCOL01: (A) após adsorção de CO e limpeza da superfície com He; (B) dessorção de CO em fluxo de He a 348 K durante 5 min, (C) a 423 K durante 5 min; (D) a 473 K, 5 min e (E) a 673 K, 5 min.

Nos espectros obtidos durante a análise do catalisador PdCOL02 (após a calcinação), Figura 5.26, bandas relacionadas a forma de adsorção Pd⁰ – CO (linear) são observadas a 2076 cm⁻¹, assimétrica com contribuição acentuada da componente em 2048 cm⁻¹. Uma banda larga que se estende de 2000 cm⁻¹ a 1850 cm⁻¹ indica a presença de sítios de ligação em ponte em larga faixa de reatividade. O aquecimento a 373 K leva ao desaparecimento da banda situada em maiores freqüências e uma suave diminuição na intensidade daquela posicionada em menores valores de número de onda. A dessorção das moléculas de CO adsorvidas em geometria linear a temperaturas menores que 373 K se deve ao fato destas espécies estarem mais fracamente associadas à superfície, se comparadas àquelas adsorvidas em sítios ponte (UNTERHALT, 2002).

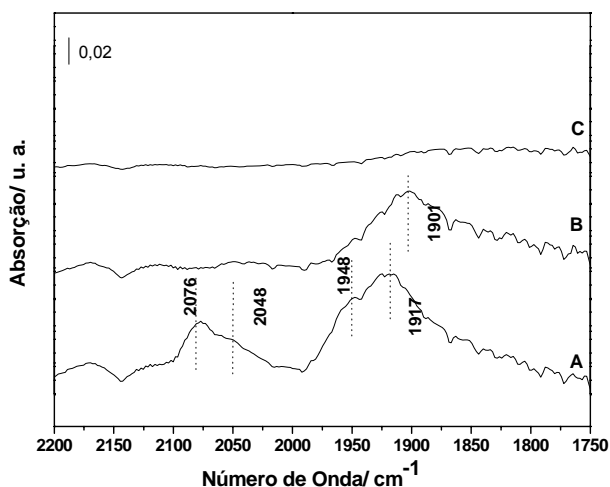


Figura 5.26: Resultados de DRIFTS, catalisador PdCOL02: (A) após adsorção de CO e limpeza da superfície com He; (B) dessorção de CO em fluxo de He a 373 K durante 5 min, (C) dessorção em fluxo de He a 473 K/5min.

A Figura 5.27 traz a comparação entre os perfis de adsorção de CO para os três catalisadores estudados. É possível verificar diferenças significativas nas intensidades relativas entre as bandas presentes nos três espectros. A preferência por sítios de adsorção em geometria linear ou ponte reflete às características de dispersão inerentes a cada sistema. A adsorção na forma linear é favorecida em sítios localizados em posições do tipo bordas e arestas das partículas ou ainda em planos de baixa coordenação, favorecida em superfícies com alto grau de defeitos. Para que aconteçam adsorções em sítios tipo ponte é necessária a presença de sítios próximos de metal com geometria adequada para que ambos possam aceitar a coordenação da molécula de CO simultaneamente. Superfícies grandes e terraços de partículas são condições ideais para que se manifeste essa propriedade de reatividade superficial em materiais.

Para os catalisadores PdCOL01 e PdSON pode-se observar maior quantidade de sítios de adsorção lineares sobre a superfície em relação aos tipo ponte. Essa característica sugere que em ambos a fase metálica encontra-se bastante dispersa sobre a superfície. O espectro do catalisador PdCOL01 é bastante semelhante aos apresentados por MONTEIRO *et al.* (2001), para catalisadores Pd-alumina sintetizados com cloreto e acetilacetato de paládio, que apresentaram valores de dispersão em torno de 50%. Para o catalisador PdCOL02 observa-se uma inversão na intensidade

relativa entre as bandas de adsorção linear e ponte. O segundo tipo apresenta intensidade mais elevada indicando um catalisador de baixa dispersão.

Esses resultados estão de acordo com o que foi observado através das microscopias eletrônicas de transmissão para os catalisadores PdCOL02 e PdSON. Na superfície do catalisador PdSON verificou-se a presença de pequenos clusters de tamanho médio de 10 nm, formados por partículas muito pequenas espalhadas pela superfície do suporte. No caso dos catalisadores PdCOL02 (calcinado) as imagens mostram partículas de tamanho médio de 20 nm, bem maiores que as verificadas no caso anterior, com densidade superficial aparentemente menor que a do catalisador sintetizado pelo método sonoquímico. Apesar da quantidade de imagens obtidas até o momento não ser suficiente para afirmarmos sobre a tendência de tamanho das partículas de Pd, os resultados obtidos pela associação de DRIFTS com adsorção de CO confirma a tendência demonstrada pelos resultados de MET.

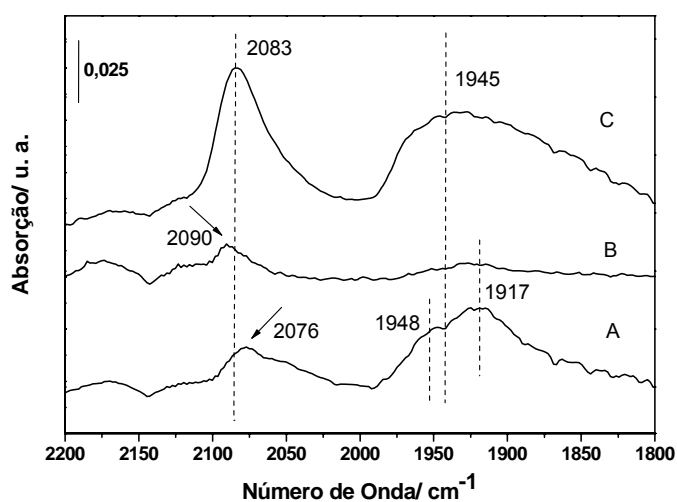


Figura 5.27: Espectros de DRIFTS: comparação do perfil de adsorção de CO sobre os catalisadores PdCOL02 (A), PdSON (B) e PdCOL01 (C) após procedimento de adsorção de CO seguido de limpeza da superfície com gás He a 298 K.

5.8 Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD de CO)

A fim de complementar os estudos sobre a interação de CO com os catalisadores Pd-alumina estudados foram realizados experimentos de termodessorção de CO, e os resultados foram acompanhados por espectrometria de massas. Nesses experimentos, os

catalisadores foram submetidos a fluxo de uma mistura 5% CO/He (a 30mL/min) durante trinta minutos, a temperatura ambiente após pré-tratamento com H₂ puro a 673 K. O CO fisissorvido foi removido aplicando-se fluxo de He por uma hora. A dessorção das espécies adsorvidas foi realizada sob fluxo de He a 30 mL/min, da temperatura ambiente até 1073 K, temperatura na qual permaneceu por trinta minutos.

Os perfis de TPD de CO de todos os catalisadores PdSON, PdCOL01 e PdCOL02 estão apresentados nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30, respectivamente.

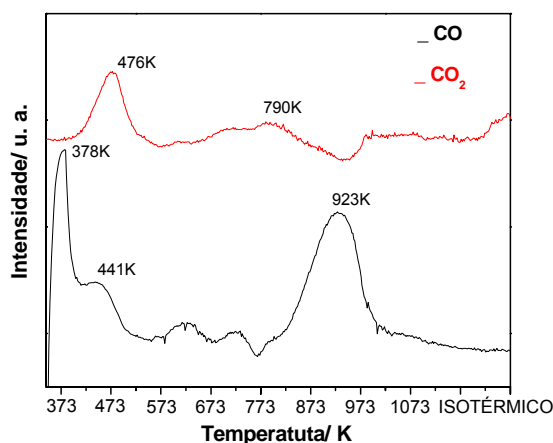


Figura 5.28: Perfil de dessorção de CO em função da temperatura, catalisador PdSON.

Para o catalisador PdSON foram encontrados três sinais de dessorção de CO. Em regiões de baixas temperaturas, observa-se um sinal de maior intensidade a 373 K com um ombro a 453 K. Associado ao pico em 453 K, tem-se também evolução de CO₂. Entre 573 K e 873 K e em aproximadamente 923 K nota-se uma pequena quantidade de CO dessorvido da superfície. De acordo com Monteiro *et al* (2001), em estudo que associou à técnica de dessorção a temperatura programada de CO ao FTIR com adsorção de CO, a região de dessorção situado em temperaturas inferiores a 600 K pode ser atribuída a interação dessa molécula com a superfície em geometria linear. As espécies que se desprendem a temperaturas maiores, como observado para este catalisador a 923 K, podem ser atribuídas a CO ligado em ponte com Pd (Pd₂CO) (DROPSCH 1997, NORONHA 1999, MONTEIRO 2001).

A eliminação de CO₂ observada a 473 K pode ser atribuída à reação de desproporcionamento ou reação de Boudouard, representada a seguir; essa é uma reação característica da presença de pequenas partículas de paládio na superfície (ICHIKAWA 1985, DROPSCH 1997, MONTEIRO 2001).



Para o catalisador PdCOL01, Figura 5.29, observa-se um sinal correspondente a dessorção de CO entre 350 K e 700 K, acompanhado por uma curva de maior intensidade correspondente a dessorção de CO₂. Os picos de intensidade em regiões de baixa temperatura foram encontrados em 392 K e 418 K para o CO e o CO₂, respectivamente. Acima de 600 K observou-se também a evolução de H₂ com a curva do CO₂, com máximo de intensidade que coincide em 671 K. Acima de 825 K nota-se a um pequeno sinal de dessorção de CO₂ e H₂ que se estendem até temperaturas de 1073 K. Da mesma forma que foi realizada a atribuição dos sinais de dessorção para os catalisadores PdSON e PdCOL02, pode-se considerar que ocorre reação de desproporcionamento de CO pela evolução de CO₂ a temperaturas de aproximadamente 400 K; e o CO liberado deve ser considerado como correspondente aos sítios de ligação de CO com geometria linear com o paládio superficial. Em temperaturas próximas a 670 K, CO₂ é formado acompanhado da produção de hidrogênio, que caracteriza a reação do CO adsorvido com as hidroxilas.

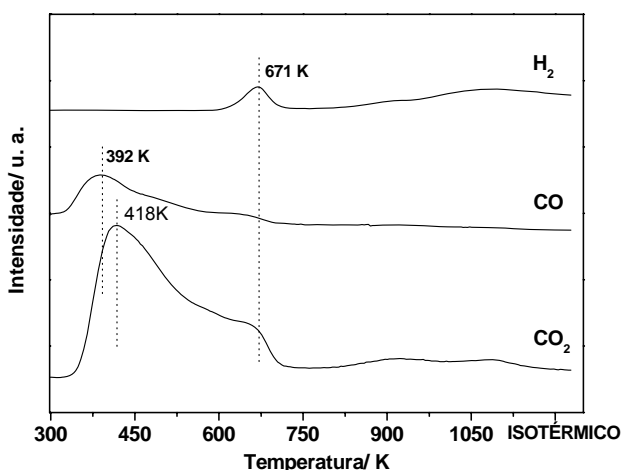


Figura 5.29: Perfil de dessorção de CO em função da temperatura (K), catalisador PdCOL01.

