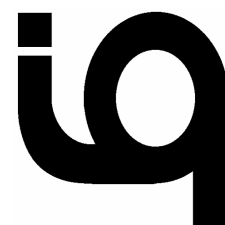




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



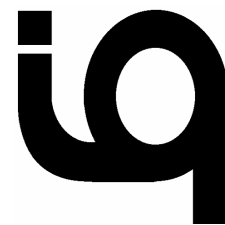
**“ESTUDO DE CATALISADORES A BASE DE
Ni, Pd E Ce SUPORTADOS EM MCM-41 NA
OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO”**

Otanéa Brito de Oliveira

Salvador
2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



**“ESTUDO DE CATALISADORES A BASE DE
Ni, Pd E Ce SUPORTADOS EM MCM-41 NA
OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO”**

Dissertação apresentada no Instituto de Química da
Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos
parciais para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Soraia Teixeira Brandão

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Luiza Correa

Otanéa Brito de Oliveira

Salvador
2009

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Soraia Teixeira Brandão
(Orientadora - IQ/UFBA)

Prof^ª. Dra. Maria da Graça Carneiro Rocha
(IQ/UFBA)

Dr. Fábio Bellot Noronha
(Instituto Nacional de Tecnologia - INT)

Homologada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química

Em ___/___/___.

AGRADECIMENTOS

À professora Soraia Brandão, pela fundamental orientação ao longo desses anos, por sempre ter acreditado no meu trabalho e principalmente, por todo apoio, amizade e compreensão.

À professora Maria Luiza pela co-orientação, disposição e fundamental ajuda na confecção desta dissertação.

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha e à Dra. Kátia Souza, pela fundamental ajuda na realização dos testes catalíticos e análises de DRS.

A Prof. Dra. Maria das Graças Carneiro e a Pascal pelas análises de XPS e fundamental contribuição neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Emerson Andrade Sales, pela indispensável colaboração durante todo este trabalho. Pelo café regado a curvas de TPR, pão integral e banana da terra com leite em pó!!!

Aos professores Fernando Mendes (*in memoriam*), Zênis Novais, Adelaide Viveiros, Maria de Lourdes Botelho por todos os ensinamentos durante essa longa jornada.

Aos amigos do Senai/Cetind que me acolheram com muito carinho. Obrigada pela amizade e pelos momentos de descontração.

A todos os meus amigos do LABCAT, pela fundamental amizade, companheirismo e por todas as análises.

A todos meus amigos do Instituto de Química da UFBA: por todos os momentos descontraídos, os grupos de estudo, por todos os momentos vividos.

A todos aqueles que fizeram ou fazem parte do GCP: Rogério, Lílian, Carlos, Denise, Carlos Daniel, Diógenes, Tati, Isleide, Débora, Mileninha, Milena, Marcus, Marinice,

Luciene, Geni, Nila, Paula, Fábio, Márcio, Vilberto, Célia, Aninha, Cláudio. Obrigada pela ajuda, amizade e companheirismo.

- Um agradecimento mais do que especial:

A Paulinho pela força mais do que necessária para conclusão deste trabalho;

A minha grande amiga Daniela Domingos por ser simplesmente uma pessoa maravilhosa!

A Roberto por todas as lágrimas enxugadas, pelos sorrisos divididos, por todos os momentos compartilhados, pela sua grande e infinita amizade!

Ao grande amigo Cláudio, pela eterna amizade e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos!

A Tadeu, amigo mais do que especial! Obrigada pelo sorriso fácil, palavras doces, motivação e confiança!

A toda minha família: em especial aos meus irmãos, exemplos de caráter, profissionalismo e humanidade! Obrigada por estarem em minha vida!

Ao meu amor, Márcio, por ser meu porto seguro, meu equilíbrio! Obrigada pelo seu amor, dedicação e por entender os momentos de ausência.

Ao meu saudoso pai, por me ensinar os verdadeiros valores da vida, pelo seu incentivo e exemplo!

A minha mãe, a quem tanto admiro, obrigada pelos seus eternos ensinamentos, pelas palavras encorajadoras, por sempre torcer por mim e por seu amor incondicional!!!

Por fim, a DEUS, por ter me dado o dom da vida e ter colocado ao meu redor pessoas maravilhosas! Obrigada por tudo que tens feito em minha vida!

RESUMO

A oxidação parcial do metano foi estudada sobre catalisadores Ni/MCM-41 modificados ou promovidos com Ce ou Pd. Foram sintetizados catalisadores Ni/MCM-41 nos teores 5%, 10% e 20% de Ni, além das amostras Pd/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 com teores de Pd, Ni e Ce iguais a 1%, 10% e 10%, respectivamente. Todos os catalisadores foram caracterizados por DRX, FRX, DRS, XPS, MEV, medidas de área específica, TPR, TPSR, XANES e avaliados na oxidação parcial do metano por meio de testes catalíticos de longa duração. A peneira MCM-41 sintetizada apresentou elevado grau de ordenamento, estabilidade térmica e elevada área superficial específica. Os catalisadores suportados apresentaram a formação de fases do tipo óxidos, segundo análises de DRX, XPS e DRS.

Os ensaios de TPR-H₂ e TPSR-CH₄ indicaram que teores mais elevados de Ni conduzem a temperaturas de redução maiores, provavelmente devido a maior quantidade de espécies de Ni presentes. A introdução de Ce, entretanto, não provocou alterações nas temperaturas de redução das espécies presentes, indicando que não houve modificações eletrônicas significativas nas propriedades do Ni. As amostras de Pd, entretanto, apresentaram picos de redução em 46°C, atribuídos a redução de espécies de Pd, assim como a formação de hidretos de Pd; além disto, notou-se a presença de picos negativos, atribuídos a decomposição dos hidretos formados. O Pd atuou como promotor eletrônico favorecendo a redução das espécies de Ni e a formação de gás de síntese em temperaturas mais baixas do que a amostra Ni/MCM-41. Os ensaios de quimissorção de H₂ indicaram que a presença de Pd ou Ce em catalisadores Ni/MCM-41 favoreceram um aumento da área e dispersão metálicas e conseqüentemente, diminuição do tamanho de partícula. Os experimentos de TPSR-CH₄ com amostras pré oxidadas e reduzidas indicaram que sobre catalisadores de Ni a fase metálica é a ideal para promover a OPM, entretanto, sobre o catalisador bimetálico a coexistência entre fases metálica e oxida conduzem, em regime transiente, a OPM. Os experimentos de TPSR acompanhados por XANES indicaram que a presença de Pd ou Ce inibe a reoxidação das espécies de Ni durante a reação catalítica, favorecendo a presença *in situ* de Ni no estado metálico.

Os testes catalíticos indicaram que os catalisadores Ni/MCM-41 apresentaram elevadas conversões a CH₄ e seletividades a gás de síntese indicando serem catalisadores promissores a serem usados na OPM.

A adição de cério aumentou a estabilidade, durante o tempo do teste, do catalisador modificado em relação ao Ni/MCM-41, provavelmente devido a oxidação de espécies de carbono depositadas sobre a superfície catalítica. Entretanto, há indícios de que a interação Ni-Ce conduziu o mecanismo catalítico a ocorrência de reações paralelas a OPM, de forma mais intensa do que no Ni/MCM-41, diminuindo a seletividade a H₂.

O catalisador de Pd não foi ativo na reação, segundo testes catalíticos, mas de acordo com TPSR, este material conduziu a formação de gás de síntese em temperaturas mais baixas do que o Ni/MCM-41. Inferiu-se, então que as espécies catalíticas, durante o teste catalítico, podem ter sofrido reações *in situ*, formando outras, não tão ativas na OPM. O catalisador bimetálico apesar de favorecer a formação de gás de síntese em baixas temperaturas, apresentou maior tendência a ocorrência de reações paralelas, especialmente, reações de hidrogenação com provável formação de substâncias, não acompanhadas durante os testes.

Os valores de TOF indicam de que as interações Pd-Ni e Ni-CeO₂, nos catalisadores Pd-Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 conduziram a formação de espécies catalíticas menos ativas na OPM do que aquelas existentes no catalisador Ni/MCM-41.

ABSTRACT

The partial oxidation of methane was investigated over Ni/MCM-41 catalysts modified or promoted by Ce or Pd. The Ni loading contents on Ni/MCM-41 catalysts were 5%, 10% and 20%. The contents of Pd, Ni and Ce on Pd/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 and Ni/CeO₂-MCM-41 were 1%, 10% and 10% respectively. All catalysts were characterized by XRD, XRF, DRS, XPS, SEM, specific area measurements, TPR, TPSR, XANES and were also evaluated on partial oxidation of methane through long-duration catalytic tests. The MCM-41 sieve showed high degree of pore-ordering, thermal stability and high specific surface area. According to DRX, XPS and DRS analyses, oxide phases were formed on the supported catalysts.

TPR-H₂ and TPSR-CH₄ analyses showed that higher Ni loadings lead to higher reduction temperatures., probably due to the presence of a higher amount of Ni species. Perhaps, the introduction of Ce did not cause alterations in the species reduction temperature, what indicates that did not occur significant electronic changes in Ni properties. The Pd samples showed reduction peaks at 46°C, which are attributed to the reduction of Pd species and to the formation of Pd hydrates. Negative peaks on these analyses are attributed to the decomposition of Pd hydrates. Pd, acting as an electronic promoter, favoured the reduction of Ni species and the production of syngas at a temperature range lower than the Ni-MCM-41, which was not promoted by Pd. H₂ Chemisorption analyses indicated that the presence of Pd or Ce in Ni/MCM-41 catalysts, favours an increase of area and metallic dispersion and consequently, favours a decrease in the particle's size. TPSR-CH₄ experiments with pre-oxidized and reduced samples indicated that the ideal phase for Ni to promote POM is metallic. However, the coexistence of metallic and oxidized phases on bimetallic catalysts also contributes to POM. TPSR and XANES experiments showed that the presence of Pd or Ce inhibits the reoxidation of Ni species during the catalytic reaction, favouring the presence of metallic Ni *in situ*.

Catalytic tests on Ni/MCM-41 catalysts showed that conversions to CH₄ and selectivity to syngas were high. These characteristics show that Ni/MCM-41 catalysts are promising for POM.

The addition of Ce on Ni/MCM-41 has increased the stability of it during the catalytic test compared with the non-addicted Ce Ni/MCM-41 catalyst. Probably, it is due to the oxidation of the deposited species over the catalytic surface. Therefore, there are indicative that the Ni-Ce interaction has conducted instead of Ni/MCM-41, parallel reactions, decreasing the H₂ selectivity. TPSR-CH₄

According to catalytic tests, Pd catalyst was not active for POM, but, TPSR results showed that it has generated syngas at a temperature range lower than Ni/MCM-41. Based on these results, was inferred that the catalytic species, during the catalytic test, could have suffered reactions *in situ*, generating other species not as active as the formers. Even though the bimetallic catalyst favours the production of syngas at low temperatures, this catalyst favoured most the occurrences of parallel reactions, specially hydrogenation reactions that produce not determined substances during the tests.

The TOF values indicated that Pd-Ni and Ni-CeO₂ interactions on Pd-Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 led to the formation of less active catalytic species for OPM than the species formed on Ni/MCM-41.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xii
Lista de Esquemas	xiv
1. Introdução	1
1.1. Geração de gás de síntese a partir do gás natural	2
1.2. Objetivos	6
2. Estado da arte	7
2.1. Oxidação parcial do metano	8
2.1.1. Mecanismo	9
2.1.2. Considerações termodinâmicas e cinéticas	12
2.1.3. Catalisadores	21
2.1.3.1. Atividade metálica	23
2.1.3.2. Efeito da adição de promotores	28
2.1.3.3. Efeito do suporte	33
3. Experimental: Materiais e métodos	49
3.1. Preparação dos Catalisadores	50
3.1.1. Reagentes	50
3.1.2. Sínteses do suporte e catalisadores	50
3.2. Caracterizações	54
3.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
3.2.2. Difração de raios X (DRX)	54
3.2.3. Medida de área específica pelo método BET	55
3.2.4. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	55
3.2.5. Análise quantitativa da composição dos catalisadores por fluorescência de raios X (XRF)	55
3.2.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	55
3.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV/Vis (DRS UV/Vis)	56
3.2.8. Quimissorção de H ₂	56
3.2.9. Redução à temperatura programada (TPR-H ₂)	58
3.2.10. Reação superficial termoprogramada com metano (TPSR-CH ₄)	59
3.2.11. Reação Superficial a Temperatura Programada com alimentação de CH ₄ /O ₂ (TPSR)	60
3.2.12. Espectroscopia de absorção por raios X (XANES)	60
3.3. Avaliação catalítica	61
4. Resultados e discussão	63
4.1. Caracterizações da peneira molecular MCM-41	64
4.1.1. Espectroscopia na região do Infravermelho (I. V.) – Determinação dos grupos funcionais	64
4.1.2. Análise estrutural por difração de raios X (DRX)	66
4.1.3. Propriedades texturais	69
4.1.4. Propriedades morfológicas	71

4.2 Catalisadores suportados em MCM-41	72
4.2.1. Adsorção/ dessorção de N ₂	72
4.2.2. Difratomia de raios X	73
4.2.3. Determinação quantitativa dos metais: FRX e XPS	78
4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis	82
4.2.5. Quimissorção de H ₂	86
4.2.6. Redução Termoprogramada (TPR – H ₂)	87
4.2.7. Estudo de preliminares de mecanismo	92
4.2.8. Reação superficial termoprogramada CH ₄ /O ₂ (TPSR-CH ₄ /O ₂)	97
4.2.9. Espectroscopia de absorção por raios X (XANES)	102
4.3. Testes catalíticos	108
5. Conclusões	115
Referências	118
Anexos	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática da temperatura encontrada no leito catalítico na oxidação parcial do metano, baseado na literatura ^[11] .	8
Figura 2	Adsorção do metano sobre a superfície de um catalisador óxido. M^{n+}_{LC} e O^{2-}_{LC} : sítios do cátion metálico e ânion oxigênio em baixa coordenação os quais atuam como ácido e base de Lewis, respectivamente ^[16] .	9
Figura 3	Efeito da temperatura na quantidade de carbono depositado por CH_4 puro e CO puro. Quantidade de catalisador = 50 mg, fluxo = 8ml. min^{-1} , por 10min. Adapt. Claridge e col., 1993 ^[21] .	14
Figura 4	Composição de equilíbrio do gás de saída na oxidação parcial do metano, 1 bar, 2:1 $CH_4:O_2$ (como ar). Adapt. Tsang e col., 1995 ^[11] .	16
Figura 5	Efeito da temperatura de reação nas concentrações dos produtos sobre catalisadores Ir-Ni/ La_2O_3 . Condições reacionais: $CH_4: O_2 = 5:1$, fluxo = 30ml/min, catalisador: 60mg, $SV = 30000h^{-1}ml/g_{cat}$, teores: Ir = 0,25%, Ni = 0,50%. Adapt. Nakagawa e col., 1999 ^[22] .	16
Figura 6	Resultados de equilíbrio termodinâmico: rendimento dos produtos no equilíbrio normalizado como função da razão inicial O_2/CH_4 em várias temperaturas (na mistura CH_4/ar a 1 atm). Adapt. Zhu e col., 2001 ^[1] .	18
Figura 7	Efeito da pressão total no rendimento de H_2 , como função da temperatura, em razão inicial $O_2/CH_4 = 0,5$. Adapt. Zhu e col., 2001 ^[1] .	19
Figura 8	Comparação dos resultados de equilíbrio termodinâmico (linha) com dados experimentais (símbolos) da literatura na OPCM: seletividade a H_2 como função da temperatura a 1 atm. (+) $O_2/CH_4/Inerte = 1/2/0$; (\square) $O_2/CH_4/Inerte = 21/42/79$; (Δ) $O_2/CH_4/Inerte = 2/4/11$; (o) $O_2/CH_4/Inerte = 1/2/NA$; (*) $O_2/CH_4/Inerte = 5/10/85$; (X) $O_2/CH_4/Inerte = 1/2/13$; (--) $O_2/CH_4 = 1/2$ sem diluição de inerte; (–) $O_2/CH_4/N_2 = 1/2/17$. Adapt. Zhu e col., 2001 ^[1] .	20
Figura 9	Conversão de CH_4 durante 24 h na oxidação parcial do metano. $T_{reação} = 1073K$ e $WHSV = 260 h^{-1}$. Imp = impregnação; PP = precipitação. Adapt. Silva e col., 2005 ^[3] .	22