Para o catalisador PdCOL02, Figura 5.30, observa-se um sinal largo e contínuo de dessorção de CO que se estende de 350 K até 680 K acompanhado em todo o intervalo de temperatura da dessorção de CO₂.

Quando o CO₂ liberado durante o TPD vem acompanhado de produção de hidrogênio, podemos atribuí-lo a reação de deslocamento *gás-água*, entre o CO adsorvido na superfície e as hidroxilas do suporte, Equação 6 (DROPSCH 1997, MONTEIRO 2001).

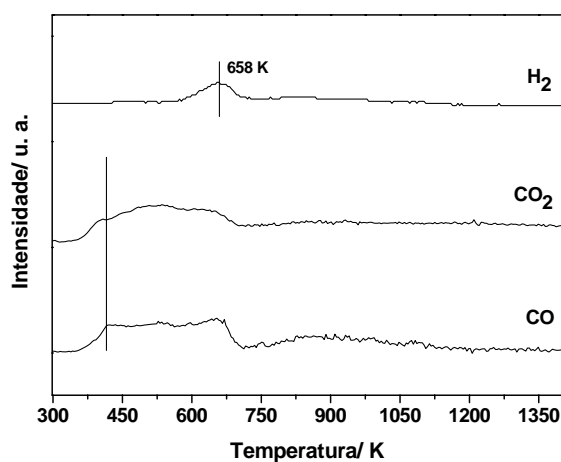
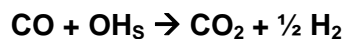


Figura 5.30: Perfil de dessorção de CO em função da temperatura (K), catalisador Pd COL 02.

5.9 Avaliação Catalítica

5.9.1 Quantificação de Metano Quimissorvido - Hidrogenação Superficial a Temperatura Programada (TPSR – H₂)

A fim de quantificar o metano adsorvido no passo de quimissorção de metano da reação de homologação em duas etapas foram realizados experimentos de hidrogenação nos catalisadores posteriores à realização da adsorção de metano a 573 K, 673 K e 773 K.

De forma análoga aos experimentos descritos no Capítulo 4, os catalisadores foram submetidos a um fluxo de metano de 300 mL/min em temperatura adequada,

durante 1 minuto. Em seguida, foram rapidamente resfriados até a temperatura ambiente sob atmosfera de metano, visando evitar o envelhecimento das espécies de carbono formadas sobre a superfície; e então He foi admitido no reator por 30 minutos, com o objetivo de eliminar o excesso de metano em seu interior ou aquele fracamente adsorvido à superfície do catalisador.

O processo de aquecimento foi realizado sob atmosfera de H₂ puro, vazão de 60 mL/min, entre a temperatura ambiente e 773 K, temperatura na qual permaneceu até estabilização da linha base. Da mesma forma que para o suporte de sílica, foram realizados experimentos com os três tipos de aluminas utilizadas como suporte para os diferentes catalisadores de Pd estudados nesta etapa. Não foi observada, em nenhum caso, a formação de qualquer espécie que pudesse ser originada por reação com o suporte.

Os cálculos para determinação da quantidade de metano dessorvida nessa série de experimentos foram realizados de forma análoga aos experimentos realizados com os catalisadores Ni-sílica, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.3 e nas Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 para os catalisadores PdSON, PdCOL01 e PdCOL02, respectivamente.

Tabela 5.3: Quantificação do metano adsorvido sobre os catalisadores PdSON, PdCOL02 e PdCOL01 por hidrogenação de resíduos carbonáceos formados durante quimissorção ativada de metano (vazão $\text{CH}_4(\text{puro}) = 300 \text{ mL/min}$, durante 1 min). Condições de hidrogenação: T. A. até 1073 K, taxa de aquecimento 20 K/min. Vazão de $\text{H}_2(\text{puro}) = 60 \text{ mL/min}$.

	Condições de Adsorção de CH_4 (passo 1)	Formação de CH_4 ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) – Passo 2
PdSON	473 K	0,9
	573 K	4,2
	673 K	8,1
PdCOL02	473 K	5,7
	573 K	16,1
	673 K	23,1
PdCOL01	473 K	0,6
	673 K	11,6

Podemos observar através das Figuras 5.31 e 5.32 que os perfis de formação de metano em função da temperatura são distintos para os catalisadores PdSON e PdCOL02.

Para o catalisador PdSON, Figura 5.31, foi observado um sinal referente a dessorção de metano com máximo em 503 K quando a adsorção de CH_4 é realizada 473 K. Este pode ser atribuído à formação da fase de carbono amorfo (KOERTS, 1992A, LU, 2001).

O aumento da temperatura de adsorção promove o alargamento deste único sinal e ainda promove o seu deslocamento, com máximos em temperaturas mais altas, 548 K e 623 K, respectivamente para as quimissorções realizadas a 573 K e 673 K. Estes resultados mostram que os resíduos formados após a adsorção de metano sobre a superfície do catalisador PdSON tornam-se menos reativos frente à hidrogenação em função do aumento da temperatura. O efeito de diminuição da reatividade das espécies de em função da temperatura de adsorção foi observada durante os estudos envolvendo catalisadores metálicos do grupo VIII realizados por KOERTS *et al.* (1992A) e também observado em nossos experimentos com os catalisadores de Ni suportados em sílica.

Os resultados quantitativos apresentados na Tabela 5.3 mostram que, apesar da formação de espécies menos reativas, a capacidade de adsorção desse catalisador aumenta em até dez vezes com o aumento da temperatura de quimissorção de 423 K para 623 K.

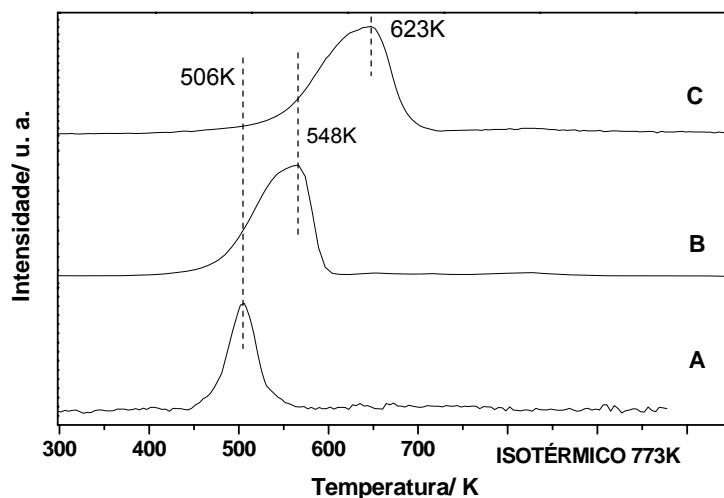


Figura 5.31: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador PdSON após quimissorção ativada de metano a: 473 K (A); 563 K (B) e; 673 K (C).

O catalisador PdCOL01, cujas curvas de evolução de metano podem ser visualizadas na Figura 5.32, mostra a presença dos dois tipos de espécie de carbono.

As espécies de carbono hidrogenáveis a temperaturas maiores ($C\gamma$), que foram encontradas somente na temperatura de adsorção de 673 K para o catalisador PdCOL02, já estão presentes em temperaturas de adsorção de 423 K para o catalisador PdCOL01. Nesta temperatura também pode ser observada a presença de um ombro relativo a carbono hidrogenável a 350 K, característico da fase de carbono carbídico, formada somente na superfície deste catalisador. Para a adsorção realizada a 673K o máximo do sinal de desadsorção de metano ocorre em 590 K indicando a diminuição da reatividade dos resíduos de carbono superficiais.

As quantidades de metano adsorvidas apresentaram tendência similar às exibidas pelo catalisador PdSON, ou seja, há um aumento significativo da quantidade de metano adsorvida com a temperatura, conforme os valores que constam na Tabela 5.3.

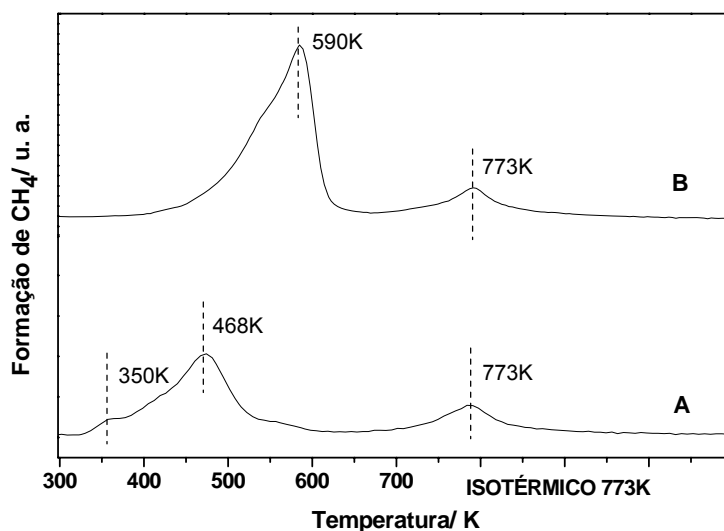


Figura 5.32: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador PdCOL01 após quimissorção ativada de metano a: 473 K (A); e 673 K (B).

O catalisador PdCOL02 apresenta somente um sinal relativo à formação de metano durante a hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados na etapa de quimissorção, com máximo em 527 K para as três temperaturas de tratamento, Figura 5.33. Este tipo de carbono também apresenta reatividade à hidrogenação característica da fase C_{amorfo}.

Neste caso, no entanto, não foi observado o deslocamento dos sinais para temperaturas maiores, o que sugere que a natureza das espécies de C formadas é menos influenciada pela temperatura de quimissorção do que para o catalisador PdSON. Na temperatura de adsorção de 673 K surge um novo pico, em temperaturas mais altas (678 K) que se refere à formação do carbono grafite, mas em quantidades muito menores se comparado ao primeiro sinal, de carbono amorfo.

Quanto ao total de metano evoluído durante o tratamento com H₂, este foi o que mostrou maior atividade para ativação e adsorção de metano entre os três catalisadores de paládio estudados.

As quantidades de metano adsorvidas foram superiores aos do catalisador PdSON, ou seja, há um aumento da quantidade de metano adsorvida dez vezes superior, conforme os valores que constam na Tabela 5.3.