Figura 10	Oxidação parcial do metano a gás de síntese sobre C12A7 a 800°C como função da velocidade espacial. Adapt. Yang e col., 2004 ^[31] .	24
Figura 11	Mecanismo de formação de H ₂ e CO da reação do CH ₄ com CeO ₂ . Adapt. Otsuka e col., 1998 ^[42] .	32 v
Figura 12	Seletividade a CO em função da temperatura sobre catalisadores de níquel suportados, usando uma mistura metano /oxigênio 4:1. Adapt. Diskin e col, 1998 ^[47] .	37
Figura 13	Micrografia de TEM da MCM-41 ^[58] .	39
Figura 14	Micrografia TEM da MCM-41, mostrando os mesoporos uniformes suavemente curvados na matriz da sílica ^[58] .	40
Figura 15	Esquema de síntese do material MCM-41. Adapt. Araújo e col, 2000 ^[53] .	41
Figura 16	Mecanismo Liquid-crystal templating (LCT) proposto por Beck e col, 1992 ^[60] mostrando dois caminhos possíveis para a formação da MCM-41: (1) iniciado por cristal-líquido e (2) iniciado por silicato. Adapt. Ciesla e col. 1999 ^[52] .	42
Figura 17	Mecanismo de síntese proposto para materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Adapt. Sayari, 1996 ^[68]	43
Figura 18	Formação dos materiais mesoporosos baseados no mecanismo cooperativo entre espécies inorgânicas e surfactantes. Adapt. Hou e col, 1994 ^[62] e Corma, 1997 ^[69] .	45
Figura 19	Formação de materiais mesoporosos. (I) derivados da Kanemita; (II) e (III) derivados da sílica amorfa. Ao lado perfis de difração de raios X correspondente a cada estrutura. Adapt. Chen e col., 1995 ^[79] .	47
Figura 20	Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra MCM-41, não calcinada.	69
Figura 21	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MCM-41, calcinadas e não calcinadas.	70

Figura 22	Difratograma de raios-X do suporte MCM-41.	71
Figura 23	Representação esquemática da estrutura da MCM-41 ^[99] .	72
Figura 24	Difratogramas de raios X do suporte MCM-41 em várias temperaturas.	73
Figura 25	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ sobre a peneira MCM-41.	74
Figura 26	Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41. Ampliação 700 X.	76
Figura 27	Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41. Ampliação 2400 X.	77
Figura 28	Perfis de DRX, em baixos ângulos, dos catalisadores: Ni/MCM-41, Ni/CeO ₂ -MCM-41, Pd-Ni/MCM-41, Pd/MCM-41.	79
Figura 29	Perfis de DRX, em altos ângulos, dos catalisadores Ni/MCM-41.	80
Figura 30	Perfis de DRX, em altos ângulos, dos catalisadores: (a) Pd-Ni/MCM-41; (b) Pd/MCM-41; (c) Ni/MCM-41. Legenda: (•) NiO; (*) PdO.	80
Figura 31	Perfis de DRX, em altos ângulos, dos catalisadores: (a) Ni/MCM-41; (b) Ni/CeO ₂ -MCM-41. Legenda: (◊) CeO ₂ ; (•) NiO.	81
Figura 32	Perfis de UV-DRS dos catalisadores Ni/MCM-41: (◇) Ni ²⁺ coordenado tetraedricamente na rede do NiO; (◆) Ni ²⁺ coordenado octaedricamente na rede do NiO; (◼) Interação Ni—MCM-41.	89
Figura 33	Perfis de UV-DRS das amostras Ni/MCM-41, CeO ₂ -MCM-41 e Ni/CeO ₂ -MCM-41.	89
Figura 34	Perfis de UV-DRS das amostras Ni/MCM-41, Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41.	91
Figura 35	Perfis de TPR – H ₂ das amostras Ni/MCM-41 em diferentes teores.	93
Figura 36	Perfis de TPR – H ₂ das amostras Pd/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 em regiões de baixas temperaturas.	94

Figura 37	Perfis de TPR – H ₂ dos catalisadores Pd-Ni/MCM-41 e Ni/MCM-41, em regiões de temperaturas elevadas.	95
Figura 38	Perfis de TPR – H ₂ das amostras CeO ₂ -MCM-41, Ni/MCM-41 e Ni/CeO ₂ -MCM-41.	97
Figura 39	Perfis dos fragmentos de massa m/z = 2, 15, 28 e 44, correspondentes ao H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ ao longo dos experimentos de TPSR-CH ₄ , amostras pré-oxidadas, sobre os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/CeO ₂ -MCM-41. Alimentação: CH ₄ /He = 30ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = 10°. min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 1100°C.	99
Figura 40	Perfis dos fragmentos de massa m/z = 2, 15, 28 e 44, correspondentes ao H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ ao longo dos experimentos de TPSR-CH ₄ , amostras pré-oxidadas, sobre os catalisadores Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41. Alimentação: CH ₄ /He = 30ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = 10°. min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 1100°C.	100
Figura 41	Perfis dos fragmentos de massa m/z = 2, 15, 28 e 44, correspondentes ao H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ ao longo dos experimentos de TPSR-CH ₄ , amostras pré-reduzidas, sobre os catalisadores Ni/MCM-41. Alimentação: CH ₄ /He = 30ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = 10°. min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 1100°C.	103
Figura 42	Perfis dos fragmentos de massa m/z = 2, 15, 28 e 44, correspondentes ao H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ ao longo dos experimentos de TPSR-CH ₄ , amostras pré-reduzidas, sobre os catalisadores Pd-Ni/MCM-41. Alimentação: CH ₄ /He = 30ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = 10°. min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 1100°C.	104
Figura 43	Perfis dos fragmentos de massa m/z = 15, 18, 28, 32 e 44, correspondentes a CH ₄ , H ₂ O, CO, O ₂ e CO ₂ ao longo dos experimentos de TPSR na reação de oxidação parcial não catalítica do metano. Alimentação: CH ₄ /ar = 15/35 ml. min ⁻¹ , fluxo total: 50ml. min ⁻¹ ; taxa de aquecimento = 10°. min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 1000°C.	105
Figura 44	Perfis dos fragmentos de massa m/z = 15, 18, 28, 32 e 44, correspondentes a CH ₄ , H ₂ O, CO, O ₂ e CO ₂ ao longo dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/CeO ₂ -MCM-41 na OPM. Alimentação: CH ₄ /ar = 15/35 ml. min ⁻¹ , fluxo total: 50ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 200mg, taxa de aquecimento = 10°. min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 1000°C.	108

Figura 45	Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 15, 18, 28, 32$ e 44 , correspondentes ao CH_4 , H_2O , CO , O_2 e CO_2 ao longo dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41 na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{ar} = 15/35 \text{ ml. min}^{-1}$, fluxo total: 50 ml. min^{-1} ; massa de catalisador: 200 mg , taxa de aquecimento = $10^\circ \text{. min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 1000°C .	109
Figura 46	Espectros de absorção da borda K do Ni dos compostos de referência.	111
Figura 47	Espectros de TPR-XANES na borda K do níquel dos catalisadores Ni/MCM-41.	112
Figura 48	Espectros de TPR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/CeO ₂ -MCM-41	112
Figura 49	Espectros de TPR-XANES na borda K do níquel do catalisador Pd-Ni/MCM-41.	113
Figura 50	Espectros de TPSR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/MCM-41 durante o TPSR.	114
Figura 51	Espectros de TPSR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/CeO ₂ -MCM-41 durante o TPSR.	115
Figura 52	Espectros de TPSR-XANES na borda K do níquel do catalisador Pd-Ni/MCM-41 durante o TPSR.	115
Figura 53	Perfis de Conversão de CH_4 <i>versus</i> Tempo (h) sobre catalisadores Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20%, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, fluxo total: 100 ml. min^{-1} ; massa de catalisador: 10 mg , temperatura reacional 800°C .	116
Figura 54	Perfis de Seletividades a H_2 e CO , respectivamente, <i>versus</i> Tempo (h) sobre catalisadores Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20%, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, fluxo total: 100 ml. min^{-1} ; massa de catalisador: 10 mg , temperatura reacional 800°C .	117
Figura 55	Perfis de Seletividades a CO_2 <i>versus</i> Tempo (h) sobre catalisadores Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20%, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, fluxo total: 100 ml. min^{-1} ; massa de catalisador: 10 mg , temperatura reacional 800°C .	118

Figura 56	Perfis de Conversão de CH ₄ e Seletividades a H ₂ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄ <i>versus</i> Tempo (h) sobre os catalisadores Ni/MCM-41 10% e Ni/CeO ₂ -MCM-41, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH ₄ /O ₂ = 2, fluxo total: 100ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.	119
Figura 57	Perfis de Conversão de CH ₄ e Seletividades a H ₂ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄ <i>versus</i> Tempo (h) sobre catalisador Pd/MCM-41, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH ₄ /O ₂ = 2, fluxo total: 100ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.	120
Figura 58	Perfis de Conversão de CH ₄ e Seletividades a H ₂ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄ <i>versus</i> Tempo (h) sobre os catalisadores Ni/MCM-41 10% e Pd-Ni/MCM-41, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH ₄ /O ₂ = 2, fluxo total: 100ml. min ⁻¹ ; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.	122
Figura A1	Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/MCM-41 5% na região do pico principal de difração da fase NiO 2θ = 43,3°, característico do plano (200).	144
Figura A2	Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/MCM-41 10% na região do pico principal de difração da fase NiO 2θ = 43,3°, característico do plano (200).	144
Figura A3	Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/MCM-41 20% na região do pico principal de difração da fase NiO 2θ = 43,3°, característico do plano (200).	145
Figura A4	Decomposição de picos do difratograma do catalisador Pd-Ni/MCM-41 na região do pico principal de difração da fase NiO 2θ = 43,3°, característico do plano (200).	145
Figura A5	Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/CeO ₂ -MCM-41 na região do pico principal de difração da fase NiO 2θ = 43,3°, característico do plano (200).	146
Figura A6	Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ni2p referente à amostra Ni/MCM-41.	146

Figura A7	Decomposição de picos do espectro de XPS na região Pd3d referente à amostra Pd/MCM-41.	147
Figura A8	Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ni2p referente à amostra Pd-Ni/MCM-41.	148
Figura A9	Decomposição de picos do espectro de XPS na região Pd3d referente à amostra Pd-Ni/MCM-41.	148
Figura A10	Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ni2p referente à amostra Ni/CeO ₂ -MCM-41.	148
Figura A11	Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ce3d referente à amostra Ni/CeO ₂ -MCM-41.	149
Figura A12	Decomposição da curva de TPR da amostra Ni/MCM-41.	149
Figura A13	Decomposição da curva de TPR da amostra Pd-Ni/MCM-41, em temperaturas superiores a 250°C.	150
Figura A14	Decomposição da curva de TPR da amostra Ni/CeO ₂ -MCM-41.	150
Figura A15	Decomposição da curva de TPR da amostra CeO ₂ -MCM-41.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Cálculos termodinâmicos das reações de deposição de carbono envolvidas na oxidação parcial do metano (Equações 28-30). Adapt. Zhang, e col., 2002 ^[19] .	13
Tabela 2	Cálculos termodinâmicos de reações envolvidas na oxidação parcial do metano (Equações 20-22). Adapt. Zhang, e col., 2002 ^[19] .	15
Tabela 3	Atividade de vários catalisadores suportados em TiO ₂ na oxidação parcial do metano a 600°C. Adapt. Nakagawa e col. 1998 ^[32] .	26
Tabela 4	Conversão de CH ₄ , seletividades a H ₂ e CO, depósitos de carbono sobre os catalisadores Ni/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ (x = 0,0; 0,25; 1,0), na oxidação parcial do metano. Adapt. Pengpanich e col., 2004 ^[7] .	34
Tabela 5	Atividade dos catalisadores suportados de Rh (1%) na oxidação parcial do metano a 750°C ^a . Adapt. Ruckenstein e col, 1999 ^[46] .	35
Tabela 6	Aplicações da MCM-41.	49
Tabela 7	Área específica, volume e diâmetro de poros do suporte MCM-41 e amostras sintetizados.	78
Tabela 8	Tamanho de cristalito estimado pela Equação de Debye-Scherer correspondente a fase NiO presentes nos catalisadores.	83
Tabela 9	Resultados de FRX e XPS dos catalisadores em estudo.	84
Tabela 10	Energias de ligação das regiões Ni2p _{3/2} , Pd3d _{5/2} , Pd3d _{3/2} , Ce3d _{3/2} e Ce3d _{5/2} , correspondentes aos catalisadores Ni/MCM-41, Pd/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 e Ni/CeO ₂ -MCM-41.	85
Tabela 11	Energias de ligação de Ce e concentrações relativas das espécies.	86
Tabela 12	Energias de ligação de Pd e concentrações relativas das espécies.	87
Tabela 13	Valores calculados referentes a tamanho de partícula (dp), área e dispersão metálicas.	92

Tabela 14	Razões H ₂ /CO obtidas dos resultados dos testes catalíticos.	117
Tabela 15	Conversão do metano (%), mols de CH ₄ reagidos. g _{Metal} ⁻¹ . s ⁻¹ , frequência de reação (TOF) relativos aos catalisadores suportados em MCM-41 aplicados a oxidação parcial do metano.	123

LISTA DE ESQUEMAS

		xiii
Esquema 1	Fluxograma de preparação do suporte MCM-41.	53
Esquema 2	Fluxograma de preparação dos catalisadores modificados com cério.	54
Esquema 3	Fluxograma de preparação dos catalisadores Ni/MCM-41 e Pd/MCM-41.	55
Esquema 4	Fluxograma de preparação do catalisador Pd-Ni/MCM-41.	56

1.INTRODUÇÃO

1.1 Geração de gás de síntese a partir do gás natural

Os combustíveis fósseis, fontes não renováveis de energia, são os principais constituintes da matriz energética mundial, entretanto, em seu processamento e queima há liberação de gases estufa como CO_2 , SO_x , NO_x . Assim, tem-se como desafio, a substituição destes combustíveis por fontes alternativas de energia com o objetivo de reduzir a liberação de gases tóxicos ao ambiente, além de diminuir a dependência de muitos países do petróleo ^[1].

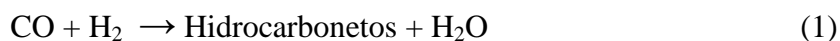
Uma alternativa que tem atraído atenção de todo mundo é o uso do gás natural que apesar de ser um combustível fóssil, é considerado uma fonte de energia limpa, pois há menor liberação de gases tóxicos, associada a sua utilização em relação aos combustíveis convencionais ^[2].

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos composto principalmente por metano (em torno de 90%), com proporções variadas de etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e também CO_2 , N_2 , H_2S , H_2O , ácido clorídrico, metanol e outras impurezas ^[1]. Novos depósitos de gás natural têm sido continuamente descobertos ao redor do globo. Além disso, novas fontes de gás natural como hidratos naturais e emissões de biomassa têm sido avaliados ^[1].

A maioria das reservas conhecidas de gás natural estão localizadas em áreas remotas ^[3]. O desenvolvimento de processos que convertam o gás natural em produtos químicos de alto valor agregado é objeto de pesquisas em todo mundo há algumas décadas.

A conversão direta do metano envolve o acoplamento oxidativo desta molécula a etileno e a oxidação do metano a metanol e formaldeído ^[2]. Por sua vez, a conversão indireta envolve a reforma do gás natural em gás de síntese (*syngas*) – uma mistura de

CO e H₂, em diversas proporções – como a primeira etapa, e o seu uso para produzir uma série de produtos químicos importantes como hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (Equação 1) ou gasolina (Equação 2), via síntese do metanol seguido do processo “methanol – to – gasoline (MTG)” [2], [3], [4].



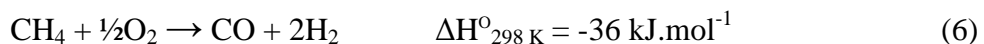
Na conversão direta, os produtos, mais ativos do que os reagentes de partida, reagem facilmente, e então são oxidados a CO₂ e H₂O, apresentando baixa seletividade aos produtos. Assim, até o momento, a conversão direta não encontra emprego significativo na indústria. Atualmente, a principal rota de conversão do gás natural na indústria química é principalmente via conversão indireta, sendo a transformação do gás natural a *syngas*, a primeira etapa [2]. A produção de gás de síntese é responsável por aproximadamente 60% do custo total do processo de conversão [5].

A tecnologia tradicional para produção de gás de síntese é a reforma a vapor do metano (Equação 3). Embora este processo esteja cada vez mais aperfeiçoado, seja por melhoramentos nos catalisadores, condições operacionais e transferência de calor para alcançar melhores desempenhos [1], uma inevitável desvantagem desta reação é sua elevada endotermicidade, o que desfavorece o balanço energético. Além disso, a razão dos produtos H₂/CO = 3 na reforma a vapor é elevada para muitos tratamentos que exigem razões baixas, como é o caso da síntese de Fischer-Tropsch (H₂/CO = 2) diminuindo a extensão de aplicação desta reação na produção de *syngas* [1].



Assim, inúmeros estudos têm sido conduzidos no sentido desenvolver rotas alternativas para produção de gás de síntese que atendam às diversas razões H₂/CO demandadas pelos processos industriais. Dentre estas, se destacam as reformas a seco e

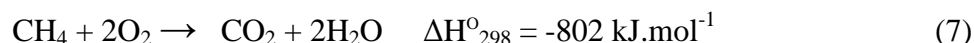
autotérmica do metano (Equações 4 e 5), além da oxidação parcial do metano (Equação 6).



A reforma do metano com CO_2 (Equação 4), é uma alternativa promissora para produção de gás de síntese, e recentemente, tem recebido considerável atenção por gerar H_2/CO numa proporção igual a 1, adequada nas sínteses de Fischer Tropsch. Além disto, esta reação tem como vantagem a reutilização de CO_2 , sendo interessante do ponto de vista ambiental, e também por ser um possível meio de estocagem/transmissão de energia ^[1]. Os maiores problemas encontrados pela reforma com CO_2 , entretanto, é a deposição de coque, além de ser uma reação altamente endotérmica, o que desfavorece o balanço energético, elevando os custos associados a sua utilização ^[1].

Como citado anteriormente, a reforma a vapor do metano é um processo altamente endotérmico e como é conduzido em larga escala, é responsável por consumir a maior parte da energia na indústria química, o que resulta em significativas emissões de gases combustíveis. O maior problema da reforma a vapor é que somente metade do calor gerado nas reações de combustão é transferido à reação (Equação 7). Em uma indústria, a perda de calor pode ser integrada na rede energética, minimizando então todas as perdas de energia. Isto não é possível para processos descentralizados e limita a eficiência da reforma a vapor assim como suas aplicações. Este problema pode ser evitado se a combustão for diretamente acoplada com a reação de reforma a vapor dentro do reformador tubular, o qual é a base da reforma autotérmica do metano (Equação 5). Neste processo, oxigênio é adicionado a alimentação do reator, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$,

para unir a reforma a vapor, endotérmica, com a combustão do metano (Equação 7), fortemente exotérmica ^[6].



Isto resulta em um processo energeticamente eficiente e requer completa remodelagem no reator. Assim, sua utilização requer custos bastante elevados, além de ser difícil a adaptação de processos de pequena escala para esta tecnologia.

Diante desse contexto, a oxidação parcial do metano (Equação 6), surge como uma alternativa promissora para produção de gás de síntese, por se tratar de uma reação levemente exotérmica, além de produzir H₂/CO numa razão adequada para a síntese de Fischer-Tropsch e metanol ^{[7], [8]}. Além disso, alguns pesquisadores ^{[1], [4]} têm apresentado análises econômicas da reforma a vapor do metano e oxidação parcial catalítica para produção de *syngas* e, subseqüentemente, metanol. Tais pesquisas indicam que a energia requerida é 10-15% menor e o capital investido pode ser reduzido em 25-30% na oxidação parcial do metano, sendo considerada como processo cujo custo total estimado é menos elevado. Assim, estudos e aplicações na oxidação parcial do metano têm atraído atenção tanto da academia quanto da indústria ^[8].

Catalisadores contendo metais nobres são considerados extremamente ativos na oxidação parcial do metano, entretanto, tais metais apresentam um elevado custo associado a sua utilização. Uma importante alternativa descrita na literatura é o desenvolvimento de catalisadores que utilizam metais não nobres, como o Fe, Co e especialmente o Ni. Tais sistemas apresentam atividades comparáveis com aqueles que contem metais nobres, entretanto apresentam elevadas deposições de carbono sobre a superfície catalítica.

Diante deste contexto, algumas alternativas tem sido amplamente testadas na literatura com o objetivo de minimizar o teor de coque depositado na superfície

catalítica. Dentre tais, destacam-se a utilização de materiais com elevada estocagem de oxigênio, como CeO₂, como também o uso de catalisadores bimetálicos. Associado a isto, suportes ordenadamente estruturados, do tipo MCM-41, que apresentem elevada área superficial específica podem favorecer uma maior dispersão das espécies metálicas, contribuindo para a diminuição da deposição de coque.

1.2. Objetivos

Objetivo Geral

Com base no exposto anteriormente, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos na oxidação parcial do metano para produção de gás de síntese (CO + H₂).

Objetivos Específicos:

✓ Sintetizar catalisadores suportados em MCM-41, utilizando-se como componentes ativos níquel e/ou paládio, visando avaliar a influência do metal e do uso da MCM-41 como suporte na oxidação parcial do metano.

✓ Desenvolver catalisadores de níquel promovidos com cério e suportados em MCM-41 aplicados à oxidação parcial do metano, visando ilustrar o efeito deste componente sobre desempenho catalítico destes sistemas.

3. ESTADO DA ARTE

3.1. Oxidação parcial do metano

Na oxidação parcial não-catalítica do metano, temperaturas em torno de 1200°C são requeridas para alcançar elevadas conversões de metano ^[4]. Diferentemente deste processo em fase homogênea, a oxidação parcial catalítica do metano (OPCM) favorece a produção de gás de síntese em temperaturas mais baixas com a utilização de catalisadores ativos ^[5].

Há na literatura discussões acerca das etapas em que oxidação parcial do metano ocorre. Alguns autores ^[9] sugerem que a produção de gás de síntese, via OPCM, ocorre em uma única etapa, chamada rota direta (Equação 6); Hickman e Schmidt ^[10] propuseram que CO e H₂ são os produtos primários da oxidação parcial do metano sobre catalisadores monolíticos recobertos por metais sob condições adiabáticas em curto tempo de residência ^[11].

Outros autores, no entanto, propõem a ocorrência da oxidação parcial do metano em várias etapas, chamada via indireta ^[9]. Este mecanismo foi primeiramente proposto por Prettre, Eichner e Perrin ^[12], após observar que a temperatura do início do leito catalítico era muito maior do que a temperatura do forno, isto foi seguido por uma queda de temperatura na parte posterior do leito catalítico (Figura 1). Este perfil de temperatura sugere, inicialmente, a ocorrência de reações exotérmicas, seguida de reações endotérmicas ^[11].

Segundo esta proposta, desde que haja oxigênio disponível no meio reacional, a oxidação completa do metano (Equação 7), que é altamente exotérmica e, portanto, favorecida a baixas temperaturas, compete com a produção de *syngas*. Assim, em uma primeira etapa haveria a combustão do metano gerando CO₂ e H₂O. Estes produtos, em etapas posteriores, se combinariam com o metano, ainda sem reagir, via reações de reforma com CO₂ (Equação 4) e/ou a vapor (Equação 3) produzindo CO e H₂ ^{[5], [9], [13]}.

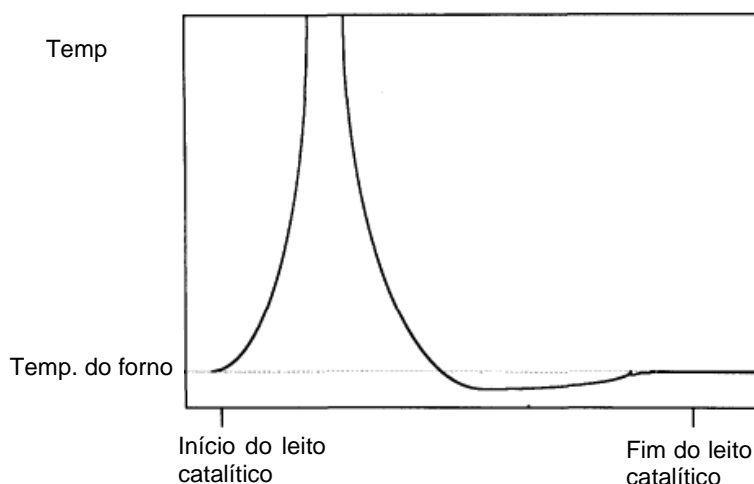


Figura 1. Representação esquemática da temperatura encontrada no leito catalítico na oxidação parcial do metano, baseado na literatura^[11].

2.1.1. Mecanismo

Segundo alguns autores^[14], a Equação 6 exibe uma maneira simplificada de descrever a oxidação parcial do metano. De acordo com a literatura, este processo, envolve inúmeras reações em fase gasosa^[14]. Entretanto, existem debates entre pesquisadores acerca da elucidação dos mecanismos envolvidos nestas reações. Alguns propõem que tais mecanismos são dependentes da natureza dos sítios ativos e das condições reacionais^[15]. Assim, a utilização de diferentes formulações de catalisadores e parâmetros reacionais pode alterar de maneira significativa o mecanismo envolvido na reação e, por sua vez, a seletividade aos produtos.

De acordo com Aghalayam e colaboradores^[14] as reações na oxidação do metano podem ser divididas nas seguintes etapas:

- (1) Adsorção e dessorção dos reagentes, CH_4 e O_2 , dos produtos principais, CO , CO_2 , H_2 , H_2O , de espécies intermediárias incluindo H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_3 , CH_2 , CH , C ;
- (2) Abstração pirolítica de hidrogênio para formar espécies CH_x , em sítios metálicos;
- (3) Abstração de hidrogênio em presença de espécies de oxigênio para formar espécies CH_x ;

- (4) Reações do oxigênio e hidrogênio para formar OH, HO₂, H₂O, e H₂O₂, e suas interconversões;
- (5) Reações de formação de CO e CO₂, de várias espécies de carbono e oxigênio na superfície;
- (6) Formação e interconversão de espécies oxigenadas e C₂;
- (7) Reações entre espécies oxigenadas e C₂ para formar os produtos CO e CO₂.

Segundo pesquisadores ^[15], a ativação da ligação C-H é a etapa determinante na oxidação do metano. Uma vez quebrada a primeira ligação C-H, as reações seqüenciais para formação dos produtos são rápidas. Assim, inúmeras pesquisas têm-se dedicado a entender como tais ligações são ativadas, como também a influência de parâmetros catalíticos e de processos na taxa e eficiência da oxidação catalítica ^[15].

Alguns pesquisadores ^[16] sugerem que elevadas seletividades a hidrogênio e monóxido de carbono na OPCM são favorecidas sobre catalisadores em que os sítios ativos estejam na fase metálica. De acordo com tais autores, sobre sítios óxidos, os quais podem atuar como ácido (cátion metálico) e como base (ânion O²⁻) há a formação de radicais metil e prótons pela quebra heterolítica das ligações C-H do metano (Figura 2). Estas espécies assim formadas podem interagir com os sítios óxidos presentes na superfície do catalisador.

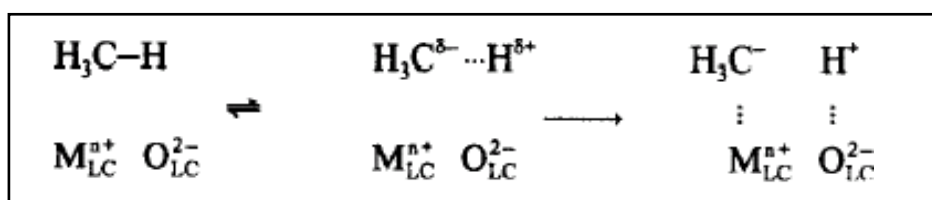


Figura 2. Adsorção do metano sobre a superfície de um catalisador óxido. Mⁿ⁺_{LC} e O²⁻_{LC}: sítios do cátion metálico e ânion oxigênio em baixa coordenação os quais atuam como ácido e base de Lewis, respectivamente ^[16].

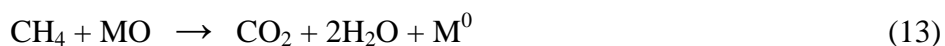
Desta forma, a condensação dos grupos OH gerados na superfície catalítica originaria H₂O; além disso, CO₂ também é formado no meio devido a oxidação total do metano promovida pelo íon O²⁻. Diante disso, os autores propõem que óxidos metálicos favorecem a oxidação total e não parcial do metano, originando CO₂ e H₂O. Assim, a fase metálica seria a ideal para promover seletivamente a oxidação parcial do metano.

Burch e Hayes ^[16] sugerem que sobre sítios metálicos, na ausência de qualquer outra espécie adsorvida, a única opção para ativação da ligação C-H é a sua quebra homolítica nos fragmentos H e CH₃; segundo essa proposta, este processo ocorre até quebra de todas as ligações C-H, originando C e H adsorvidos. Entretanto, a mistura reacional contém oxigênio, e é conhecido que a sua adsorção é cineticamente mais favorecida do que a adsorção do CH₄ ^[16]. Assim, sugere-se que na superfície do catalisador, em atmosfera oxidante, pode-se ter a coexistência de sítios metálicos e espécies de oxigênio, que podem estar adsorvidas (M^{δ+}---O^{δ-}), como também sob a forma de óxido (M²⁺---O²⁻) ^{[16], [17]}. As espécies M^{δ+}---O^{δ-} favorecem a formação de CO (Equação 9), enquanto os óxidos metálicos, como descrito anteriormente, contribuem para formação de CO₂ (Equação 10), diminuindo a seletividade a gás de síntese ^{[16], [18]}.



Várias propostas mecanísticas têm sido sugeridas para a oxidação parcial catalítica do metano. Em sua grande maioria, os autores inferem sobre a coexistência de sítios óxidos e metálicos nas superfícies catalíticas durante a OPCM os quais favorecem elevadas seletividades a H₂ e CO. Uma dessas propostas sugeridas por Jin e colaboradores ^[18] é descrita a seguir:





M---C: espécies de carbono ativas na superfície



$\text{M}^{\delta+}\text{---O}^{\delta-}$ (espécies de oxigênio adsorvidas na superfície)

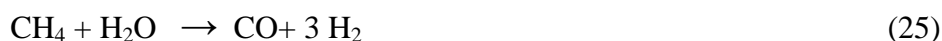
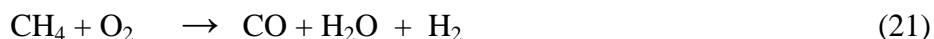


Inicialmente, numa primeira etapa, M^0 pode ser oxidado a MO (Equação 11). Sobre MO, a oxidação total do CH_4 ocorre com certa extensão (Equação 12), originando CO_2 e H_2O . Juntamente com a oxidação completa do metano, ocorre a redução transiente do MO a M^0 pelo CH_4 , o qual leva também a formação de CO_2 e H_2O (Equação 13).