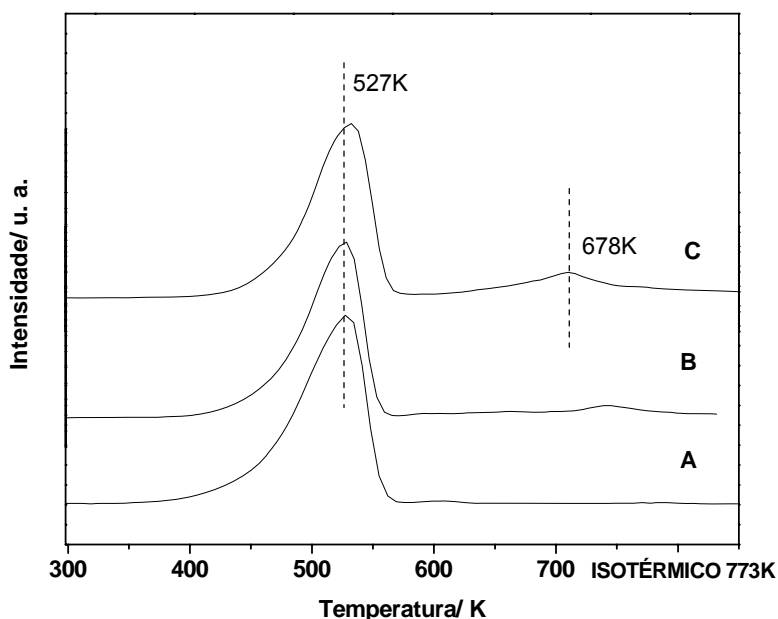


Figura 5.33: Experimento de hidrogenação a temperatura programada, catalisador PdCOL02 após quimissorção ativada de metano a: 373 K (A); 473 K (B) e; 573 K (C).

Não pode ser descartada a possibilidade do envelhecimento dos resíduos de carbono mesmo à temperatura ambiente, segundo mecanismo apresentado no Capítulo 4 (WINSLOW, 1984). O envelhecimento acarretaria na transformação dos resíduos tipo C_{α} (espécie carbídica) em carbono amorfo (C_{β}) e essa última, em alguma extensão, seria convertida a C_{γ} , fazendo com que a quantidade de carbono carbídico na superfície sofra severa redução.

As menores quantidades de carbono hidrogenável encontradas para os catalisadores de Pd quando comparadas aos sistemas níquel-sílica podem ser atribuídas a diferenças no teor metálico entre as duas séries de catalisadores. Os catalisadores de paládio apresentam teor de 1% enquanto os de níquel teores de 10%. O total de carbono hidrogenado nos três catalisadores de Pd apresentou resultados mais próximos entre si, se comparados às diferenças observadas entre os catalisadores de Ni.

Foi verificada a seguinte ordem de reatividade com relação à capacidade de adsorção de metano: PdCOL02 > PdCOL01 ~ PdSON. Sendo que o catalisador PdCOL01 foi o catalisador que se mostrou mais eficiente na preservação dos resíduos de carbono

de alta reatividade sobre a superfície, em baixas temperaturas de adsorção, devido a presença do carbono $C\alpha$ ter sido evidenciada somente em sua superfície.

Estudos em sistema de quimissorção de metano por pulsos realizados por MARTINS *et al.* (2004A) mostraram um comportamento semelhante para a reatividade de metano frente à adsorção sobre superfícies de Pd.

Seus dados de atividade foram avaliados a partir da evolução de H_2 durante os pulsos de CH_4 e das quantidades de produtos obtidos tanto durante o passo de quimissorção (formação de CO e CO_2 , além de H_2) quanto na etapa de hidrogenação (somente formação de metano). Os autores verificaram que a quantidade de metano reagido no passo 1 teve aumento de quatro vezes entre as temperaturas de 473 K e 673 K. Os valores absolutos calculados variaram entre 0,2 e 8,0 μ mol de CH_4 por grama de catalisador, para catalisadores de contendo 5% de Pd em massa. Quantidades semelhantes de metano evoluído foram encontradas para os catalisadores contendo 1% de paládio em massa, estudados neste trabalho. A atividade do catalisador neste trabalho por grama de metal foi bem superior.

5.9.2 Testes de Acoplamento Não Oxidativo de Metano em Duas Etapas

As condições de reação praticadas durante a realização desta série de experimentos foram as mesmas utilizadas para os testes envolvendo os catalisadores de níquel; condições essas que foram determinadas por MARTINS (2004) em trabalhos prévios no Laboratório. O detalhamento experimental foi previamente relatado (Capítulo 4) e não se faz necessário sua repetição.

Os resultados obtidos para os catalisadores PdSON, PdCOL01 e PdCOL02 estão apresentados nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36, respectivamente.

Foi observada a evolução de H_2 na fase gasosa durante todo o intervalo de temperaturas estudado, no entanto, por razões experimentais, não foi possível quantificar a extensão de sua formação.

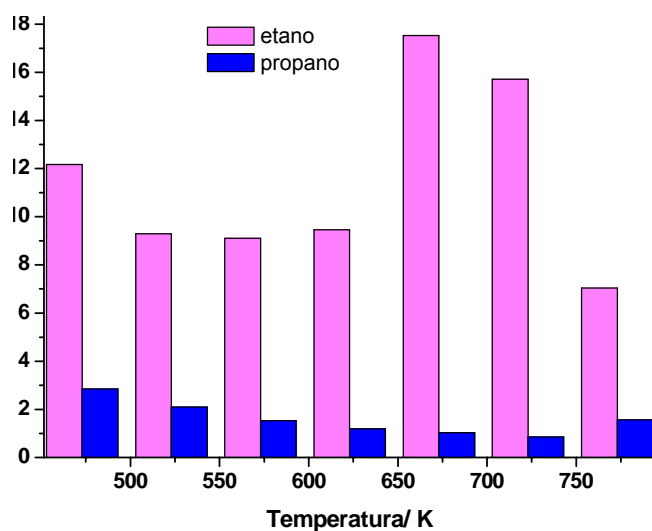
Os valores de seletividade foram calculados considerando todos os produtos formados nas duas etapas de reação, em base de carbono.

Durante o processo de quimissorção do metano em PdSON, Figura 5.34, foi observada a evolução de etano e propano na fase gasosa. Com relação à produção de propano, esta decai levemente com o aumento da temperatura, com exceção da reação realizada a 773 K, que apresenta uma pequena tendência de aumento. Sua seletividade

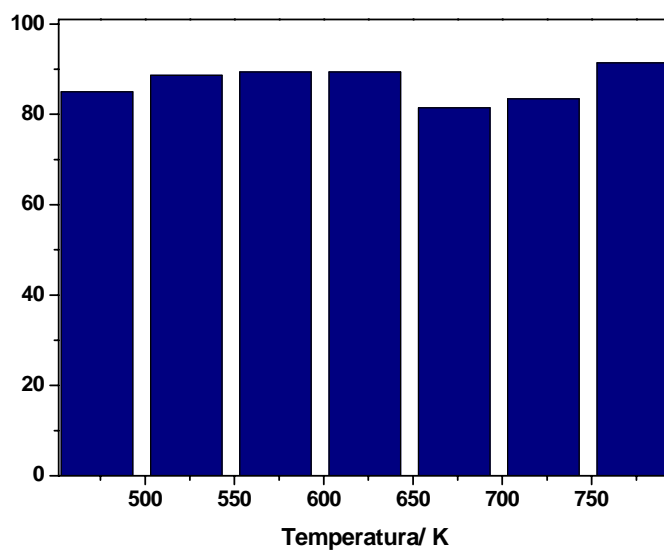
inicial foi de 2,8%, sendo igual a 1% para temperatura de 723 K. Já o etano foi formado em maiores quantidades: com seletividade de 12% a 473K, e valores próximos a 9% a 623 K. Dois picos de produção foram observados nos experimentos realizados a 673 K e 723 K, com a seletividade chegando a valores de até 18% (seletividade total a C_2^+), maiores que os reportados na literatura para sistemas de metal nobre suportado (AMARIGLIO, 1995), que giram em torno de 12% - 13%.

Traços de eteno foram detectados em temperaturas acima de 723 K.

Somente metano foi formado durante a hidrogenação dos resíduos de C adsorvidos, conforme Figura 5.34B.



A



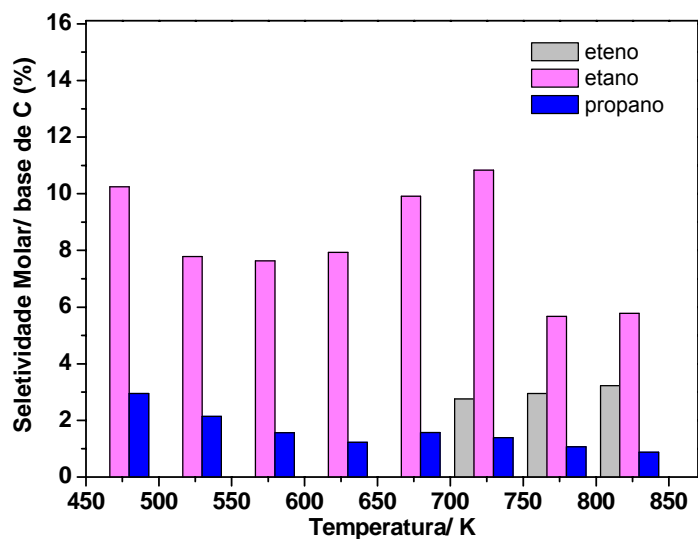
B

Figura 5.34: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador PdSON: **(A)** Passo 1: quimissorção, **(B)** Passo 2: hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados no passo 1.

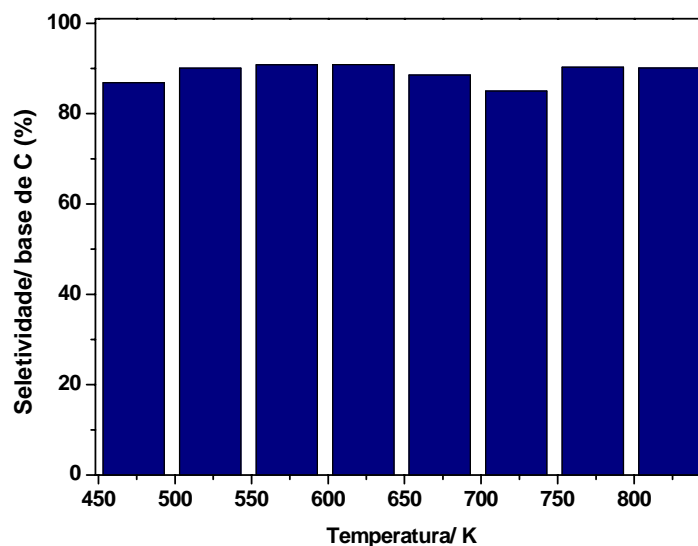
A Figura 5.35 traz os resultados dos testes de avaliação catalítica em reação de acoplamento não oxidativo do metano para o catalisador Pd-COL01 durante as etapas de quimissorção e hidrogenação de resíduos carbonáceos em **A** e **B**, respectivamente.