A ativação dissociativa do metano forma na superfície átomos de H, que por recombinação originam H_2 (Equação 15), além de espécies M---C. Tais espécies podem reagir com aquelas derivadas da ativação do O_2 (Equação 16), formando CO (Equação 17) como produto primário^[18]. Vale a pena ressaltar que, como escrito nas Equações 9 e 10, as espécies M---C podem ser oxidadas tanto pelo óxido metálico como pelas espécies $\text{M}^{\delta+}\text{---O}^{\delta-}$ o que contribui para diminuição da seletividade a CO e H_2 na OPCM.

2.1.2. Considerações termodinâmicas e cinéticas

Como descrito anteriormente, a reação entre metano e oxigênio tem como principais produtos CO, CO₂, H₂O e H₂. Algumas reações, segundo a literatura, que ocorrem em paralelo à oxidação parcial do metano (Equação 20) são descritas abaixo [11], [19].



Além destas reações, devido à natureza do mecanismo envolvido na OPCM, um dos seus inconvenientes é a deposição de carbono na superfície do catalisador ao longo da reação, que contribui para sua desativação com o tempo.

De acordo com Nakagawa e colaboradores^[20], a decomposição direta do metano (Equação 28) é uma das causas da formação de carbono sobre a superfície metálica do catalisador e gera além de carbono adsorvido, hidrogênio.



Segundo alguns autores^{[4], [11], [19]} além da decomposição do metano, a formação de carbono, na oxidação parcial do metano, pode se dar via reação de Boudouard (Equação 29), como também via reação entre os produtos (Equação 30).





Zhang e colaboradores ^[19] calcularam os parâmetros termodinâmicos das Equações 28-30 (Tabela 2), envolvidas na formação de depósitos de carbono sobre a superfície catalítica na oxidação parcial do metano. Os dados, segundo descritos por tais autores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Cálculos termodinâmicos das reações de deposição de carbono envolvidas na oxidação parcial do metano (Equações 28-30). Adapt. Zhang, e col., 2002 ^[19].

Equação (n°)	Parâmetro (kJ.mol ⁻¹)	Temperatura (K)					
		298,15	873,15	973,15	1073,15	1173,15	1273,15
28	ΔH	74,850	87,881	89,105	90,106	90,926	91,606
	ΔG	50,790	-5,574	-16,347	-27,234	-38,207	-49,243
29	ΔH	-131,300	-135,794	-135,958	-135,967	-135,823	-135,529
	ΔG	-91,328	-10,375	3,999	18,383	32,761	47,120
30	ΔH	-172,470	-172,224	-171,321	-170,258	-169,066	-167,772
	ΔG	-119,850	-16,974	0,758	18,389	35,915	53,334

Segundo a Tabela 1, as Equações 29 e 30 relativas às reações de deposição de carbono são termodinamicamente favoráveis a baixas temperaturas. Entretanto, tais dados indicam que a decomposição direta do metano (Equação 28) ocorre em grande parte do intervalo de temperatura analisado, sendo mais favorecida em temperaturas elevadas.

Em concordância com estes dados, Claridge e colaboradores ^[21] investigaram as taxas de deposição de carbono, utilizando CH₄ puro, via decomposição de metano e CO puro, via reação de Boudouard, sobre catalisadores de níquel em várias temperaturas (Figura 3). Segundo os autores, ambas as reações são catalisadas, mas a extensão da reação é dependente da temperatura de operação. Na oxidação parcial catalítica do metano em temperatura de 1050K, a quantidade de carbono proveniente do CO puro via reação de Boudouard é muito menor quando comparado com a quantidade formada via decomposição do metano (20 vezes menor) e da reação entre metano e oxigênio (5

vezes menor). Isto indica que a decomposição catalítica do metano é a principal fonte de formação de carbono.

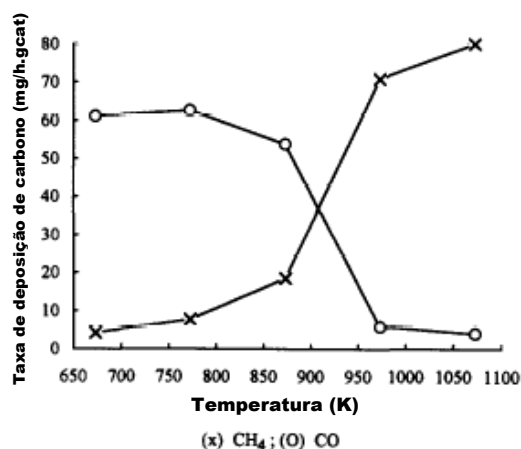


Figura 3. Efeito da temperatura na quantidade de carbono depositado por CH₄ puro e CO puro. Quantidade de catalisador = 50 mg, fluxo = 8ml.min⁻¹, por 10min. Adapt. Claridge e col., 1993 ^[21].

Assim, a deposição de carbono, que é termodinamicamente favorável, deve ser considerada nos cálculos termodinâmicos e na escolha das condições reacionais ^[11].

Zhang e colaboradores ^[19] desenvolveram cálculos termodinâmicos relativos as Equações 20-22, envolvidas na oxidação parcial do metano, considerando-se as reações de formação de espécies de carbono. Os resultados destes autores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Cálculos termodinâmicos de reações envolvidas na oxidação parcial do metano (Equações 20-22). Adapt. Zhang e col., 2002 ^[19].

Equação (n°)	Parâmetro (kJ.mol ⁻¹)	Temperatura (K)					
		298,15	873,15	973,15	1073,15	1173,15	1273,15
20	- ΔH	35,675	19,535	17,363	15,169	12,872	10,392
	- ΔG	86,474	196,072	216,411	236,973	257,744	278,718
21	- ΔH	277,501	261,697	258,739	255,361	251,444	246,871
	- ΔG	315,070	399,124	415,023	431,247	447,809	464,731
22	- ΔH	802,317	784,555	778,964	772,151	763,990	754,196
	- ΔG	800,781	807,783	810,740	814,332	818,621	823,673

De acordo com estes dados, à medida que a temperatura aumenta as três reações em questão tornam-se mais favorecidas pela termodinâmica. Entretanto considerando-se o intervalo de temperatura estudado, observa-se que a diferença de valores de -ΔG, entre os experimentos realizados a 1273,15 e 298,15 K, é maior na oxidação parcial do

metano (Equação 20) do que nas outras reações, sugerindo que a OPCM é mais favorecida com o aumento da temperatura do que as reações 21 e 22.

Em concordância com estes resultados e baseados nas Equações 20-27 acima descritas, Tsang, Claridge e Green ^[11] calcularam a composição do gás na saída do reator em diversas temperaturas (Figura 4) na oxidação parcial do metano. Segundo estes dados, as seletividades a CO e H₂ aumentam com a temperatura, enquanto aquelas relativas a CO₂ e H₂O diminuem, sugerindo que em temperaturas elevadas à produção de gás de síntese é mais favorecida do que a produção de CO₂ e H₂O.

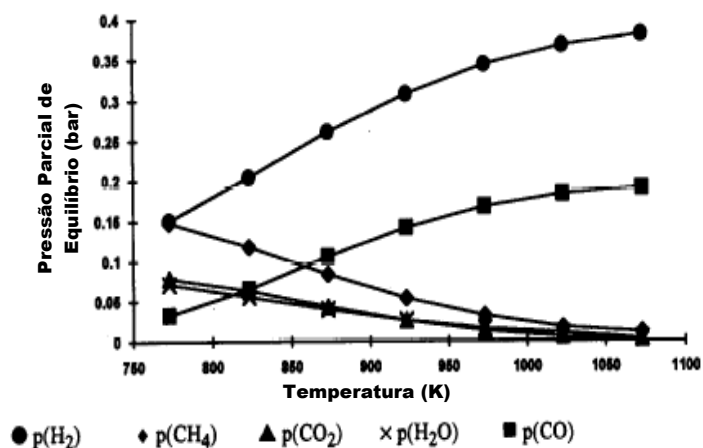


Figura 4. Composição de equilíbrio do gás de saída na oxidação parcial do metano, 1 bar, 2:1 CH₄:O₂ (como ar). Adapt. Tsang e col., 1995 ^[11].

De acordo com estes cálculos termodinâmicos, Nakagawa e colaboradores ^[22] estudaram o efeito da temperatura de reação na concentração dos produtos na OPCM sobre catalisadores Ir_(0,25 wt%)-Ni_(0,5 wt%)/La₂O₃ (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Segundo os resultados, em 400°C, temperatura inicial de reação, a conversão de metano foi somente 0,11%, tendo como produto principal CO₂. A 600°C observou-se um aumento significativo da conversão de metano gerando CO e H₂. O oxigênio foi completamente consumido acima de 600°C e a conversão máxima de metano foi 36,7% a 800°C, em que se observou a produção de gás de síntese como produto principal e uma pequena quantidade de CO₂.

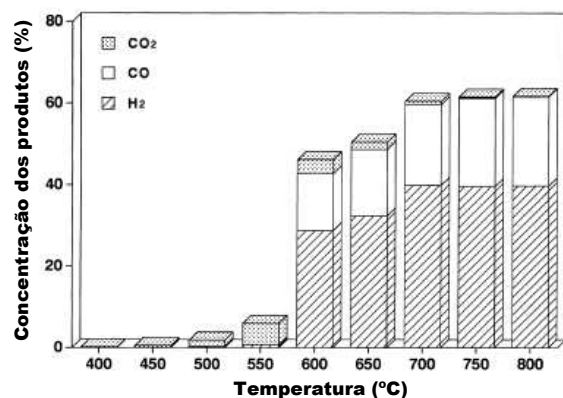


Figura 5. Efeito da temperatura de reação nas concentrações dos produtos sobre catalisadores Ir-Ni/La₂O₃. Condições reacionais: CH₄:O₂ = 5:1, fluxo = 30ml/min, catalisador: 60mg, SV = 30000h⁻¹ml/g_{cat}, teores: Ir = 0,25%, Ni = 0,50%. Adapt. Nakagawa e col., 1999^[22].

Com base nestes resultados e em cálculos termodinâmicos, os autores sugeriram que a formação de gás de síntese torna-se mais favorecida em temperaturas elevadas. Em geral, temperaturas maiores do que 700°C são termodinamicamente requeridas para a obtenção de elevadas conversões de metano e seletividade a gás de síntese.

Por outro lado, Choudhary e colaboradores^{[23], [24]} relataram que elevados rendimentos e seletividades a gás de síntese (> 85%) podem ser obtidos sobre níquel^[23] e cobalto^[24] suportados em vários óxidos sobre condições de temperaturas aparentemente baixas (723 – 773 K) e em curto tempo de residência. Os cálculos termodinâmicos nestas temperaturas (Figuras 4 e 5) prevêm que a seletividade a CO deveria ser muito menor do que os resultados experimentais obtidos. Os autores observaram que sobre estes mesmos sistemas catalíticos e condições experimentais, obtiveram baixas conversões de metano nas reações de reforma a seco e a vapor. Com base nestas observações, sugeriu-se que este processo em que se obtêm elevadas seletividades a gás de síntese ocorre sobre condições de não-equilíbrio e possivelmente há um caminho completamente diferente daquele que ocorre em equilíbrio^[11].

Tsang, Claridge e Green^[11] propuseram que a composição dos produtos na OCPM depende, além da temperatura, como mencionado anteriormente, da pressão,

composição do gás de entrada e de fatores cinéticos. Assim, faz-se necessário analisar os efeitos destes parâmetros na escolha das condições reacionais.

Zhu, Zhang e King ^[1] realizaram estudos sobre o efeito da razão O_2/CH_4 em diversas temperaturas na produção de gás de síntese. De acordo com os resultados, quando O_2/CH_4 é maior do que 2,0 a combustão do metano (Equação 7) ocorre, resultando em CO_2 e H_2O ; além disto, CO e H_2 não são produzidos. Com a diminuição da razão O_2/CH_4 para 0,5 as oxidações parcial e total coexistem, produzindo uma mistura de H_2 , CO , CO_2 e H_2O e nesta situação observa-se que o oxigênio é completamente consumido. Para razões menores do que 0,5, o equilíbrio dos produtos envolve H_2 , CO e excesso de CH_4 .

Em concordância com resultados descritos na literatura ^{[11], [19], [22]}, os autores propuseram que a temperatura tem um efeito significativo na produção de H_2 e CO . Em baixas temperaturas o metano é completamente convertido, mesmo em razões O_2/CH_4 maiores do que 0,5 resultando em baixos rendimentos de H_2 e CO . Entretanto, em altas temperaturas, a oxidação parcial do metano ocorre em grande extensão e ocorre um aumento na produção de H_2 e CO . Assim, os autores sugeriram que, segundo cálculos, uma aplicação significativa da oxidação parcial do metano requer temperaturas superiores à 1073K.

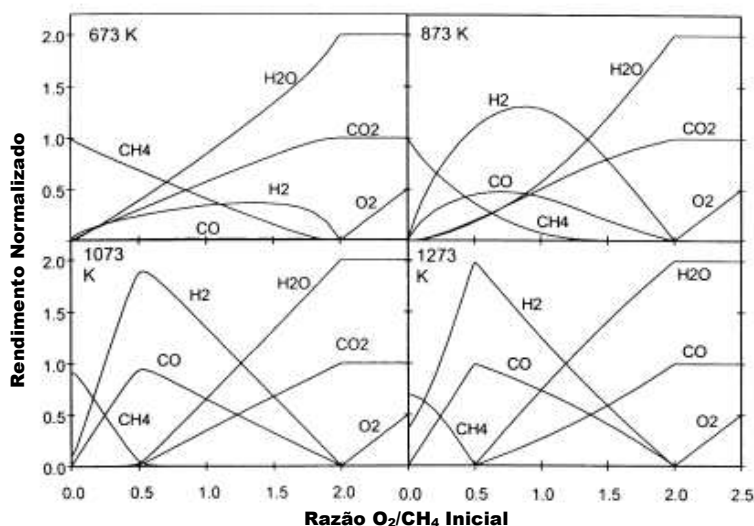


Figura 5. Resultados de equilíbrio termodinâmico: rendimento dos produtos no equilíbrio normalizado como função da razão inicial O_2/CH_4 em várias temperaturas (na mistura CH_4/ar a 1 atm). Adapt. Zhu e col., 2001 ^[1].

Além dos experimentos acima citados, Zhu, Zhang e King ^[1] realizaram estudos sobre o efeito da pressão na composição de equilíbrio de reagentes e produtos na oxidação parcial do metano. Segundo estes autores, elevadas pressões não favorecem a produção de gás de síntese desde que a quantidade de matéria total dos produtos seja maior do que dos reagentes. Na Figura 7 é ilustrado o efeito da pressão no rendimento normalizado de H₂ como função da temperatura nos cálculos de equilíbrio termodinâmico, os quais indicam que em temperaturas abaixo de 673K ou maiores que 1473K, o efeito da pressão na produção de gás de síntese é insignificante. Entretanto, observa-se que entre 673–1473K, o efeito da pressão é significativamente desfavorável.

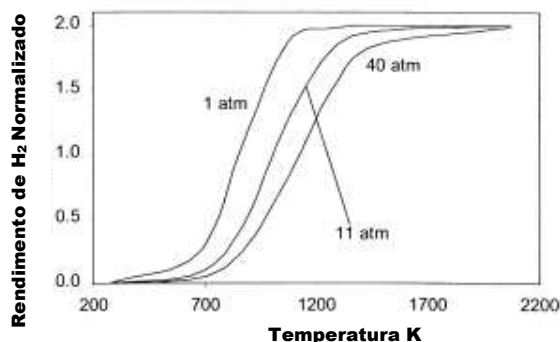


Figura 6. Efeito da pressão total no rendimento de H₂, como função da temperatura, em razão inicial O₂/CH₄ = 0,5. Adapt. Zhu e col., 2001 ^[1].

Considerando o efeito da temperatura anteriormente discutido e o fato de que em temperaturas abaixo de 473K não há elevadas conversões de metano e seletividades a gás de síntese (Tabelas 1e 2, Figuras 4 e 5), se em um processo são desejáveis altas pressões de operação, elevadas temperaturas também são requeridas.

Cálculos termodinâmicos também sugerem que a diluição dos reagentes por um gás inerte pode aumentar os rendimentos dos produtos. Isto é confirmado por elevadas

conversões de CH_4 e seletividades a H_2 e CO em muitos estudos em laboratórios nos quais os reagentes foram diluídos em gás inerte (N_2 ou He) ^{[1], [11]}.

Zhu, Zhang e King ^[1] compararam a seletividade a H_2 estimada por cálculos termodinâmicos, com dados experimentais encontrados na literatura. Nos experimentos, vários catalisadores foram usados e a razão O_2/CH_4 foi mantida em 0,5 em uma mistura diluída por um gás inerte de quantidade variável. Como pode ser observado na Figura 8, a diluição dos gases reagentes favoreceu um aumento da seletividade a H_2 em temperaturas abaixo de 1200 K, mostrando um efeito similar ao da pressão.

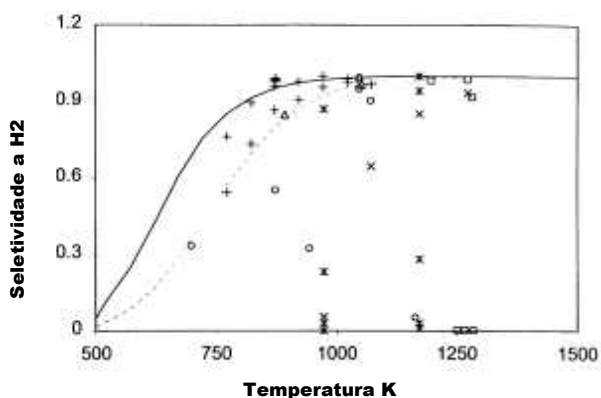


Figura 7. Comparação dos resultados de equilíbrio termodinâmico (linha) com dados experimentais (símbolos) da literatura na OPCM: seletividade a H_2 como função da temperatura a 1 atm. (+) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Inerte}$ 1/2/0; (\square) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Inerte}$ = 21/42/79; (Δ) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Inerte}$ = 2/4/11; (\circ) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Inerte}$ = 1/2/NA; (*) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Inerte}$ = 5/10/85; (X) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Inerte}$ = 1/2/13; (--) O_2/CH_4 = $\frac{1}{2}$ sem diluição de inerte; (—) $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ = 1/2/17. Adapt. Zhu e col., 2001 ^[1].

Assim, considerando o exposto anteriormente, na escolha das condições reacionais devem-se considerar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos processos, de forma que as condições de trabalho favoreçam a produção de gás de síntese, em detrimento das reações de combustão e minimização da formação de coque.

2.1.3. Catalisadores

Há na literatura vários sistemas catalíticos empregados na OPCM. Dentre estes, aqueles que utilizam catalisadores metálicos suportados são os mais investigados. A atividade e seletividade destes catalisadores são fortemente influenciadas pela quantidade de metal, tamanho das partículas metálicas dispersas, método de preparação e composição do suporte. Para promover atividade catalítica e durabilidade é necessário obter no catalisador uma boa dispersão da fase ativa ^[25]. Assim, diversos métodos de preparação podem ser aplicados para obter metais altamente dispersos na superfície do suporte.

De acordo com Haber ^[26], os métodos de introdução de espécies cataliticamente ativas em um material poroso podem ser classificados nos seguintes grupos: precipitação, deposição, encapsulamento, remoção seletiva ^[27]. Os métodos de deposição são os mais utilizados, e dividem-se em: impregnação, troca-iônica, “*grafting*” e deposição de camada atômica.

Catalisadores metálicos suportados são comumente preparados por impregnação de sal metálico no suporte. Este método clássico resulta na obtenção de pequenos cristalitos metálicos, mas somente em baixos teores de metal no catalisador ^[25].

Silva e colaboradores ^[3] estudaram o efeito do método de preparação de catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ nas dispersões do metal e da céria -zircônia na superfície da alumina, bem como o desempenho catalítico na oxidação parcial do metano. Os materiais céria -zircônia foram suportados na superfície da alumina por precipitação e impregnação. Todas as amostras continham 1.5 wt.% of Pt. As amostras preparadas por impregnação apresentaram maiores atividades, estabilidades e seletividades a formação de CO e H₂ do que aquelas preparadas via precipitação (Figura 9). Os resultados das

caracterizações mostraram que todas as amostras tinham praticamente a mesma dispersão de platina, mas a dispersão do material céria-zircônia na alumina foi maior quando o método de impregnação foi usado. De acordo com os autores, este método favoreceu um alto grau de cobertura da alumina pela céria ou céria -zircônia. Isto, provavelmente resultaria em maiores interações metal-céria nestas amostras, que poderiam ser responsáveis pelas mais altas estabilidades e seletividades a CO e H₂ na oxidação parcial do metano observada sobre estes catalisadores.

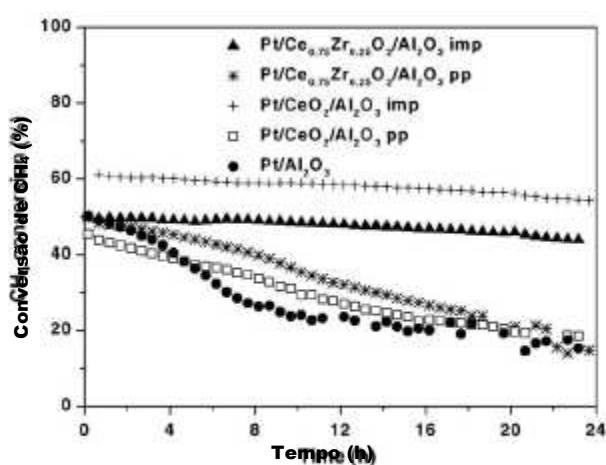


Figura 8. Conversão de CH₄ durante 24 h na oxidação parcial do metano. T_{reação} = 1073K e WHSV = 260 h⁻¹. Imp = impregnação; PP = precipitação. Adapt. Silva e col., 2005 [3].

É conhecido que o desempenho de catalisadores em relação à resistência a desativação, conversão e seletividades aos produtos de interesse, depende, como relatado anteriormente, dos métodos de preparação, os quais podem promover maiores ou menores dispersões das fases ativas, das condições de teste, da composição dos catalisadores: fases ativas, promotores e o uso de diferentes suportes, assim como, das interações de tais componentes entre si e com as espécies existentes no meio reacional.

2.1.3.1. Atividade metálica

Como descrito anteriormente, alguns autores ^{[16], [17], [18]} sugerem que em catalisadores, sítios ativos em sua forma metálica ou a co-existência entre a forma oxidada e metálica são ideais para promover a oxidação parcial do metano.

Tem-se na literatura diversos relatos de sistemas catalíticos empregados na oxidação parcial do metano. Tais sistemas podem ser classificados em dois grupos: aqueles que utilizam catalisadores baseados em metais nobres como Pd, Pt, Rh, Ru ^{[3], [9], [28]}; os quais mostram elevadas conversões de metano e seletividades a H₂ e CO, além de apresentarem resistência à desativação, pois tais metais possuem ação hidrogenante que propicia diminuição de coque ^[29]; entretanto, apresentam a desvantagem do elevado custo associado a sua utilização ^{[28], [30]}. Assim, tem-se como alternativa, o uso de catalisadores que possuam em sua composição metais da primeira série de transição, como Fe, Co, Ni, que apesar de não serem tão estáveis quanto aqueles baseados em metais nobres, apresentam uma excelente atividade catalítica e seletividades razoáveis ^{[28], [30]}.

Yang e colaboradores ^[31] investigaram a oxidação parcial do metano, de 500°C a 800°C, sobre 12CaO·7Al₂O₃ (C12A7) promovido por metais como Ni, Co, Pt, Pd e Ru. Dentre tais amostras, a OPCM ocorreu rapidamente a 500°C, sobre os catalisadores Ni, Pt e Pd/C12A7. Nestes sistemas a conversão de metano aumentou significativamente com a temperatura. A razão H₂ /CO foi igual a 2 em torno de 800°C, sugerindo a ocorrência da oxidação parcial do metano. A atividade destes catalisadores permaneceu estável após reação a 800°C por 24 h. Para Ru e Co, a combustão do metano a CO₂ e H₂O ocorreu em todo intervalo de temperatura. Entretanto, sobre o Ru, a OPCM começou a ocorrer acima de 750°C, originando CO e H₂ como produtos principais.

Sobre o Co, não se observou formação significativa de CO e H₂ em todo intervalo de temperatura investigado, no entanto, ao iniciar o experimento a 800°C sobre o catalisador de Co, os autores observaram elevada formação de H₂ e CO.

Além disto, os autores investigaram a influência da velocidade espacial nos catalisadores a fim de distinguirem suas atividades. Segundo os resultados, a conversão de metano diminuiu drasticamente com o aumento da velocidade espacial em todas as amostras. O efeito da velocidade espacial, entretanto, foi muito mais significativo nos catalisadores 1% Ru/C12A7 e 1% Pd/C12A7 quando comparado a 5% Ni/C12A7, 5% Co/C12A7 e 1% Pt/C12A7 (Figura 10). Os autores atribuíram este fato a fácil sinterização dos metais Ru e Pd.

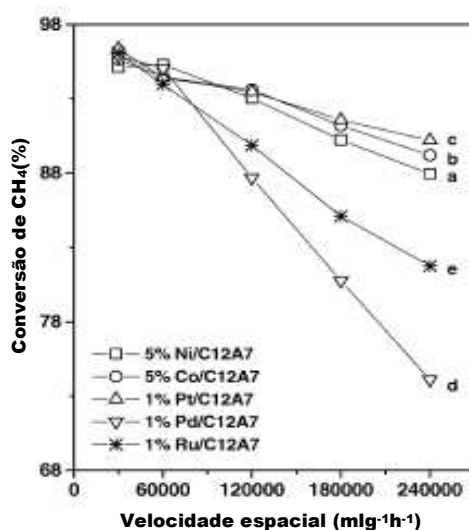


Figura 9. Oxidação parcial do metano a gás de síntese sobre C12A7 a 800°C, como função da velocidade espacial. Adapt. Yang e col., 2004 ^[31].

Já o catalisador Pt/C12A7 exibiu o melhor desempenho dentre aqueles estudados, nas condições experimentais utilizadas; a conversão de metano mais baixa foi em torno de 90%, utilizando-se a maior velocidade espacial dentre os experimentos realizados, 240,000 mL.g⁻¹.h⁻¹. Os valores das atividades dos catalisadores estudados

decreceram na seguinte ordem: 1% Pt/C12A7 > 5% Co/C12A7 > 5% Ni/C12A7 > 1% Ru/C12A7 > 1% Pd/C12A7.

Por outro lado, Nakagawa e colaboradores ^[32], em seus trabalhos, testaram os metais Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, Ir, em forma óxida, suportados em TiO₂ na oxidação parcial do metano a gás de síntese a 600°C. De acordo com os resultados, a conversão de metano foi afetada pelo tipo de metal; a ordem de atividade foi: Rh = Ir > Ru = Pd > Pt >> Ni (Tabela 3). A 600°C, as seletividades a CO e H₂ foram maiores nos catalisadores Rh, Ru e Ir/TiO₂. Os autores propuseram que a produção de H₂ maior do que a quantidade estequiométrica nas amostras Rh/TiO₂, Pt/TiO₂ e Pd/TiO₂ pode ser resultado da reação de shift ou decomposição de CH₄ sobre estes catalisadores. As amostras Pt e Ni/TiO₂ apresentaram maiores seletividades a CO₂ do que os catalisadores Rh ou Ir/TiO₂. Segundo os autores (Tabela 3) sobre o catalisador Pt/TiO₂ ocorreu principalmente à combustão do metano. Enquanto sobre Ni/TiO₂ não houve produção significativa de H₂ e CO no intervalo de temperatura de 673 a 873 K e somente a combustão do metano ocorreu com atividade muito baixa. Com base nestes fatos, sugeriu-se que o níquel metálico seria a espécie ativa na oxidação parcial do metano. Desta forma, segundo os autores, uma quantidade significativa de óxido de níquel na titânia não foi reduzido pelo CH₄ em presença de O₂, presentes na alimentação da reação, para produzir CO e H₂, conseqüentemente o níquel em sua forma oxida não seria um bom catalisador para a oxidação parcial do metano.

Tabela 3. Atividade de vários catalisadores suportados em TiO₂ na oxidação parcial do metano a 600°C. Adapt. Nakagawa e col., 1998 ^[32].

Catalisadores	Conversão de CH ₄ (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO ₂ (%)	Seletividade a H ₂ (%)	Razão H ₂ /CO
Rh/TiO ₂	26,5	81,6	18,4	87,3	2,1
Ir/TiO ₂	25,7	81,8	18,2	83,1	2,0
Ru/TiO ₂	24,0	79,0	21,0	80,5	2,0
Pd/TiO ₂	23,9	74,0	26,0	82,8	2,2
Pt/TiO ₂	11,5	30,2	69,8	39,9	2,6
Ni/TiO ₂	2,4	22,0	78,0	2,9	0,3
TiO ₂	1,2	18,6	81,4	4,0	0,4

Massa de catalisador: 0,060g; teor de metal = 5,0wt%; fluxo total: 30,0ml/min (CH₄/O₂ = 5.0); velocidade espacial = 30.000h⁻¹mlg_{cat}⁻¹.

Em outro trabalho, Nakagawa e colaboradores ^[20] investigaram os mecanismos da oxidação parcial do metano para gás de síntese, através de reações de pulsos e medidas de temperatura, sobre os catalisadores acima citados. Segundo os autores, sobre as amostras Ir, Pt e Ni/TiO₂ a produção de gás de síntese se deu via mecanismo em duas etapas consistindo na oxidação completa do metano, altamente exotérmica, a qual gerou CO₂ e H₂O, seguida da reforma do metano com CO₂ e H₂O, ambas endotérmicas, gerando CO e H₂. Entretanto, sobre os catalisadores Rh e Pd/TiO₂, sugeriu-se que inicialmente ocorreu a decomposição endotérmica do metano originando H₂ e espécies de carbono adsorvidas. Tais espécies seriam oxidadas pelo oxigênio existente na alimentação produzindo CO_x. De acordo com os resultados obtidos das reações de pulsos e medidas de temperatura do leito catalítico, os autores inferiram que a formação de gás de síntese sobre o catalisador Ru/TiO₂ poderia ocorrer segundo os dois mecanismos acima descritos. Assim, propuseram que o caminho da oxidação parcial do metano sobre catalisadores contendo metais do grupo VIII depende fortemente das espécies metálicas e das condições de reação.

Em concordância com tais resultados, Yan e colaboradores ^[9], investigaram a oxidação parcial do metano sobre Rh/SiO₂ e Ru/SiO₂ no intervalo de temperatura de 450° a 800°C. Segundo os autores, a conversão de metano e seletividades a H₂ e CO foram maiores sobre o catalisador Rh/SiO₂ do que Ru/SiO₂. De acordo com os experimentos, os pesquisadores propuseram que o processo de oxidação direta ocorre principalmente sobre o catalisador Rh/SiO₂, entretanto, sobre a amostra Ru/SiO₂ o provável caminho dominante é o processo de oxidação indireta.

Farrauto e Bartholomew ^[33] destacaram que sob atmosfera redutora, a estabilidade dos cristalitos metálicos geralmente decresce com a diminuição da temperatura de fusão do metal, isto é, na seguinte ordem Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni >

Cu > Ag, embora esta ordem possa ser afetada pelas interações metal-suporte. Em atmosfera oxidante, a estabilidade de cristalitos metálicos depende da volatilidade dos metais óxidos e da força de interações metal-suporte. Para metais nobres, a estabilidade metálica em ar decresce na ordem Rh > Pt > Ir > Ru; a formação do volátil RuO₄ é devido à relativa instabilidade do rutênio. Assim, na oxidação parcial do metano, em que há coexistência de sítios óxidos e metálicos, devem-se considerar os efeitos combinados que favorecem as ordens de estabilidade acima citadas, de modo a tentar explicar a ordem de estabilidade observada sobre diferentes metais.