O perfil de seletividade para a formação de etano e propano é muito semelhante ao apresentado pelo catalisador Pd-SON: picos em temperaturas de 673 K e 723 K para o etano e no caso do propano diminuição da quantidade produzida com o aumento da temperatura. Eteno também foi produzido em quantidades mais expressivas para este catalisador do que para o Pd-SON.

A seletividade total a hidrocarbonetos superiores atingiu valores de 17% na melhor temperatura de operação, 723 K. No passo de hidrogenação de resíduos carbonáceos só foi observada a produção de metano.



A



B

Figura 5.35: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador PdCOL01: (A) Passo 1: quimissorção, (B) Passo 2: hidrogenação dos resíduos carbonáceos originados no passo 1.

Para o catalisador PdCOL02, não foi observada a evolução de produtos C_2^+ durante a etapa de adsorção de metano dentro do intervalo de temperatura estudado, como demonstrado na Figura 5.36. A hidrogenação dos resíduos proporcionou a formação de etano, e, como nos demais experimentos, majoritariamente metano.

A formação de etano nessa etapa evidencia a presença de espécies reativas na superfície mesmo a temperaturas mais altas de reação, porém não prova a capacidade da fase ativa em promover o acoplamento dos resíduos adsorvidos sobre a superfície. Como já detalhado no Capítulo 4, durante a discussão dos dados de atividade catalítica dos catalisadores de Ni, a formação de C_2 tem probabilidade significativa de acontecer em fase gasosa (BELGUED, 1991, MARTNS, 2004), sendo apenas aceita a detecção de espécies C_3 como evidência inequívoca de acoplamento na superfície do catalisador. A seletividade a etano sobe de 4% a 8% entre 473 K e 523 K e depois se mantém praticamente constante até 773 K.

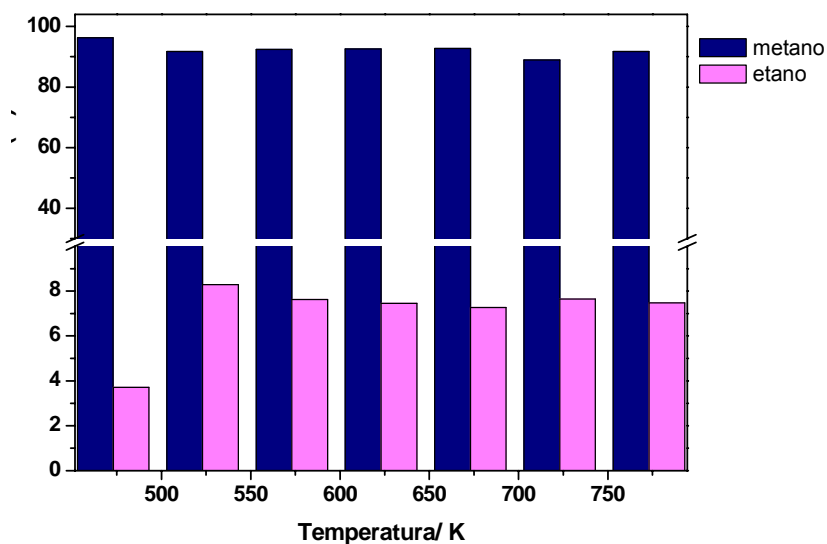


Figura 5.36: Resultados de seletividade obtidos nos testes de ativação e acoplamento de metano para o catalisador PdCOL02 durante a etapa de hidrogenação.

Os resultados das reações de acoplamento não oxidativo de metano obtidos para os catalisadores de Pd estudados neste trabalho apresentaram maior atividade catalítica para reações de acoplamento de metano que aqueles reportados por MARTINS (2004), realizados com catalisador paládio suportado em gama-alumina com teor de 5%. Os autores observaram a formação de C_2 e C_3 somente em temperaturas superiores a 573 K, enquanto nesse trabalho tais hidrocarbonetos já puderam ser detectados em temperaturas de 473 K. A seletividade a eteno foi semelhante para os dois, uma vez que em ambos sua formação foi evidenciada somente em temperaturas de reação mais altas

que para os produtos saturados. A formação de outros produtos além de metano não foi observada após a hidrogenação dos resíduos formados sobre a superfície de seu catalisador com 5% de paládio.

A correlação entre os dados obtidos das caracterizações dos materiais com os resultados de atividade catalítica sugere a hipótese levantada por KOERTS (1992A) de que no caso de uma superfície formada por uma fase mais dispersa e com grande quantidade de sítios metálicos em posições de baixa coordenação, como cantos e arestas, gera um sistema altamente reativo que favorece as características de hidrogenólise do Pd em detrimento das propriedades de acoplamento.

Resultados obtidos através das análises de adsorção de CO acompanhadas por DRIFTS e microscopia eletrônica de transmissão sugerem que os catalisadores PdSON e PdCOL01 (neste caso somente DRIFTS e TPD-CO) sugerem uma fase ativa mais dispersa, confirmando a hipótese dos autores (KOERTS 1992A) sobre a influência da dispersão sobre processos de acoplamento-hidrogenólise de hidrocarbonetos. A formação de produtos C_2^+ na primeira etapa da reação somente para a superfície desses dois catalisadores indica alta atividade para a formação de espécies reativas de carbono. No entanto, o envelhecimento das espécies, que ocorre durante o procedimento experimental até a ocorrência do segundo passo da reação (hidrogenação), aniquila a possibilidade de acoplamento nesta etapa. Estudos envolvendo catalisadores suportados de platina estabilizada por PVP mostraram que a atividade na conversão de metano aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, porém a distribuição dos produtos é favorecida para a formação de hidrocarbonetos superiores com a diminuição da dispersão do catalisador (MA 2007).

5.10 Conclusões Parciais

De acordo com os dados obtidos através das caracterizações realizadas para PdCOL01 e PdCOL02, podemos sugerir que os a estrutura dos catalisadores após o processo de calcinação é fortemente influenciada pelo suporte. Quando suportadas em alfa-alumina, o processo de calcinação favorece a sinterização das partículas de paládio devido às altas temperaturas requeridas para a eliminação do PVP, fornecendo um sistema composto por partículas de tamanhos da ordem de 20 nm. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a alfa alumina é um suporte não poroso de baixa área superficial. Tais características não favorecem a formação de catalisadores de alta dispersão, ainda mais quando há a necessidade de submetê-los a longos tratamentos térmicos.

Apesar de não ter sido possível a caracterização do catalisador PdCOL01 por microscopia eletrônica de transmissão, as técnicas que fazem uso de moléculas sonda para investigar as propriedades superficiais dos materiais (TPD-CO e DRIFTS-CO) fornecem resultados bastante esclarecedores com relação às características de dispersão. A formação de grande quantidade de sítios de adsorção em geometria linear entre Pd⁰ – CO em intensidade relativa muito superior às relativas aos sítios tipo ponte, associada às propriedades de ocorrência de reação de desproporcionamento de CO em baixas temperaturas (segundo análise de TPD de CO) sugerem que este catalisador apresenta alta dispersão da fase ativa.

De maneira análoga, a análise de DRIFTS de CO para o catalisador PdCOL02, que apresentou maior quantidade relativa de sítios de adsorção com geometria em ponte, associada às imagens obtidas por MET, evidenciam a presença de partículas grandes na superfície, resultando em catalisador de baixa dispersão.

Uma situação intermediária pode ser observada para o catalisador sintetizado pelo método sonoquímico, PdSON: mesmo após o tratamento térmico a 673 K sob atmosfera de hidrogênio, que antecede a realização dos testes catalíticos, observa-se que a sua superfície é formada por aglomerados de partículas metálicas cujos domínios cristalinos são da ordem de 5 a 7 nm. A análise de DRIFTS com adsorção de CO indica a predominância de sítios de adsorção lineares em relação aos do tipo ponte, características de superfícies bastante dispersas.

Os resultados de avaliação catalítica em reações de acoplamento não oxidativo de metano em duas etapas mostram um comportamento característico dos catalisadores

com relação às suas propriedades de dispersão: alta reatividade para conversão de metano no primeiro passo de reação e características de hidrogenólise evidenciada pela ausência de produtos de acoplamento na etapa de hidrogenação, catalisadores PdCOL01 e PdSON.

O catalisador PdCOL02, que foi caracterizado como de menor dispersão, apresenta comportamento inverso (ausência de produtos no passo de quimissorção de CH₄ e formação de etano no segundo), confirmando a hipótese de WINSLOW *et al.* (1984) sobre a questão da sensibilidade das reações de homologação-hidrogenólise em função da dispersão da fase ativa. No entanto, como não foi observada a formação de C₃ a ocorrência de reações de acoplamento superficiais não pode ser comprovada.

Para os catalisadores PdCOL02 e Ni-Ox/SiO₂, apesar de não haver evidências de acoplamento superficial, os valores de seletividade para formação de produtos que não metano são comparáveis aos demais catalisadores, nos quais a formação de C₃ prova sua capacidade em promover a formação de ligações de C – C sobre as superfícies metálicas.

A ausência de produtos de acoplamento durante a hidrogenação dos resíduos carbonáceos nos testes catalíticos do catalisador de PdCOL01 durante todo o intervalo de temperaturas estudado é um contraponto com relação ao resultado de TPSR-H₂ obtido com adsorção de metano a 423 K que mostra a presença de espécies carbídicas adsorvidas sobre o metal. Estas espécies seriam as responsáveis pela formação dos hidrocarbonetos superiores segundo KOERTS *et al.* (1992A). Esse resultado sugere que o processo de envelhecimento dos resíduos de C adsorvidos ocorre muito mais rapidamente em temperaturas mais altas. Situação análoga pode ser observada para o catalisador de Ni-Ox/SiO₂. Apesar da presença de espécies C_α, comprovada pelos experimentos de TPSR-H₂ quando metano foi adsorvido a 573 K, também não se observou a formação de hidrocarbonetos C₂ durante a hidrogenação do processo em duas etapas.

Tal comportamento foi observado nos catalisadores que de maior dispersão (PdCOL01 e Ni-Ox/SiO₂), segundo apontam os dados de caracterização estrutural e superficial. Este resultado sugere que o aumento da população de sítios ativos favorece a formação da espécie C_α, uma vez que foi possível observar hidrocarbonetos C₂ para o catalisador Ni-Ox/SiO₂ e C₃ para o PdCOL01 na etapa de quimissorção. No entanto, a alta reatividade da superfície nas temperaturas de adsorção promove rapidamente o

envelhecimento dos resíduos recém formados levando a espécies que somente são hidrogenáveis a metano.