Como descrito anteriormente, é bem conhecido que os metais nobres são promissores na oxidação parcial do metano, em relação às elevadas atividades catalíticas e por promoverem elevadas seletividades aos produtos, bem como na redução da formação de coque no catalisador. Entretanto, considerando o alto custo e a disponibilidade limitada destes metais, é mais desejável, do ponto de vista industrial, o desenvolvimento de catalisadores alternativos ^[34]. Desta forma, tem-se na literatura relatos de formulações catalíticas contendo metais da primeira série de transição. Dentre estes, o níquel destaca-se por apresentar elevada atividade catalítica na oxidação parcial do metano, comparável a dos metais nobres, além de possuir baixo custo, sendo, portanto, altamente utilizado na indústria, em diversos processos, como também na academia ^{[7], [34], [35]}. Entretanto, é difícil prevenir a sinterização das partículas de níquel e a deposição de carbono em altas temperaturas. Segundo Pengpanich, Meeyoo e Rirkomboon ^[7], a deposição de carbono em catalisadores de níquel suportados ocorre principalmente via decomposição de metano (Equação 28) e reações de desproporcionamento de CO (Equação 29) em altas temperaturas. Em geral, a deposição de carbono pode ocorrer sobre sítios metálicos bem como sobre sítios ácidos no suporte.

Júnior e colaboradores ^[36] notaram que os metais da primeira série de transição mostram atividade catalítica em relação à formação de carbono na seguinte ordem: Fe > Co > Ni. Esta ordem depende diretamente da temperatura de decomposição dos carbetos formados na superfície catalítica. Na região do diagrama de fases O-C-H em que as condições de redução são predominantes, a taxa de deposição de carbono é proporcional a $P_{CO} \cdot P_{H_2}$. Na zona de formação de carbetos, este processo segue exponencialmente para o Fe e Co, enquanto para o Ni é válida a dependência linear na fase gás na formação de carbono. As partículas de Ni são mais ativas na decomposição de metano e formam carbono filamentosos contendo traços de níquel, enquanto Fe e Co são mais ativos na decomposição do CO formando carbono filamentosos e sob a forma de escamas amorfas. Geralmente, carbono filamentosos produz força mecânica e pode causar a quebra dos *pellets* e obstrução dos poros do catalisador, impedindo a passagem dos gases ^[37].

Por estas razões, estudos têm sido conduzidos no sentido de encontrar alternativas para minimizar os depósitos de carbono sobre os catalisadores, especialmente aqueles contendo níquel como, por exemplo, a adição de aditivos em suas formulações.

2.1.3.2. Efeito da adição de promotores

Há na literatura uma grande variedade de promotores, da fase ativa e do suporte, que são adicionados a formulações de catalisadores, com o objetivo de minimizar os depósitos de coque formados, como também aumentar a atividade catalítica. Um desses tipos de promotores baseia-se na utilização de sistemas catalíticos bimetálicos. É

conhecido na literatura que tais sistemas podem exibir maior atividade, seletividade e resistência à desativação que as correspondentes amostras monometálicas ^[38].

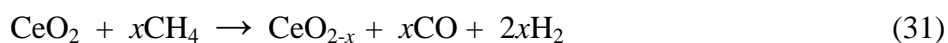
Basile e colaboradores ^[38] estudaram o comportamento de catalisadores Ni, Rh e Rh/Ni obtidos por precursores do tipo hidrotalcitas nas reações de oxidação parcial e reforma do metano com CO₂. A atividade catalítica foi analisada em condições limites de oxigênio, utilizando-se um pequeno leito catalítico, curto tempo de residência e distante do equilíbrio termodinâmico. A amostra contendo Ni mostrou-se inativa nestas condições, enquanto o catalisador Rh/Ni apresentou-se mais ativo do que Rh em termos de conversão de metano e oxigênio. Segundo os autores, estes resultados indicam o efeito sinérgico positivo do Rh o qual permitiu manter uma grande quantidade de níquel no estado reduzido, em curto tempo de residência, como confirmado pela medida de temperatura máxima do leito catalítico por termografia IV. Os estudos de atividade catalítica na reforma do metano com CO₂ levaram a conclusões análogas e evidenciaram um efeito sinérgico entre Rh e Ni, com o Ni sendo mais ativo na conversão do CO₂ e Rh na conversão de CH₄. Em testes de longa duração, mais de 60 h, mostrou-se também o interessante efeito do Rh em inibir a formação de coque quando presente no catalisador Rh/Ni.

Alguns autores ^[37], ^[39] propõem que a adição de óxidos de metais alcalinos em formulações de catalisadores contribuem para aumentar a resistência destes materiais à formação de coque. Segundo tais autores a presença de óxidos básicos, como MgO e CaO, diminuem a dissociação do CH₄ sobre a superfície catalítica e conseqüentemente a deposição de carbono ^[37]. Choudhary, Uphade e Mamman ^[39] propuseram o uso de suporte de silício-aluminatos recobertos pelos óxidos alcalinos MgO, CaO, os quais mostraram baixa taxa de deposição de coque em relação aos catalisadores sem silício-aluminatos (Ni/MgO e Ni/CaO).

Outra alternativa para minimização dos depósitos de coque, bastante estudada na literatura, é a adição de espécies com elevada capacidade de estocagem de oxigênio (OSC). Assim, tal espécie ao se combinar com carbono adsorvido na superfície catalítica originaria CO_x , diminuindo os depósitos carbonáceos no catalisador. Desta maneira, compostos como ZrO_2 , CeO_2 dentre outros, têm sido amplamente estudados na literatura, em diversas formulações de catalisadores, com o objetivo de aumentar sua estabilidade e eficiência ^[40], além de promover modificações nas propriedades estruturais e/ou eletrônicas destes materiais, como facilitar a redução de metais nobres contidos nas formulações dos catalisadores ^[13].

Souza e Schmal ^[41] estudaram a combinação das reações reforma com CO_2 e oxidação parcial do metano sobre catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, em temperaturas entre 450° e 900°C . Segundo os resultados o catalisador $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou-se mais ativo e estável nas reações combinadas do que aqueles suportados em alumina e/ou zircônia. Os autores propuseram que a desativação dos catalisadores é principalmente devido à deposição de coque, o qual foi caracterizado por análises termogravimétricas e microscopia eletrônica de transmissão. Diante das caracterizações, sugeriu-se que a redução da deposição de carbono sobre o catalisador zircônia-alumina é atribuída a interações metal-suporte $\text{Pt}-\text{Zr}^{n+}$, além da elevada mobilidade de oxigênio característica da zircônia.

Otsuka e colaboradores ^[42] realizaram investigações mecanísticas da reação do metano sobre CeO_2 , na ausência de oxigênio para produção direta de gás de síntese com razão H_2/CO igual a 2 (Equação 31).



Os resultados de experimentos de pulsos sugeriram a existência de sítios reduzidos na superfície, isto é Ce^{3+} e vacâncias de oxigênio (Figura 11, etapa I) que podem ser responsáveis pela ativação do metano, favorecendo a quebra das ligações C-H (Figura 11, etapa II) e produção seletiva de H_2 e CO. Átomos de carbono e hidrogênio assim formados poderiam ser adsorvidos nas vacâncias próximas a Ce^{3+} . Como o CeO_2 é a única fonte de oxigênio na oxidação do metano e, segundo experimentos, quase todo CeO_2 foi reduzido a Ce_2O_3 , os autores propuseram que o oxigênio da superfície e da rede do CeO_2 seriam os responsáveis pela produção de CO, segundo mecanismo de difusão de O^{2-} (Figura 11, etapa III).

Desta forma, o carbono adsorvido e espécies de oxigênio se combinariam, para gerar CO (Figura 11, etapa IV) e a recombinação de átomos de H originariam H_2 (Figura 11, etapa V).

Além destes resultados, os autores investigaram o efeito da introdução de Pt na céria. Segundo os resultados, os pesquisadores sugeriram que a adição de platina favoreceu a redução da CeO_2 , além de promover a diminuição da temperatura de dessorção dos produtos.

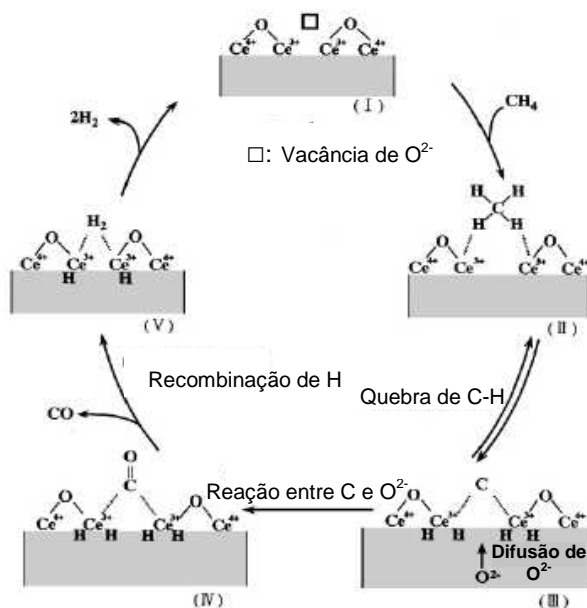


Figura 10. Mecanismo de formação de H_2 e CO da reação do CH_4 com CeO_2 . Adapt. Otsuka e col., 1998^[42].

Muitos pesquisadores inferem sobre o uso da céria em formulações de catalisadores, entretanto, Santos e colaboradores ^[43] sugerem que a utilização de CeO₂ sozinha como suporte não é adequado devido a sua baixa área superficial. Assim, a utilização de suportes em conjunto com a céria permite o desenvolvimento de materiais que podem combinar alta área específica com as propriedades únicas da céria.

Alguns autores ^[43] sugerem que a atuação do cério nas formulações dos catalisadores em promover elevada estabilidade destes materiais em reações de oxidação deve-se a ocorrência do mecanismo de remoção de carbono (Figura 11). Segundo este mecanismo, em altas temperaturas, há a coexistência de estados de oxidação do cério na superfície e/ou no *bulk*, a depender do teor de cério. Isto é normalmente descrito na literatura como capacidade redox do par Ce⁴⁺/Ce³⁺, segundo a equação 32 ^[43]:



Em que: Vö = vacâncias de oxigênio; * = sítio metálico.

De acordo com a Equação 32, a redução do Ce (IV) a Ce (III) favorece a formação de vacâncias de oxigênio, além de íons O²⁻. Segundo Santos e colaboradores ^[43], isto pode favorecer a difusão de oxigênio da céria para a superfície do metal, efeito chamado *back-spillover* ^[44] (Equação 32). Assim, esta espécie ao se combinar com o carbono adsorvido na superfície catalítica originaria espécies CO_x (Equação 34). Segundo esta proposta, o oxigênio da rede pode ser restituído via dissociação do CO₂ no suporte seguido da formação de CO e O. Então o CO₂ ocupa as vacâncias de oxigênio e

torna o suporte capaz de promover o mecanismo redox, para limpeza contínua, promovendo a remoção de carbono.

Em concordância com estes resultados, Pengpanich, Meeyoo e Rirksomboon ^[7] estudaram a oxidação parcial do metano (OPM) sobre catalisadores Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0,0; 0,25; 1,0), no intervalo de temperatura entre 400 – 800°C. Segundo os resultados (Tabela 4) Ni/CeO₂ é ativo na OPM, mas desativa-se rapidamente devido à deposição de coque, proveniente de sua baixa resistência térmica e estabilidade em altas temperaturas. Entretanto, os resultados de oxidação termoprogramada (TPO) realizados após 4h de reação a 700°C (Tabela 4) mostraram que a substituição de cério por zircônio, na solução sólida Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, favoreceu de forma mais efetiva do que nas outras amostras, a oxidação de depósitos de carbono sobre a superfície do catalisador Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, dispersão do metal sugerindo um efeito entre Ce-Zr em promover maior liberação de oxigênio para a superfície catalítica diminuindo o teor de coque neste catalisador em relação aos demais.

Tabela 4. Conversão de CH₄, seletividades a H₂ e CO, depósitos de carbono sobre os catalisadores Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0,0; 0,25; 1,0), na oxidação parcial do metano. Adapt. Pengpanich e col., 2004 ^[7].

Catalisador	Conversão de CH ₄ (%)	Seletividade a H ₂ (%)	Seletividade a CO (%)	Deposição de carbono (%)*
15% Ni/CeO ₂	95	93	98	22,70
15% Ni/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	97	96	99	12,87
15% Ni/ZrO ₂	87	97	98	15,82

* Determinado por TPO, usando a mistura 2% O₂ em He, taxa de aquecimento de 10°/min, após 4h de reação em 750°C, e razão CH₄:O₂ de 2,5.

2.1.3.3. Efeito do suporte

Com descrito anteriormente, o desempenho do catalisador é influenciado por diversos parâmetros, dentre estes o suporte utilizado. Catalisadores compostos da mesma fase ativa, mas suportados em materiais diferentes, podem apresentar atividades

catalíticas distintas, devido às propriedades do suporte, assim como de sua interação com a fase ativa.

Vermeiren, Blomsma e Jacobs ^[45] investigaram a influência do suporte na atividade catalítica por comparação de uma série de catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e zeolita H-Y. Segundo os resultados, suportes mais ácidos, como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zeolita H-Y, reduzem a atividade catalítica. Para explicar este comportamento, os autores propuseram que a redução do níquel é mais difícil em sítios ácidos e isto resulta em uma formação ineficiente de sítios metálicos ativos de níquel. A distribuição de produtos sobre estes catalisadores mostra que o processo de oxireforma pode ser representado pela combinação das reações de combustão, reforma a vapor e *shift* que, simultaneamente, ocorrem no leito catalítico ^[37].

Ruckenstein e Wang ^[46] investigaram o efeito de suportes, redutíveis e não-redutíveis, na oxidação parcial do metano sobre catalisadores de ródio. Segundo os resultados, em geral, os materiais suportados em óxidos redutíveis apresentaram atividade e seletividade mais baixas do que aqueles suportados em óxidos não redutíveis (Tabela 5), mostrando-se, os primeiros, não adequados a atuarem como suportes para o ródio nesta reação. Como possível explicação para estes fatos, os autores sugeriram que os subóxidos gerados via redução dos óxidos redutíveis poderiam migrar para as partículas do metal na superfície, diminuindo o número de sítios ativos de Rh e conseqüentemente atividade catalítica, favorecendo a ocorrência de reações de combustão. Entretanto, os óxidos não redutíveis, como Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 apresentaram as mais elevadas atividade, seletividade e estabilidade em teste com duração de 100 h; a atividade catalítica aumentou na seqüência $\text{La}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \leq \text{MgO}$. De acordo com os autores, esta ordem de estabilidade pode ser explicada pelas análises de TPR as quais indicaram ordem semelhante a redutibilidade das espécies

presentes nos catalisadores, assim como as análises de DRX que mostraram a presença de interações do metal com o suporte, favorecendo, segundo os autores, a estabilidade de tais suportes.

Tabela 5. Atividade dos catalisadores suportados de Rh (1%) na oxidação parcial do metano a 750°C^a. Adapt. Ruckenstein e col, 1999^[46].

Catalisador	Área superf. (m ² /g _{cat})	Área superf. Rh (m ² /g _{cat} x 10 ²)	Conv. de CH ₄ (%)	Seletiv. H ₂ (%)	Seletiv. CO (%)	Razão H ₂ /CO
Rh/CeO ₂	3,2	2,7	58,1	71,6	72,1	2,0
Rh/Nb ₂ O ₅	6,1	0,1	33,0	35,3	17,5	1,0
Rh-Ta ₂ O ₅	5,0	-	69,1	95,8	92,2	1,9
Rh/TiO ₂	10,0	3,2	47,1	68,2	52,5	1,5
Rh/ZrO ₂	4,1	2,4	55,4	72,7	69,4	1,9
Rh/Al ₂ O ₃	59,3	28,1	81,6	94,0	93,5	2,0
Rh/La ₂ O ₃	6,2	7,9	72,5	90,3	91,6	2,0
Rh/MgO	37,4	17,9	75,5	92,1	96,4	2,1
Rh/SiO ₂	573,7	41,5	80,1	86,7	93,5	2,2
Rh/Y ₂ O ₃	9,4	14,9	68,3	85,9	88,7	2,1

^a massa do catalisador = 5,0mg; fluxo, 60ml/min; veloc. espacial 72000h⁻¹ml/g_{cat}; dados obtidos após 6h de reação; a conversão de O₂ foi 100% em todos os experimentos.

Diskin, Cunningham e Ormerod^[47] investigaram a oxidação parcial do metano sobre catalisadores de níquel, sob a forma de óxido e de metal, dispersos em sílica, alumina, titânia, céria e zircônia. De todas as amostras estudadas, o catalisador Ni/SiO₂ exibiu conversões de metano e seletividade a CO mais elevadas, em torno de 85% (Figura 12); entretanto, Ni/TiO₂ mostrou-se mais ativo na conversão do metano em temperaturas mais baixas. Em todas as amostras o CO₂ foi formado em preferência a CO em temperaturas mais baixas. Os catalisadores de níquel completamente reduzidos mostraram maior seletividade aos produtos da oxidação parcial do que aqueles não-reduzidos. Os autores atribuíram isto à facilidade de formação de espécies adsorvidas de oxigênio na superfície os quais se ligam fortemente com o metal. Sobre catalisadores não-reduzidos as espécies de oxigênio são fortemente oxidantes, pois se ligam fracamente ao NiO. Entretanto, catalisadores não-reduzidos tendem a apresentar atividades mais baixas, pois, de acordo com os autores, no óxido metálico a dissociação

do metano a espécie de carbono adsorvidas é menos favorecida do que sobre sítios metálicos. Assim, os pesquisadores sugeriram que a seletividade a CO depende da habilidade do catalisador em ligar-se ao oxigênio, enquanto a atividade catalítica, da habilidade para a dissociação do metano, isto é, o catalisador reduzido deveria produzir maior seletividade a CO e apresentar maior conversão de metano. Desta forma, infere-se que durante a oxidação parcial termoprogramada o estado de oxidação do catalisador varia, conseqüentemente há mudança drástica na seletividade a CO em altas temperaturas sobre Ni/SiO₂ e Ni/TiO₂.

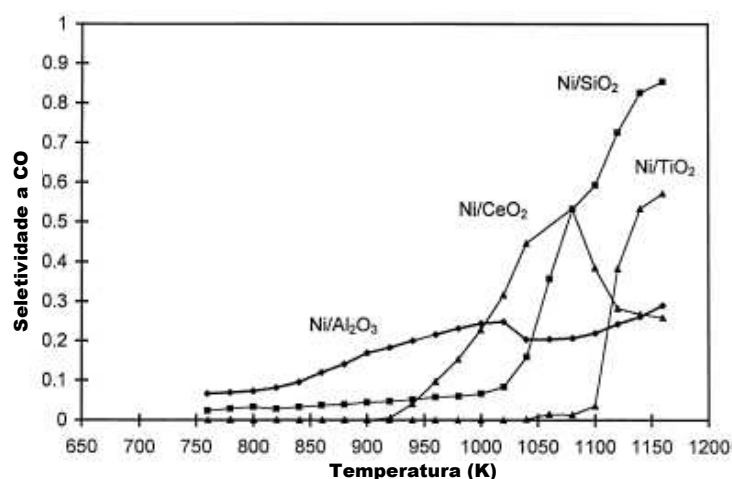


Figura 11. Seletividade a CO em função da temperatura sobre catalisadores de níquel suportados, usando uma mistura metano /oxigênio 4:1. Adapt. Diskin e col, 1998 ^[47].

- Materiais porosos como suportes

Materiais porosos são classificados, segundo a IUPAC, em três grupos ^[48]:

- Microporosos que possuem diâmetros de poros menores do que 2,0 nm;
- Mesoporosos com diâmetros de poros entre 2,0 e 50 nm;
- Macroporosos que possuem diâmetros de poros superiores a 50 nm.

Peneiras moleculares são sólidos que possuem canais e poros suficientemente pequenos para discriminar moléculas de diferentes tamanhos ^[49]. A síntese e aplicação catalítica destes materiais têm se desenvolvido significativamente nas últimas décadas. Os materiais porosos hierarquicamente estruturados são de grande interesse para a

catálise, pois o controle preciso da estrutura porosa em diferentes escalas de tamanho pode auxiliar a reduzir ou a controlar, as limitações de transporte de massa no catalisador ^[50]. A diversidade de estruturas das peneiras moleculares permite focalizar suas aplicações na produção de insumos e produtos importantes para a petroquímica e química fina ^[51].

Peneiras moleculares microporosas incluem as zeólitas, materiais compostos por aluminossilicatos cristalinos com estrutura formada por uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Estes materiais possuem excelentes propriedades catalíticas mas suas aplicações são limitadas devido à abertura de seus poros serem relativamente pequenas ^[52].

Em 1992, pesquisadores da Mobil Research and Development Corporation publicaram a síntese de um grupo de peneiras mesoporosas designado M41S ^[48]. Estes materiais, assim como as zeólitas, são caracterizados por uma estreita distribuição de tamanho de poro, entre 15 a 100 Å, e elevadas áreas superficiais. Os principais membros desta família são MCM-48, que possui estrutura tridimensional e ordenamento cúbico dos poros; MCM-41 com estrutura unidimensional e ordenação hexagonal dos poros; além de dois materiais designados como MCM-50. Estes materiais são fundamentalmente diferentes das zeólitas pelo fato de que as paredes dos poros são amorfas. O ordenamento situa-se no arranjo dos poros ^[48]. Dentre as peneiras M41S, inúmeros estudos na literatura apontam a MCM-41 como material com propriedades texturais adequadas para atuar como suporte catalítico em diversas transformações químicas, pois além das características acima descritas, muitos autores inferem sobre a estabilidade térmica e química deste material em relação aos demais componentes da família M41S ^[53-57].

Apesar de ser composta de sílica amorfa, a MCM-41 apresenta uma estrutura ordenada com mesoporos uniformes arranjados hexagonalmente no espaço, semelhante a uma colméia. Segundo análise de microscopia eletrônica por transmissão (MET), Figura 13, este material apresenta mesoporos uniformes arranjados em uma estrutura do tipo colméia, separadas por uma fina parede porosa de sílica amorfa (preto) de aproximadamente 1 - 1.5 nm de espessura ^[58].

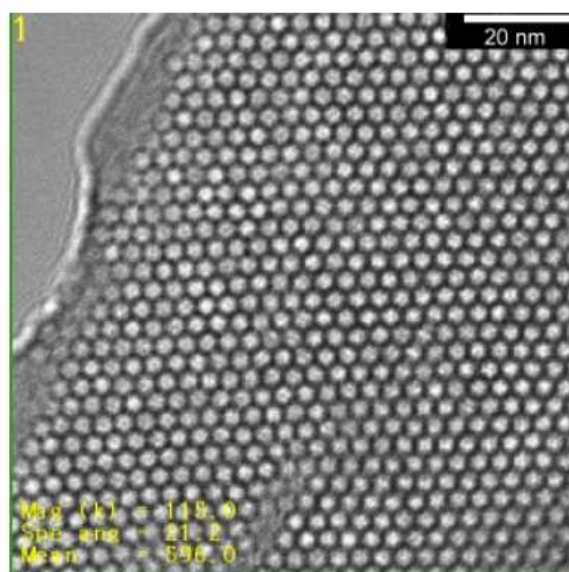


Figura 12. Micrografia de TEM da MCM-41 ^[58].

A maior parte das amostras de MCM-41, entretanto, não apresenta somente regiões ordenadas, como também regiões desordenadas. Algumas delas apresentam-se como estruturas lamelares e outras como feixes curvados semelhantes à impressões digitais, mas que ainda mantém o ordenamento hexagonal ^[58], ^[59]. Lensveld ^[58], em seu trabalho, apresenta micrografias eletrônicas exemplificando esta última estrutura (Figura 14). Alguns autores ^[58] descrevem que linhas paralelas equidistantes observadas nas micrografias da MCM-41 são atribuídas à repetição hexagonal entre os tubos.

Segundo Lensveld ^[58], analisando-se as micrografias, (Figuras 13 e 14), é aparente que a MCM-41 tem grande fração de vazios, devido à presença de mesoporos

e, concomitantemente, uma baixa densidade. Como resultado a MCM-41 mostra elevadas áreas superficiais específicas de aproximadamente $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta propriedade faz da MCM-41 um interessante material a ser usado como suporte em catálise heterogênea. Além disso, por este material conter exclusivamente mesoporos, pode promover o acesso a moléculas grandes, assim como minimizar os problemas difusionais, os quais são freqüentemente encontrados em materiais microporosos como as zeólitas.

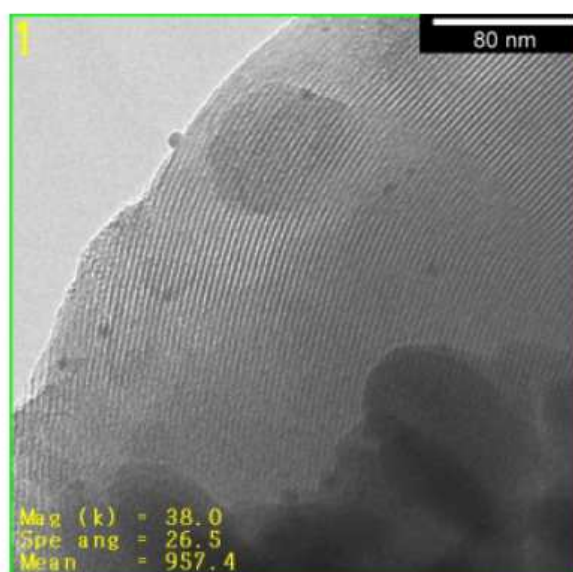


Figura 14. Micrografia TEM da MCM-41, mostrando os mesoporos uniformes suavemente curvados na matriz da sílica [58].

Devido às características e propriedades peculiares da peneira MCM-41, há um grande interesse da academia e indústria em seu uso como suporte em catálise heterogênea. Tais propriedades são decorrentes do processo de síntese. Assim, há na literatura uma grande variedade de procedimentos de preparação desta peneira molecular. Entretanto, dentre as rotas de síntese, há em comum a presença de uma espécie inorgânica (fonte de sílica) e de uma espécie orgânica (Figura 15). A espécie orgânica é um surfactante e atua como agente direcionador de estrutura (*template*) [53].

[58] (Figura 16). O agente direcionador de estrutura é removido, via calcinação, favorecendo a formação de uma rede de silicatos porosos [52].

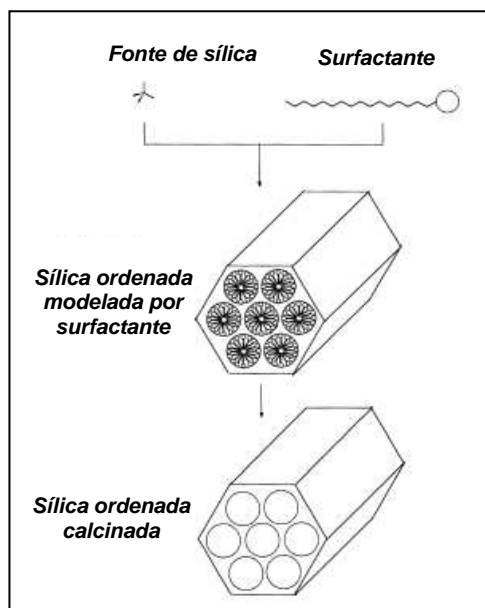


Figura 15. Esquema de síntese do material MCM-41. Adapt. Araújo e col, 2000 [53].

Beck e colaboradores [60] sugeriram, a partir de resultados de microscopia e difração de raios X, que o mecanismo de formação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 é semelhante àquele envolvido em sistemas contendo fases micelares ou cristais líquidos surfactante/água. Este mecanismo é conhecido como “Liquid Crystal Templating” (LCT) (Figura 16, caminho 1) e baseia-se na formação de uma estrutura bem definida pela organização de moléculas do surfactante em cristais líquidos micelares. Assim, a fase cristal líquido estaria intacta e ordenada antes da adição do silicato. Primeiro ocorreria à formação das micelas, seguida da sua agregação para formar bastões cilíndricos. Depois, o silicato inorgânico presente em solução poderia então se arranjar em torno das espécies de surfactantes e produzir uma estrutura inorgânica que refletiria então o arranjo micelar hexagonal (Figura 16, caminho 1).

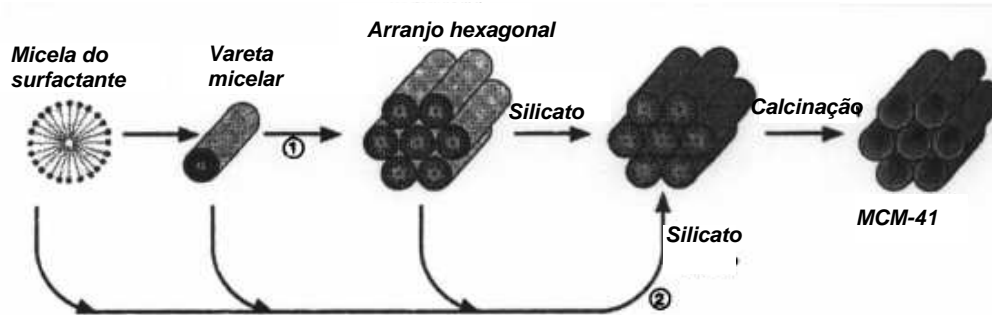


Figura 16. Mecanismo Liquid-crystal templating (LCT) proposto por Beck e col, 1992 ^[60] mostrando dois caminhos possíveis para a formação da MCM-41: (1) iniciado por cristal-líquido e (2) iniciado por silicato. Adapt. Ciesla e col. 1999 ^[52].

Este mecanismo de direcionamento do cristal líquido falhava ao explicar porque as peneiras moleculares MCM-41 podiam ser obtidas em concentrações bastante reduzidas de surfactantes e em condições muito alcalinas, já que os silicatos e aluminossilicatos tipicamente não se polimerizam nessas condições.

Alguns autores ^[61-67] estudaram mecanismos de formação de estruturas mesoporosas e desenvolveram um modelo cooperativo que descreve a formação de materiais surfactantes inorgânicos. Neste mecanismo cooperativo (Figura 16, caminho 2; Figura 17), a formação de compósitos inorgânicos-orgânicos é baseada em interações eletrostáticas entre o surfactante carregado positivamente e espécies de silicatos carregadas negativamente ^[52]. Tais interações têm um papel essencial na determinação da morfologia da mesofase obtida ^[49].

Este mecanismo é composto basicamente de três etapas (Figura 17). Inicialmente ocorrem interações eletrostáticas, com a formação de pares iônicos entre espécies inorgânicas polidentadas e policarregadas e o surfactante (A).