O catalisador PdSON, que apresentou dispersão intermediária entre os três catalisadores de Pd estudados exibiu comportamento semelhante, com formação de hidrocarbonetos até C_3 na etapa de adsorção e somente metano durante a hidrogenação. Não foi observada a formação de $C\alpha$ em nenhuma temperatura de adsorção de metano durante os experimentos de TPSR- H_2 . A formação de C_3 é prova inequívoca de que acoplamento de metano ocorre na superfície do catalisador, via formação de resíduos de C parcialmente hidrogenados $C\alpha$ que rapidamente evolui a fase menos reativas que não geram hidrocarbonetos tipo C_2^+ .

Capítulo 6: Conclusões e Sugestões para Desenvolvimentos Futuros

6.1 Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho de tese mostram que os catalisadores estudados são ativos nos processos de ativação e acoplamento não oxidativo de metano. A ordem de atividade, levando em consideração a seletividade total para a formação de produtos que não metano foi a seguinte: PdSON ~ PdCOL01 > NiB/SiO₂ ~ Ni-Ox/SiO₂ > PdCOL02.

Foi observado nos catalisadores de maior dispersão (PdCOL01 e Ni-Ox/SiO₂), que o aumento da população de sítios ativos favorece a formação de espécies de carbono deficientes em H, do tipo CH_x onde 0 < x < 4, uma vez que foi possível observar hidrocarbonetos C₂ para o catalisador Ni-Ox/SiO₂ e C₃ para o PdCOL01 na etapa de quimissorção. No entanto, a alta reatividade da superfície nas temperaturas de adsorção promove rapidamente o envelhecimento dos resíduos levando a espécies de C que somente são hidrogenáveis a metano.

O catalisador PdSON, que apresentou dispersão intermediária entre os três catalisadores de Pd estudados exibiu comportamento semelhante, com formação de hidrocarbonetos até C₃ na etapa de adsorção e somente metano durante a hidrogenação.

Apesar de ser o único catalisador de Pd que originou outros produtos além de metano durante o passo de hidrogenação, o catalisador PdCOL02, que segundo resultados de caracterização é o de menor dispersão, foi o que apresentou menores valores de seletividade.

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho de tese também podem ser entendidos (além do citado efeito do envelhecimento dos resíduos), como resultado da distribuição das espécies de carbono sobre as partículas: além da presença das espécies com reatividade adequada, também é necessário que estas estejam próximas o suficiente para que o acoplamento possa acontecer. Em partículas de tamanho menor, a formação dos resíduos carbonáceos aconteceria em sítios distantes uns dos outros, o que impediria o acoplamento das espécies. As condições de altas pressões parciais de metano e alta vazão, aplicadas durante a etapa de adsorção de metano podem favorecer a mobilidade das espécies superficiais, levando a formação dos produtos observados.

6.2 Sugestões para Desenvolvimentos Futuros

A fim de elucidar qual mecanismo governa a perda da capacidade para realização de acoplamento em superfícies metálicas propõe-se a realização de experimentos de avaliação catalítica em condições de alto fluxo, nos quais a hidrogenação dos resíduos superficiais deve ser realizada sem limpeza prévia da superfície do catalisador com gás inerte, procedimento este que foi adotado no desenvolvimento deste trabalho e também para os estudos de MARTINS (2004).

Para que este estudo seja viável é necessário um aprimoramento do sistema de amostragem, que deve ser projetado para que todo o volume de gases efluentes provenientes do reator durante os dois passos da reação seja armazenado para posterior amostragem por análise cromatográfica. Experimentos de XPS em condições *in situ* também podem contribuir para que as espécies superficiais de carbono formadas da adsorção de metano sejam classificadas segundo seu grau de interação com a fase ativa e ainda em função do tempo de envelhecimento em temperaturas determinadas.

A determinação das propriedades eletrônicas de superfície é de fundamental importância para a determinação de todas as propriedades associadas aos catalisadores de níquel. A técnica de XPS deve ser aplicada de forma a esclarecer a influência do boro e das espécies superficiais metálicas não reduzidas sobre as propriedades dos catalisadores de Ni.

Quanto aos catalisadores de Pd sintetizados via solução coloidal deve-se realizar um estudo rigoroso das condições de preparação das soluções de forma a favorecer a formação de nanopartículas com estreito tamanho de partículas.

Bibliografia

- AGNELLY, M., KOLB, M., MIRODATOS, C., 1994, "Co-hydrogenation on a Nickel Catalyst: 1. Kinetics and Modeling of a Low-Temperature Sintering Process", *J. Catal.*, vol. 148, pp. 9-21.
- AHMADI, T. S., WANG, Z. L., GREEN, T. C., HEINGLEIN, A., EL-SAYED, M. A., 1996, "Shape-controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles", *Science*, vol. 272, pp. 1924-1926.
- AIKA, K., ZHONG, Z., 1998, "Effect of Ruthenium Precursor on Hydrogen-Treated Active Carbon Supported Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis", *Inorg. Chim. Acta*, vol. 280, pp. 183-188.
- AIKEN III, J. D., FINKE, R. G., 1999, "A Review of Modern Transition Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization and Applications in Catalysis", *J. Mol. Catal. A*, vol. 145, pp. 1-44.
- ALIVISATOS, A. P., 1996, "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals", *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13226-13239.
- AMARIGLIO, A., PAREJA, P., BELGUED, M., AMARIGLIO, H., 1994, "Possibility of Obtaining Appreciable Yields in Methane Homologation Through 2-Step Reaction at 250° C on Platinum", *J. Chem. Soc – Chem. Commun.*, pp. 561-562.
- AMARIGLIO, H., PAREJA, P., AMARIGLIO, A., 1995, "Periodic Operation of a Catalyst as a Means of Overcoming a Thermodynamic Constraint. The Case of Methane Homologation on Metals", *Catal. Today*, vol. 25, pp. 113-125.
- AMARIGLIO, A., BELGUED, M., PAREJA, P., AMARIGLIO, H., 1998, "Oxygen-free Conversion of Methane at Higher Hydrocarbons Through a Dual Temperature Two-Step Reaction Sequence on Platinum and Ruthenium – 1. Chemisorption of CH₄ on a Fixed Temperature", *J. Catal.*, vol. 177, pp. 113-120.
- AMENOMIYA, Y., BIRSS, V. I., GOLEDZINOWSKI, M., GALUSKA, J., SANGER, A. R., 1990, "Conversion of Methane by Oxidative Coupling", *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 32, pp. 163-227.

- AMORIM, M. C. N., 2005, "Estudo da fase Ativa do Catalisador de Prata para a Oxidação do Etileno", *tese de doutorado*, COPPE, UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ANDERSON, J. A., RODRIGO, M. T., DAZA, L., MEDIOROZ, S., 1993, "Influence of Support in the Selectivity of Ni/Clay Catalysis for Vegetal Oil Hydrogenation", *Langmuir*, vol. 09, pp. 2485-2490.
- BEEBE, Jr. T. P., GOODMAN, D. W., KAY, B. D., YATES, Jr J. T., 1987, "Kinetics of the Activated Dissociative Adsorption of Methane on the Low Index Planes of Ni Single Crystal Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, pp. 2305-2315.
- BELGUED, M., PAREJA, P., AMARIGLIO A., AMARIGLIO, H., 1991, "Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons on Platinum", *Nature*, vol. 352, pp. 789-790.
- BELGUED, M., AMARIGLIO, H., PAREJA, P., AMARIGLIO A., SAINTJUST, J., 1992, "Low Temperature Catalytic Homologation of Methane on Platinum, Ruthenium and Cobalt", *Catal.Today*, vol. 13, pp. 437-445.
- BELGUED, M., AMARIGLIO, A., LEFORT, L., PAREJA, P., AMARIGLIO H., 1996a, "Oxygen-Free Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons through an Isothermal Two-step Reaction on Ruthenium", *J. Catal.*, vol. 161, pp. 282-291.
- BELGUED, M., AMARIGLIO, A., PAREJA, P., AMARIGLIO H., 1996b, "Oxygen-Free Conversion of Methane to Higher Alkanes Through an Isothermal Two-step Reaction on Platinum (EUROPT-1)-1. Chemisorption of Methane", *J. Catal.*, vol. 159, pp. 441-448.
- BENSON, J. E., HWANG, H. S., BOUDART, M., 1973, "Hydrogen-Oxygen Titration Method for Measurement of Supported Palladium Surface Areas", *J. Catal.*, vol. 30, pp. 146-153.
- BESENBACHER, F., CHORKENDORFF, I., CLAUSEN, B., S., HAMMER, B., MOLENBROEK, A. M., NORSKOV, J. K., STENSGAARD, I., 1999, "Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming", vol. 279, pp. 1913-1915.

- BLACKMOND, D. G., KO, E. I., 1984, "Preparation and Characterization of Well-Defined Ni/SiO₂ Catalysts", *App. Catal.*, vol. 13, pp. 49-68.
- BOND, G. C., 1987, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford.
- BOUCHY, C., SCHMIDT, I., ANDERSON, J. R., JACOBSEN, C. J. H., DEROUANE, E. G., DEROUANE-ABD HAMID, S. B., 2000, "Metastable fcc alpha-MoC_{1-x} supported on HZSM-5: Preparation and CAlytic Performance for the Non Oxidative Conversion of Methane to Aromatic Compounds", *J. Mol. Catal. A*, vol. 163, pp. 283-296.
- BRADLEY, J. S., TESCHE, B., BUSSER, W., MASSE, M., REETZ, M., 2000, "Surface Spectroscopic Studies of the Stabilization Mechanism for Shape-Selective Synthesized Nanostructured Transition Metal Colloids", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 4631-4636.
- BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., 2005, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chem. Rev.*, vol. 105, pp. 1025-1102.
- CADET, V., RAATZ, F., LYNCH, L., MARCILLY, C., 1991, "Nickel Containing Fluidised Cracking Catalysts: A Model Study", *Appl. Catal.*, vol. 68, pp. 263-275.
- CAREY, F. A., 2003, "Organic Chemistry", 5th Edition, McGraw-Hill, New York.
- CHE, M., CHENG, Z. X., LOUIS, C., 1993, "Characterization of Ni/SiO₂ Catalysts during Impregnation and Further Thermal Activation Treatment Leading to Metal Particles", *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 5703-5712.
- CHEN, Y., 1998, "Chemical Preparation and Characterization of Metal-Metalloid Ultrafine Amorphous Alloy Particles", *Catal. Today*, vol. 44, pp 3-16.
- CHENG, W. C., JUSKELIS, M. V., SUAREZ, J., 1993, "Redutibility of Metals on Fluid Cracking Catalyst ", *Appl. Catal.*, vol. 103, pp. 87-103

- CIOBICA, I. M., VAN SANTEN, R. A., 2002, "A DFT Study of CH_x Chemisorption and Transition States for C – H Activation on the Ru(1120) Surface", *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 6200-6205.
- CHOUDHARY, T. V., GOODMAN, D. W., 2002, "Methane Activation on Ruthenium: the Nature of Surface Intermediates", *Top. Catal.*, vol. 20, pp. 35-42.
- CHOUDHARY, T. V., AKSOYLU, E., GOODMAN, D. W., 2003 "Nonoxidative Activation of Methane", *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, vol. 45, pp. 151-203.
- CLAUSE, O., BONNEVIOT, L., CHE, M., DEXPERT, H., 1991, "Exafs Characterization of the Adsorbed State of Ni(II) Ion in Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation", *J. Catal.*, vol. 103, pp. 21-28.
- COENEN, J. N. E., LINSEN, B. G., 1970, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, New York.
- CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J., 2004, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 3893-3946.
- DANIELL, W., LANDES, H., FOUAD, N. E., KNÖZINGER, H., 2002, "Influence of Pre Treatment Atmosphere on the Nature of Silica-Supported Generated via Decomposition of Pd(acac)₂: an FTIR Spectroscopic Study of Adsorbed CO", *J. Molec. Catal. A*, vol. 178, pp. 211-218.
- DENG, J., YANG, J., SHENG, S., CHEN, H., XIONG, G., 1994, "The Study of Ultra-fine Ni-B and Ni-P Amorphous Alloy Powders as Catalysts", *J. Catal.*, vol. 150, pp 434-438.
- DEROUANE-ABD HAMID, S. B., ANDERSON, J. R., SCHMIDT, I., BOUCHY, C., DEROUANE, E. G., 2000, "Effect of the Activation Procedure on the Performance of Mo/H-MFI Catalysts for the Non-Oxidative Conversion of Methane to Aromatics", *Catal. Today*, vol. 63, pp. 461-469.

- DHAS, N. A., EKHTIARZADEH, A., SUSLCK, K. S., 2001, "Sonochemical Preparation of Supported Hydrodesulfurization Catalysts", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 8310-8316.
- DING, W., MEITZNER, G. D., IGLESIA, E., 2002, "The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behaviour of Mo/HZSM-5", *J. Catal.*, vol. 206, pp. 14-22.
- DIRKSEN, J. A., RING, T. A., 1991, "Fundamentals of Crystallization: Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, pp. 2389-2427.
- DROPSCH, H., BAERNS, M., 1997, "CO Adsorption on Supported Catalysts Studied by Adsorption Microcalorimetry and Temperature Programmed Desorption", *App. Catal. A*, vol. 158, pp. 163-183.
- DUNCAN, T. M., WINSLOW, P., BELL, A. T., 1985, "The characterization of Carbonaceous Species on Ruthenium Catalysts with ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *J. Catal.*, vol. 93, pp. 1-22.
- DUTEIL, A., SMITH, G., MEYER-ZAIKA, W., 1995, "Ligand Stabilized Nickel Colloids", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 31-32.
- EISCHENS, R. P., FRANCIS, S. A., PLISKIN, W. A., 1956, "The Effect of Surface Coverage on the Spectra of Chemisorbed CO", *J. Phys. Chem.*, vol. 60, pp. 194-201.
- EL-SAYED, M. A., 2001, "Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Diferent Shape", *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 257-264.
- FARADAY, M., 1857, "Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light", *Phil. Trans. Soc. London*, vol. 147, pp. 145-181.
- FRENNET, A., 1974, "Chemisorption and Exchange with Deuterium of Methane on Metals", *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, vol. 10, pp. 37-68.

- FUJIMOTO T., MIZUKOSHI, Y., NAGATA, Y., MAEDA, Y., OSHIMA, R., 2001, "Sonochemical Preparation of Various Types of Metal Nanoparticles in Aqueous Solution" *Scripta Mater.*, vol. 44, pp. 2183-2186.
- GEDANKEN, A., "Sonochemistry and Its Application to Nanochemistry", 2003, *Curr. Sci.*, vol. 85, pp. 1720-1722.
- GOODMAN, D. W., 1996, "Correlations Between Surface Science and Models and Real World Catalysts", *J. Phys. Chem.*, vol 100, pp. 13090-13102.
- GRIESER, F., HOBSON, R., SOSTARIC, J., 1996, "Sonochemical Reduction Process in Aqueous Colloidal Solutions", *Ultrasonics*, vol. 34, pp. 547-550.
- GRINSTAFF, M. W., CICHOVLAS, A. A., CHLOE, S-B., SUSLICK, K. S., 1992, "Effect of Cavitation Conditions on Amorphous Metal Synthesis", *Ultrasonics*, vol. 30, pp. 168-172.
- GUCZI, L., SARMA, K. V., BORKO, L., 1996, "Non-Oxidative Methane Coupling over Co-Pt/NaY Bimetallic Catalysts", *Catal. Lett.*, vol. 39, pp. 43-47.
- HAO, E., BAILEY, R. C., SCHATZ, G. C., HUPP, J. T., LI, S., 2004, "Synthesis and Optical Properties of "Branched" Gold Nanocrystals", *Nano Letters*, vol. 4, pp. 327-330.
- HEATH, J. R., 1995, "The Chemistry of Size and Order on the Nanometer Scale", *Science*, vol. 270, pp. 1315-1316.
- HENGLEIN, A., 2000, "Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd(II) by H₂; Pd_{core}Au_{shell}Ag_{shell} Particles", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 6683-6685.
- HYEON, T., FANG, M., SUSLICK, K. S., 1996, "Nanostructure Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties ", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 5492-5493.
- ICHIKAWA, S., POPPA, H., BOUDART, M., 1985, "Disproportionation of CO on small particles of Silica-Supported Palladium", *J. Catal.*, vol. 91, pp. 1-10.

- IN, Y.Z., SUN, J., YI, J., LIN, J. D., CHEN, H. B., LIAO, D. W., 2002, "Energetics of Chemisorption and Conversion of Methane on Transition Metal Clusters", *J. Mol. Struc (Theo)*, vol. 587, pp. 63-71.
- JIA, Y., NIU, H., WU, M., NING, M., ZHU, H., CHEN, Q., 2005, "Sonochemical Preparation of Bimetallic Co/Cu Nanoparticles in Aqueous Solution", *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, pp. 1623-1629.
- KEMBALL, C., 1959, "The Catalytic Exchange of Hydrocarbons by Deuterium", *Adv. Catal.*, vol. 11, pp. 223-262.
- KERKER, M., 1985, "The Optics of Colloidal Silver: Something Old and Something New", *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 105, pp. 297-314.
- KOERTS, T., VAN SANTEN, R. A., 1991, "A Low Temperature Reaction Sequence for Methane Conversion", *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.*, pp. 1281-1283.
- KOERTS, T., DEELEN, M. J. A. g., VAN SANTEN, R. A., 1992A, "Hydrocarbon Formation from Methane by a Low-Temperature 2-Step Process Reaction Sequence", *J. Catal.*, vol. 138, pp. 101-114.
- KOERTS, T., VAN SANTEN, R. A., 1992, "Mechanism of Carbon-Carbon bond formation by Transition Metals", *J. Mol. Catal.*, vol. 74, pp. 185-191.
- KOLTYPIN, Y., KATABI, G., CAO, X., PROZOROV, R., GEDANKEN, A., 1996, "Sonochemical Preparation of Amorphous Nickel", *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 201, pp. 159-162.
- KOMAYA, T., BELL, A. T., WENGSIIEH, Z., GRONSKY, R., ENGELKE, F., KING, T. S., PRUSKI, M., 1994, "The Influence of Metal-Support Interactions on the Accurate Determination of Ru Dispersion for Ru/TiO₂", *J. Catal.*, vol. 149, pp. 142-148.
- KORANNEE, M. M., GOODMAN, D. W., ZAJAC, G. W., 1994, "Direct Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons via an Oxygen Free, Low Temperature Route", *Catal. Lett.*, vol. 30, pp. 219-234.

- KORZENIEWSKI, C., BASNAYAKE, R., VIJAYARAGHAVAN, G., LI, Z., XU, S., CASADONTE, D. J. JR., 2004, "Methanol Electrochemical Oxidation at Nanometer Scale PtRu Materials", *Surf. Sci.*, vol. 573, pp. 100-108.
- KUBOKAWA, M., 1938, "The Activated Adsorption of Methane on Nickel", *Rev. Phys. Chem.*, vol. 12, pp. 157-167.
- KUMAR, R. V., DIAMANT, Y., GEDANKEN, A., 2000, "Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates", *Cehm. Mater.*, vol. 12, pp. 2301-2305.
- LEE, M. B., Yang, Q. Y., Ceyer, S. T., 1987, "Dynamics of the Activated Dissociative Chemisorption of CH₄ and Implication for the Pressure Gap in Catalysis – A Molecular Beam-High Resolution Electron Energy Loss Study", *J. Chem. Phys.*, vol. 87, pp. 2724-2741.
- LEFF, D. V., BRANDT, L., HEATH, J. R., 1996, "Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines", *Langmuir*, vol. 12, pp. 4723-4730.
- LEROI, P., AIRES, F. J. C. S., MONSABERT, T. G. de, LE POCHE, H., DIJON, J., ROUSSET, J. L., BERTOLINI, J. C., 2005, "Nickel Antigorite Synthesis and Carbon tubular Nanostructure Formation on Antigorite-Based Nickel Particles by Acetylene Decomposition", *App. Catal. A.*, vol. 294, pp. 131-140.
- LIANG, J., JIANG, X., LIU, G., DENG, Z., ZHUANG, J., LI, F., LI, Y., 2003, "Characterization and Synthesis of Pure ZrO₂ Nanopowders via Sonochemical Methods", *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, pp. 161-168.
- LI, H., ZU, Y., CHEN, S., PALCHIK, O., XIONG, J., KOLTYPIN, Y., GOFER, Y., GEDANKEN, A., 2003, "A Novel Ultrasound-Assisted Approach to the Synthesis of CdSe and CdS Nanoparticles", *J. Sol. St. Chem.*, vol. 172, pp. 102-110.
- LI, H., WANG, R., HONG, Q., CHEN, L., ZHONG, Z., KOLTYPIN, Y., CALDERON-MORENO, J., GEDANKEN, A., 2004, "Ultrasound Assisted Polyol Method for the Preparation of SBA-15 Supported Ruthenium Nanoparticles and the Study of Their Catalytic Activity on the Partial Oxidation of Methane", vol. 20, pp. 8352-8356.

- LIU, H., LI, T., TIAN B., XU, Y., 2001, "Study of the Carbonaceous Deposits Formed on a Mo/HZSM-5 Catalyst in Methane Dehydroaromatization by Using TG and Temperature-Programmed Techniques", *Appl. Catal. A.*, vol. 213, pp. 103-112.
- LIU, H., SU, L., WANG, H., SHEN, W., BAO, X., XU, Y., 2002, "The Chemical Nature of Carbonaceous Deposits and Their Role in Methane Dehydro-Aromatization on Mo/MCM-22 Catalysts", *Appl. Catal. A.*, vol. 236, pp. 263-280.
- LIU, S., WANG, L., OHNISHI, R., ICHIKAWA, M., 2000, "Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane with CO/CO₂ Benzene and Naphtalene", *Kinet. Catal.*, vol. 41, pp. 132-144.
- LU, G. M., HOFFER, T., GUCZI, L., 1992, "Reducibility and Co-Hydrogenation over Pt and Pt-Co Bimetallic Encaged in NaY Zeolite", *Catal. Lett.*, vol. 14, pp. 207-220.
- LU, Y., XIONG, Z., LI, J., LIN, J., 2001, "Two-Step, Oxygen-Free Conversion of Methane over Supported NiB Amorphous Alloy Catalysts", *Catal. Lett.*, vol. 76, pp. 167-175.
- MA, D., SHU, Y., CHENG, M., XU, Y., BAO, X., 2000, "On the Induction Period of Methane aromatization Over Mo-Based Catalysts", *J. Catal.*, vol. 194, pp. 105-114.
- MA, D., WANG, D., SU, L., SHU, Y., XU, Y., BAO, X., 2002, "Carbonaceous Deposition on MO/H-MCM-22 Catalysts for Methane Aromatization: A TP Technique Investigation", *J. Catal.*, vol. 208, pp. 260-269.
- MA, J., RENG, S., PAN, D., LI, R., XIE, K., 2005, "PVP-Pt Nanoclusters Supported Zeolite Catalysts for Converting Methane to Higher Hydrocarbon at Low Temperature", *Reac. Func. Pol.*, vol. 62, pp. 31-39.
- MARTIN, T. P., NÄHLER, U., SCHABER, H., ZIMMERMANN, U., 1994, "Evidence for a Size-Dependent Melting of Sodium Clusters", *J. Chem. Phys.*, vol. 100, 2322-2324.

- MARTINS, R. L., 2004, "Ativação do Metano em Catalisadores Metálicos Suportados, Sólidos Superácidos e Sólidos Superbásicos", *tese de doutorado*, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- MARTINS, R. L., BALDANZA, M. A., SOUZA, M. V. M., SCHMAL, M., 2004, "Methane Activation on Alumina Supported Platinum, Palladium, Ruthenium and Rhodium Catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 147, pp. 643-648.
- MARTRA, G., SWAAN, H. M., MIRODATOS, C., KEMARECK, M., LOUIS, C., 1997, "Sintering of Ni/SiO₂ Catalysts Prepared by Impregnation and Deposition-Precipitation during CO Hydrogenation", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 111, pp. 617-624.
- McCARTY, J. G., WISE, H., 1979, "Hydrogenation of Surface Carbon on Alumina Supported Nickel", *J. Catal.*, vol. 57, pp. 406-416.
- MELLO, L. F., 2000, "Efeito de Compostos Oxigenados no Comportamento Catalítico dos Catalisadores Pd-Mo_y/γ-Al₂O₃ para Reações de Redução de NO", *tese de doutorado*, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- MIHAYLOV, M., HADJIVANOV, K., KNÖZINGER, H., 2001, "Formation of Ni(CO)₄ during the Interaction between CO and Silica-Supported Nickel Catalysts: an FTIR spectroscopic Study", *Catal. Letters*, vol. 76, pp. 59-63.
- MILLE, B., STIRILING, D., ZAMMIT, M. A., LOVEEL, A., WEBB, M., 1988, "The location of Nickel in Silica-Supported Catalysts: Two Forms of "NiO" and the Assignment of Temperatura-Programmed Reduction Profiles", *J. Catal.*, vol. 114, pp. 217-219.
- MIRODATOS, C., PRALIAUD, H., PRIMET, M., 1987, "Deactivation of Nickel-Based Catalysts during CO Methanation and Disproportionation", *J. Catal.*, vol. 107, pp. 275-287.
- MIYAZAKI, A., BALINT, I., NAKANO, Y., 2003, "Morphology Control of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Properties", *J. Nanop. Res.*, vol. 5, pp. 69-80.

- MIZUKOSHI, Y., OKITSU, K., YAMAMOTO, T., MAEDA, Y., NAGATA, Y., 1997, "Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold/Palladium in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 7033-7037.
- MIZUKOSHI, Y., OSHIMA, R., MAEDA, Y., NAGATA, Y., 1999, "Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of Pt(II) Ions", *Langmuir*, vol. 15, pp. 2733-2737.
- MIZUKOSHI, Y., FUJIMOTO, T., NAGATA, Y., OSHIMA, R., MAEDA, Y., 2000, "Characterization and Catalytic Activity of Core-Shell Structured of Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method", *J. Chem. Chem. B*, vol. 104, pp. 6028-6032.
- MIZUKOSHI, Y., TAKAGI, E., OKUNO, H., OSHIMA, R., MAEDA, Y., NAGATA, Y., 2001, "Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(IV) ions: role of Surfactants", vol. 8, 1-6.
- MONTES, M., GANDÍA, L. M., DÍAZ, A., GIL, A., 1994, "Influence of the Preparation Method and the Nature of the Support on the Stability of Nickel Catalysts", *App. Catal. A.*, vol. 109, pp. 167-179.
- MONTEIRO, R. S., DIEGUEZ, L. C., SCHMAL, M., 2001, "The Role of Pd Precursors in the Oxidation of Carbon Monoxide Over Pd/Al₂O₃ and Pd/Ce/Al₂O₃ Catalysts", *Catal. Tod.*, vol. 65, pp. 77-89.
- MORIKAWA, K., BENEDICT, W. S., TAYLOR, H. S., 1935, "Catalytic Exchange of Deuterium and Methane", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.57, pp. 592-593
- MORIKAWA, K., BENEDICT, W. S., TAYLOR, H. S., 1936, "The Activation of Specific Bonds in Complex Molecules at Catalytic Surfaces. I. The Carbon-Hydrogen Bond in Methane and Methane-d₄", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.58, pp. 1445-1449.
- MURRAY, C. B., KAGAN, C. R., BAWENDI, M. G., 2000, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystals Assemblies", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 545-610.

- NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., 2003, "Effect of Catalysis on The Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reactions Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 125, 8340-8347.
- NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., 2004a, "Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solutions", *Nano Letters.*, vol. 4, 1343-1348.
- NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., 2004b, "Changing Catalytic Activity during Colloidal Platinum Nanocrystals Due to the Shape Changes: Electron Transfer Reactions", *J. Amer. Chem. Soc.*, 126, pp. 7194-7195.
- NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., 2005, "Catalysis with Transition Metal Nanoparticles on Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence on Satability", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 12663-12676.
- NEPPIRAS, E. A., 1980, "Acoustic Cavitation", *Phys. Rep.*, vol. 61, pp. 159-251.
- NORONHA, F. B., BALDANZA, M. A. S., SCHMAL, M., 1999, "CO and NO Adsorption on Alumina-Pd-Mo Catalysts: Effect of Precursor Salts", *J. Catal.*, vol. 188, pp. 270-280.
- OKITSU, K., MIZUKOSHI, Y., BANDOW, H., MAEDA, Y., YAMAMOTO, T., NAGATA, Y., 1996a, "Formation of the Noble Metal Nanoparticles by Ultrasonic Irradiation", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 3, pp. S249-S251.
- OKITSU, K., BANDOW, H., MAEDA, Y., 1996b, "Sonochemical Preparation of Ultrafine Palladium Nanoparticles", *Chem. Mater.*, vol., 8, pp 315-317.
- OKITSU, K., MIZUKOSHI, Y., BANDOW, H., YAMAMOTO, T. A., NAGATA, Y., MAEDA, Y., 1997, "Synthesis of Palladium Nanoparticles with Interstitial Carbon by Sonochemical Reduction of Tetrachloropalladate (II) in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. B.*, vol. 101, pp. 5470-5472.
- OKITSU, K., MURAKAMI, M., TANABE, M., MATSUMOTO, 2000a, "Catalytic Behavior of Au Core/Pd Shell Bimetallic Nanoparticles on Silica Prepared by Sonochemical and Sol-Gel Method", *Chem. Lett.*, vol., 11, 1336-1337.

- OKITSU, K., YUE, A., TANABE, S., MATSUMOTO, H., 2000b, "Sonochemical Preparation and Catalytic Behavior of Highly Dispersed Palladium Nanoparticles on Alumina", *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 3006-3011.
- OKITSU, K., YUE, A., TANABE, S., MATSUMOTO, H., YOBICO, Y., 2001, "Formation of Colloidal Gold Nanoparticles in a Ultrasonic Field: Control of Rate of Gold(III) Reduction and Size of Formed Gold Particles", *Langmuir*, vol. 17, pp. 7717-7720.
- PALAZOV, A., CHANG, C. C., KOKES, R. J., 1975, "The Infrared Spectrum of Carbon Monoxide on Reduced and Oxidized Palladium", *J. Catal.*, vol. 36, pp. 338-350.
- PAREJA, P., AMARIGLIO, A., BELGUED, M., AMARIGLIO, H., 1994, "Increasing the Yield in Methane Homologation through an Isothermal 2-Step Reaction Sequence at 250°C on Platinum", *Catal. Today*, vol. 21, pp. 423-430.
- PAREJA, P., MERCY, M., GACHON, J. C., AMARIGLIO, A., AMARIGLIO, H., 1999, "A Way to Higher Hydrocarbons from Methane with Sizable Yield and Good Selectivity", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 1163-1165.
- PAREJA, P., MOLINA, S., AMARIGLIO, A., AMARIGLIO, H., 1998, "Isothermal Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons by a Two Step Reaction Sequence Involving a Rhodium Catalysts", *App. Catal. A.*, vol. 168, pp. 289-305.
- PASSOS, F., 1990, "Estudo do Efeito do Li sobre a Fase Metálica de Catalisadores de Pt/Al₂O₃", *tese de mestrado*, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- PENG, X., WICKHAM, J., ALIVISATOS, A. J., 1998, "Kinetics of II-IV and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" on the Size Distribution", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 5343-5344.
- POMPEO, F., NICHIO, N. N., GONZÁLEZ, M. G., MONYES, M., 2005, "characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ Catalysts for Methane Dry Reforming", *Catal. Tod.*, vol 107-108, pp. 856-862.

- PONCELET, G., CENTENO, M. A., MOLINA, R., 2005, "Characterization of Reduced Alpha-alumina-supported Nickel Catalysts by Spectroscopic and Chemisorption Measurements"
- QIU, L., WEI, Y., POL, V. G., GEDANKEN, A., 2004, "Synthesis of α -MoTe₂ Nanorods via Annealing Te-Seeded Amorphous MoTe₂ Nanoparticles", *Inorg. Chem.*, vol. 43, pp. 6061-6066.
- RAMPINO, L. D., NORD, F. F., 1941, "Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship Between Particle Size and Rate of Hydrogenation", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 63, pp. 2745- 2749.
- RAMPINO, L. D., NORD, F. F., 1941, "Applicability of Palladium High Polymer Catalysts", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 63, pp. 3268.
- RESASCO, D. E., HALLER, G. L., 1983, "A Model of Metal-Oxide Support Interaction for Rh on TiO₂", *J. Catal.*, vol. 82, pp. 279-288
- RICHARDS, W. T., LOOMIS, A. L., 1927, "The Chemical Effects of High Frequency Sound Waves", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 49, pp. 3086-3100.
- RIOUX, R. M., SONG, H., HOELFERMEYER, J. D., YANG, P., SOMORJAI, G. A., 2005, "High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 2192-2202.
- RODRIGUEZ, J. A., HANSON, J. C., FRENKEL, A. I., KIM, J. Y., PEREZ, M., 2002, "Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H₂ with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 346-354.
- ROUCOUX, A., SCHULZ, J., PATIN, H., 2002, "Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?", *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 3757-3778.
- ROZENFELD, O., KOLTYPIN, Y., BAMNOLKER, H., MARGEL, S., GEDANKEN, A., 1994, "Self-Assembled Monolayer Coatings on Amorphous Iron", *Langmuir*, vol. 10, pp. 3919-3921.

- SCHMID, G., BÄUMLE, M., GEERKENS, M., HEIM, I., OSEMANN, O., SAWITOWSKI, T., 1999, "Current and Future Applications of Nanoclusters", *Chem. Soc. Rev.*, vol.28, pp. 179-185.
- SMITH, T. W., WYCHICK, D., 1980, "Colloidal Iron Dispersions Prepared via the Polymer Catalyzed Decomposition of Iron Pentacarbonyl", *J. Phys. Chem.*, vol. 84, pp. 1621-1629.
- SOLYMOSI, F., ERDOHELYI, A., CSERÉNYI, J, 1992, "A Comparative Study on the Activation and Reactions of CH₄ on Supported Metals", *Catal. Lett.*, vol. 16, pp. 399-405.
- SOLYMOSI, F., CSERÉNYI, J, 1994a, "Decomposition of CH₄ Over Supported Ir Catalysts", *Catal. Today*, vol. 21, pp. 561-569.
- SOLYMOSI, F., ERDOHELYI, A., CSERÉNYI, J, FELVÉGI, A., 1994b, "Decomposition of CH₄ Over Supported Pd Catalysts", *J. Catal.*, vol. 147, pp.272-278.
- SOLYMOSI, F., CSERÉNYI, J, 1995, "Enhanced Formation of Ethane in the Conversion of Methane over Cu-Rh/SiO₂", *Catal. Lett.*, vol. 34, pp. 343-350.
- SOLYMOSI, F., BUGYI, L., OSZKO, A., 1999, "Formation and Reactions of CH₃ Species over MoC₂/Mo(111) Surface", *Catal. Lett.*, vol. 57, pp. 103-107.
- SOLYMOSI, F., BUGYI, L., OSZKO, A., 1999, "Generation and Reaction of CH₂ and C₂H₅ Species on MoC₂/Mo(111) Surface ", *J. Catal.*, vol. 185, pp. 160-169.
- SOMORJAI, G. A. "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 1st ed, John Wiley & Sons, 1994
- SOUZA, C. D. D., 2007, "Catalisadores Bimetálicos para a Síntese de Fischer-Tropsch", *tese de doutorado*, COPPE, UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro

- SRIVASTAVA, D. N., PERKAS, N., ZABAN, A., GEDANKEN, A., 2002, "Sonochemistry as a Tool for Preparation of Porous Metal Oxides", *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, pp. 1509-1517.
- SUSLICK, K. S., HAMMERTON, D. A., CLINE, R. E. Jr., 1986, "The Sonochemical Hot Spot", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 5641-5642.
- SUSLICK, K. S., CHLOE, S-B., CICHOWLAS, A. A., GRINSTAFF, M. W., 1991, "Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron", *Nature*, vol. 353, pp. 414-416.
- SUSLICK, K. S., HYEON, T., FANG, M., CICHOWLAS, A. A., 1995, "Sonochemical Synthesis of Nanostructured Catalysts", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 204, pp. 186-192.
- SUSLICK, K. S., FANG, M., HYEON, T., 1996, "Sonochemical Synthesis of Iron Colloids", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 11960-11961.
- SUSLICK, K. S., DIDENKO, Y., FANG, M. M., HYEON, T., KOLBECK, K. J., MACKMARA III, W. B., MDLELENI, M. M., WONG, M., 1999, "Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 357, pp. 335-353.
- SZANIY, J., GOODMAN, D. W., 1995, "Combined Elevated Pressure Reactor and Ultrahigh Vacuum-Surface Analysis System", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 95, pp. 2350-2352.
- TERANISHI, T., MIYAKE, M., 1998, "Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures", *Chem. Mater.*, vol. 10, pp. 594-600.
- THOMPSON, L. H., DORAISWAMY, L. K., 1999, 'Sonochemistry: Science and Engineering', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 1215-1249.
- TOPSOE, H., 2003, "Developments in Operando Studies and *In Situ* Characterization of Heterogeneous Catalysis", *J. Catal.*, vol. 216, pp. 155-164.
- UECKERT, T., LAMBER, R., JAEGER, N. I., SCHUBERT, U., 1997, "Strong Metal Support Interactions in a Ni/SiO₂ Catalyst Prepared via Sol-Gel Synthesis", *App. Catal. A*, vol 155, pp 75-85.

- UNTERHALT, H., RUPPRECHTER, G., FREUND, H.-J., 2002, "Vibrational Sum Frequency Spectroscopy on Pd(111) and Supported Pd Nanoparticles: CO adsorption from Ultrahigh Vacuum to Atmospheric Pressure", *J. Phys. Chem.*, vol. 106, pp. 356-367.
- VALDEN, M., PERE, J., XIANG, N., PESSA, M., 1996, "Influence of Pre Adsorbed Oxygen on the Activated Chemisorption of Methane on Pd(110)", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 257, pp. 289-296.
- VAN SANTEN, R. A., 1992, "Reactivity of transition-metal surfaces", *Catal. Lett.*, vol. 16, pp. 59-69.
- VOLOTIKIN, Y., SINZIG, J., DE JHONG, L. J., SCHIMD, G., VARGAFTIK, M. N., MOISEEVI, I. I., 1996, "Quantum-Size Effects in the Thermodynamic Properties of Metallic Nanoparticles", *Nature*, vol. 384, pp. 621-623.
- YANG, Q. Y., JOHNSON, A. D., MAYNARD, K. J., CEYER, S. T., 1989, "Synthesis of Benzene from Methane over a Ni(111) catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, pp. 8748-8749.
- YAO, H., MOMOZAWA, O., HAMATAMI, T., KIMURA, K., 2001, "Stepwise Size Selective Extraction of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticles from an Aqueous Suspension into Toluene with Trioctylammonium Cations", *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 4692-4697.
- YIN, Y., ALIVISATOS, A. P., 2005, "Colloidal Nanocrystal Synthesis and the Organic-Inorganic Interface", *Nature*, vol. 437, pp. 664-670.
- WANG, D., LUNSFORD, J. H., ROSYNEK, M. P., 1997, "", *J. Catal.*, vol. 169, pp. 347-358.
- WANG, Y. N., HERMAN, R. G., KLIER, K., 1992, "Dissociative Adsorption of Methane on Pd(679) Surface", *Surf. Sci.*, vol. 279, pp. 33-48.
- WANG, X., ZHUANG, J., PENG, Q., LI, Y., 2005, "A General Strategy for Nanocrystals Synthesis", *Nature*, vol. 437, pp. 121-124.

- WANG, W-J., QIAO, M-H., YANG, J., XIE, S-H., DENG, J-F, 1997, "Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to Cyclopentene over an Amorphous NiB/SiO₂ Catalyst", *App. Catal. A.*, vol. 163, pp. 101-109.
- WANG. Z. L., PETROSKI, J. M., GREEN, T. C., EL-SAYED, M. A., 1998, "Shape Transformation and Surface Melting of Cubic and Tetrahedral Platinum Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 6145-6151.
- WEARE, W. W., REED, S. M., WARNER, M. G., HUTCHINSON, J. E., 2000, "Improved Synthesis of Small Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles", *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 12890-12891.
- WECKHUYSEN, B. M., ROSYNEK, M. P., LUNSFORD, J. H., 1998, "Characterization of Carbon Formed During the Conversion of Methane to Benzene Over Mo/H-ZSM-5 Catalysts", *Catal. Lett.*, vol. 52, pp. 31-36.
- WILCOXON, J. P., MARTIN, J. E., PARSAPOUR, F., WIEDENMAN, B., KELLEY, D. F., 1998, "Photoluminescence in Nanosized Gold Clusters", *J. Chem. Phys.*, vol. 108, pp. 9137-9143.
- WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B., 1996, "Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science", 1st edition, Plenum Press, New York.
- WINSLOW, P., BELL, A. T., 1984, "Application of Transient Response Techniques for quantitative Determination of Adsorbed Carbon Monoxide and Carbon Present on the surface of Ruthenium Catalyst during Fischer-Tropsch Synthesis ", *J. Catal.*, vol. 86, pp. 158-172.
- WINSLOW, P., BELL, A. T., 1985, "Studies of Carbon an Hydrogen-Containing Adspecies Present during CO Hydrogenation over Unsupported Ru, Ni and Rh", *J. Catal.*, vol. 94, pp. 385-99.
- WOOD, R. W., LOOMIS, A. L., 1927, "The Physical and Biological Effects of High Frequency Sound Waves of Great Intensity", *Philos. Mag. Ser. 7*, vol. 4, pp. 417-436.

- WOOLFSON, M. M., 1997, "Introduction to X-Ray Crystallography", 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge.
- WRIGHT, P. G., ASHMORE, P. G., KEMBALL, C., 1958, "Dissociative Adsorption of Methane and Ethane on Evaporated Metals", *Trans. Far. Soc.*, vol. 54, pp. 1692-1702.
- ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D., 2000, "Structure Population in Thiol-Passivated Gold Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 11013-11018.
- ZHENG, C., APELOIG, Y., HOFFMAN, R., 1988, "Bonding and Coupling of C-1 Fragments on Metal-Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, pp. 749-774.
- ZHIDOMIROV, G. M., AVDEEY, V. I., ZHANPEISOV, N. U., ZAKHAROV, I. I., YUDANOV, I. V., 1995, "Molecular Models of Catalytically Active Sites of C-1 and C-2 Hydrocarbon Activation", *Catal. Today*, vol. 24, pp. 383-387.
- ZHU, J., ARUNA, S.T., KOLTYPIN, Y., GEDANKEN, A., 2000, "A Novel Method for the Preparation of Lead Selenide: Pulse Sonoelectrochemical Synthesis of Lead Selenide Nanoparticles", vol. 12, 143-147.