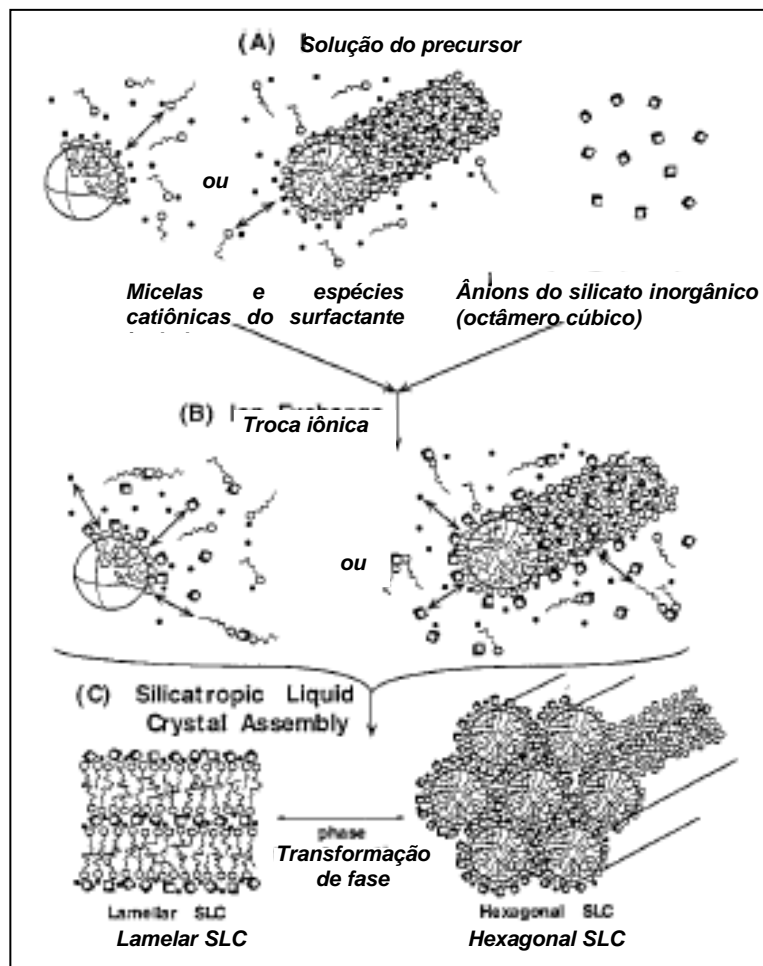


Figura 17. Mecanismo de síntese proposto para materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Adapt. Sayari, 1996 ^[68].

Os pares iônicos então, se auto-organizam em uma mesofase, correspondente à formação do cristal líquido com estrutura hexagonal, lamelar ou cúbica (as duas primeiras exemplificadas em B). Dependendo da relação surfactante: espécies inorgânicas, do pH e da temperatura, podem ser formadas diferentes estruturas nesta etapa. O último passo é a condensação de espécies inorgânicas, levando à formação de uma estrutura rígida (C) ^{[49], [62]}.

Como descrito, sugere-se que neste mecanismo há organização das entidades hidrofóbicas e hidrofílicas. Assim, três tipos de interações estão envolvidos no processo cooperativo: interações inorgânicas-orgânicas, interações orgânicas-orgânicas e interações inorgânicas-inorgânicas ^[48]. Conseqüentemente, os seguintes termos contribuem para a energia livre do processo de formação:

1. Formação da interface inorgânica-orgânica;

2. Organização de um arranjo orgânico;
3. Interações entre espécies inorgânicas incluindo polimerização e ligações de hidrogênio;
4. Potencial químico do solvente durante a síntese.

A energia livre de formação é descrita como:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{inter}} + \Delta G_{\text{org}} + \Delta G_{\text{inorg}} + \Delta G_{\text{sol}} \quad (35)$$

Em que ΔG_{inter} envolve interações eletrostáticas e de van der Waals que estão associadas com interações inorgânicas-orgânicas. ΔG_{org} está relacionado com o ΔG de formação da micela e envolve forças de van der Waals e a energia conformacional da cadeia de hidrocarbonetos, além das interações de van der Waals e eletrostáticas dentro do arranjo orgânico. O termo ΔG_{inorg} envolve as contribuições das espécies inorgânicas. E o ΔG_{sol} representa a contribuição do solvente ^[48].

Øye, Sjoblomb e Stockerc ^[48] em seus estudos propuseram que todos os termos de ΔG acima descritos são importantes e diferentes mesoestruturas podem ser geradas por ajuste da densidade de carga, geometria do surfactante e concentrações relativas dos componentes nas sínteses. Em concordância com esta proposta, Hou e colaboradores ^[62] e Corma ^[69] sugeriram quatro diferentes caminhos de reação que podem ser explicados pelo mecanismo cooperativo (Figura 18), ajustando-se a densidade de carga sistema: agrupando-se o surfactante (S), a espécie inorgânica (I), e/ou contra-íons carregados negativa ou positivamente, X ou M, respectivamente. Segundo estes autores cada um destes sistemas origina materiais mesoporosos com diferentes ordenações estruturais e propriedades.

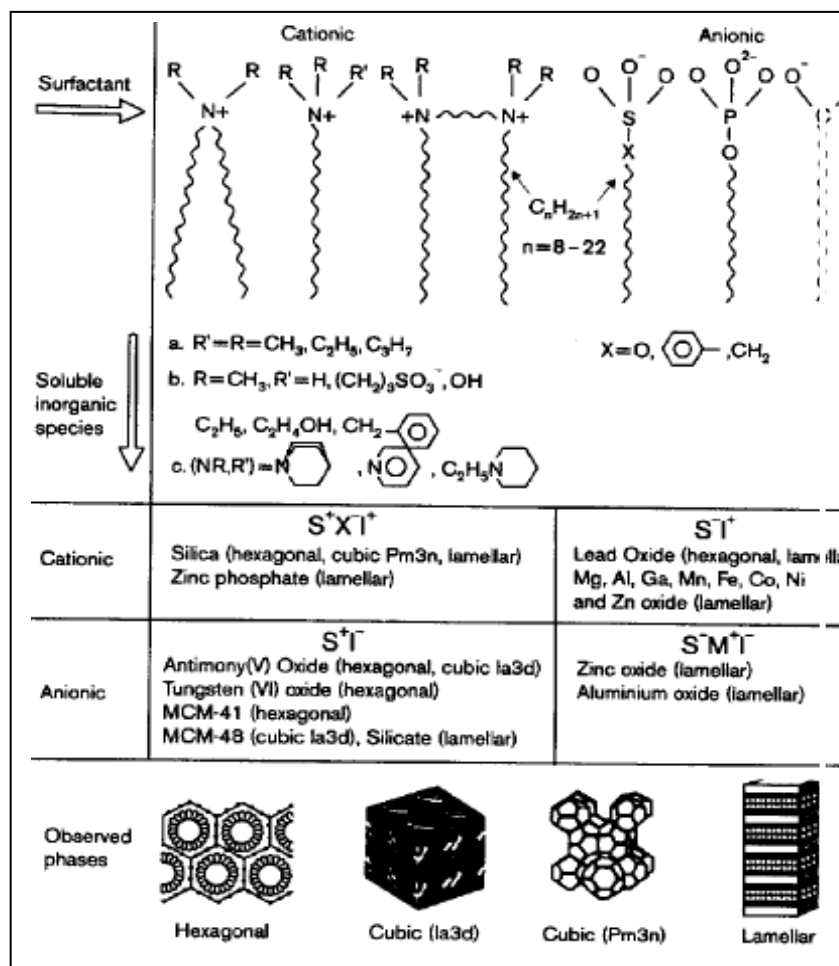


Figura 18. Formação dos materiais mesoporosos baseados no mecanismo cooperativo entre espécies inorgânicas e surfactantes. Adapt. Hou e col, 1994^[62] e Corma, 1997^[69].

Tanev e Pinnavaia^[70] sugeriram rotas utilizando direcionadores neutros. Os materiais resultantes apresentaram-se menos ordenados do que aqueles da família M14S, mas possuíam maior espessura das paredes dos poros e um maior grau de condensação. Outros agentes direcionadores de estruturas utilizados foram polímeros^[71] e emulsões^[72].

A síntese de peneiras mesoporosas controladas por cristais-líquidos propiciou uma grande variedade de rotas sintéticas para o desenvolvimento de materiais do tipo MCM-41 com diferentes propriedades. Assim, parâmetros como a natureza e composição dos materiais de partida do sistema ternário, tais como: surfactantes, fonte de silício e agentes mineralizantes, assim como a utilização de mistura de solventes,

adição de co-surfactantes e aditivos, além de parâmetros como: variação de pH, temperatura e tempo, têm sido bastante investigados na literatura.

Nas sínteses de um grande número de zeólitas, os surfactantes mais comuns são íons quaternários de amônio com pequenas cadeias alquil. Na síntese da MCM-41, íons quaternários de amônio similares são freqüentemente usados, com uma importante modificação: ao menos uma das pequenas cadeias alquil é substituída por uma cadeia alquil longa. Esta pequena modificação tem um enorme impacto sobre o comportamento do *template* em soluções aquosas. Devido à longa cadeia alquílica hidrofóbica os íons do *template* se agregam de forma a minimizar energeticamente as interações desfavoráveis do ponto de vista entrópico resultando, então, na formação das micelas [58].

Os surfactantes usados para sintetizar materiais mesoporosos são do tipo: $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_3N^+X^-$, em que n usualmente é um número maior do que 10, e $X = Cl^-$, Br^- ou OH^- . Um dos aspectos mais importantes relativos à variação do tamanho da cadeia do surfactante é a possibilidade de obter materiais com diferentes propriedades morfológicas (Adap. Araújo e Jaroniec [53]). Alguns autores [73], [74] sugerem que a variação do comprimento da cadeia do surfactante e as condições reacionais podem ser usadas para sintetizar materiais micro ou mesoporosos. Então, quando cadeias curtas do surfactante alquiltrimetilamônio são utilizadas, a formação da micela do *template*/cristal líquido não é energeticamente favorecida em relação ao surfactante monomérico na solução de síntese e materiais microporosos como ZSM-5 são isolados. Com surfactantes de cadeias longas, as forças hidrofóbicas são dominantes e a formação de agregados supramoleculares é favorecida. Nestes casos, materiais mesoporosos são isolados [72]. Há na literatura relatos que a adição de moléculas orgânicas auxiliares

como aromáticos [60], [75] e n-alcanos [76], [77] podem levar a expansão do tamanho do mesoporo.

Outras variáveis de síntese amplamente estudadas na literatura são as fontes de silício e agentes mineralizantes. Várias fontes de sílica podem ser usadas na síntese como sílica amorfa, Kanemita [58], tetraetilortosilicato (TEOS) e silicatos de tetrametilamônio [(TMA)SiO₂] [78]. Segundo Gonzaga [78] estes dois últimos disponibilizam facilmente as espécies silicatos no meio reacional em relação aos outros compostos de silício, facilitando o processo de crescimento do material organizado [78]. Entretanto, o uso de diversas fontes de sílica para obtenção da peneira MCM-41 depende das condições experimentais utilizadas como pH, tempo, temperatura, além de outras variáveis como a natureza dos materiais de partida. Chen, Xiao e Davia [79] utilizaram sílica amorfa e Kanemita como fontes de sílica na síntese de materiais mesoporosos (Figura 19).

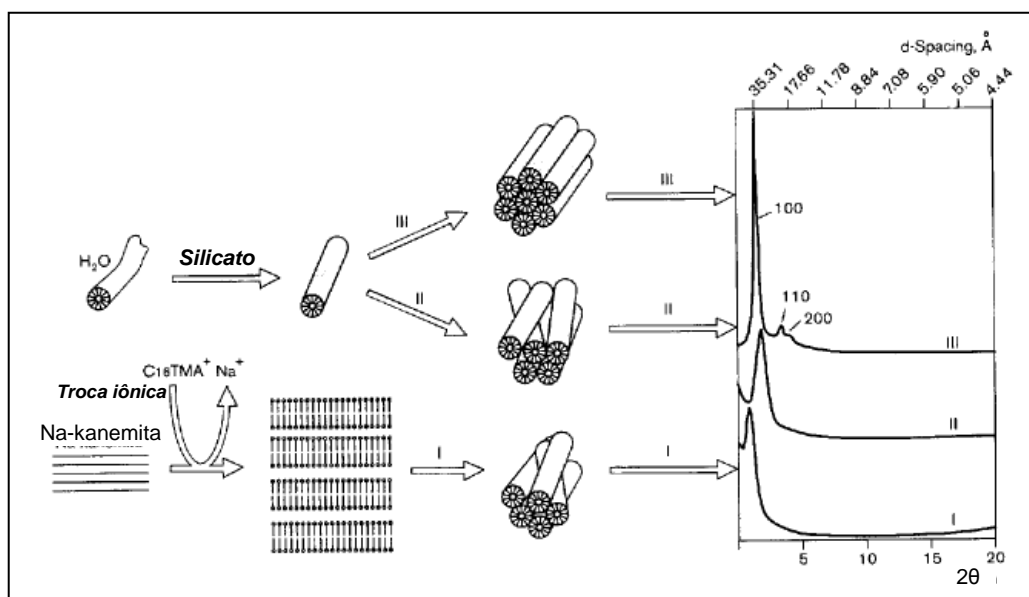


Figura 19. Formação de materiais mesoporosos. (I) derivados da Kanemita; (II) e (III) derivados da sílica amorfa. Ao lado, perfis de difração de raios X correspondente a cada estrutura. Adapt. Chen e col., 1995 [79].

Os autores observaram que foram obtidos materiais com diferentes ordenações ao utilizar sílica amorfa em condições reacionais diferenciadas, assim como obtiveram resultados semelhantes ao utilizar sílica amorfa e Kanemita sob as mesmas condições experimentais.

A solubilidade das espécies inorgânicas, com morfologia desejável para construção das paredes dos tubos da MCM-41, depende da ação de agentes mineralizantes. Há na literatura relatos da utilização de espécies neutras, como aminas; aquelas que atuam como base (hidróxidos de sódio, amônio e tetrametilamônio) e as que agem como ácidos (ácidos fluorídrico, clorídrico, iodídrico, nítrico e acético) [78], [80].

Na dissolução da sílica por agentes mineralizantes uma pequena quantidade de oxianions de silício é produzida [58]. Na presença de micelas do *template* do tipo bastão os ânions silicato difundem-se em direção a superfície das micelas como resultado das atrações eletrostáticas. Com isto, a concentração dos ânions silicato na superfície das micelas aumenta rapidamente, assim como a repulsão eletrostática entre os íons silicatos individuais. De forma a aliviar esta repulsão os íons silicatos se condensam, de modo a formar uma monocamada de sílica amorfa em torno das micelas. A compensação de carga dos grupos iônicos hidrofílicos do *template* causa a desprotonação dos grupos silanóis da monocamada de sílica. Neste estágio, as micelas recobertas por sílica podem se agrupar por reações de condensação entre as camadas de sílica das micelas individuais, gerando a rede da MCM-41. Como resultado deste processo, as paredes dos poros da MCM-41 são amorfas e apresentam somente 2-3 monocamadas de espessura e elevada área superficial específica [81].

Além do fácil acesso aos canais, a MCM-41 apresenta a possibilidade de modificação por incorporação de diferentes cátions, levando à formação de materiais com propriedades ácida, básica ou redox ^[49].

Muitos exemplos de catálise envolvendo MCM-41 têm sido apresentados, sendo uma parte significativa na forma de patentes da Mobil Oil Corporation. Nas comunicações feitas na literatura, encontram-se exemplos de aplicações da MCM-41 como catalisadores ácido-base e de oxidação, envolvendo moléculas relativamente volumosas. Além disso, também ocorrem aplicações como suporte de outras espécies cataliticamente ativas ^[49] (Tabela 6).

Tabela 6. Aplicações da MCM-41.

Reações	Referências
Hidrogenação	Du e col., 2007 ^[82] ; Kumar e col., 2004 ^[56] ; Szegedi e col., 2007 ^[83]
Hidrocraqueamento	Seo e col., 1999 ^[84] ; Twaiq e col., 2003 ^[85] ; Corma e col., 2001 ^[86]
Reforma de HC	Santos e col., 2004 ^[87]
Oxidações	Berndt e col., 2000 ^[88] ; Pârvulescu e col., 2004 ^[89]
Decomposição	Hadjiivanov e col., 2003 ^[90] ; Li e col., 2005 ^[91]
Polimerização de olefinas	Pillinger e col., 2002 ^[92] ; Weckhuysen e col., 2000 ^[93]

3. *EXPERIMENTAL*

- *MATERIAIS E MÉTODOS*

3.1. Preparação dos Catalisadores

3.1.1. Reagentes

Na síntese da peneira MCM-41 foram utilizados os seguintes reagentes sem prévio tratamento: sílica amorfa (Aerosil-200, Degussa), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Aldrich), solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio a 25% (TMAOH, Merck).

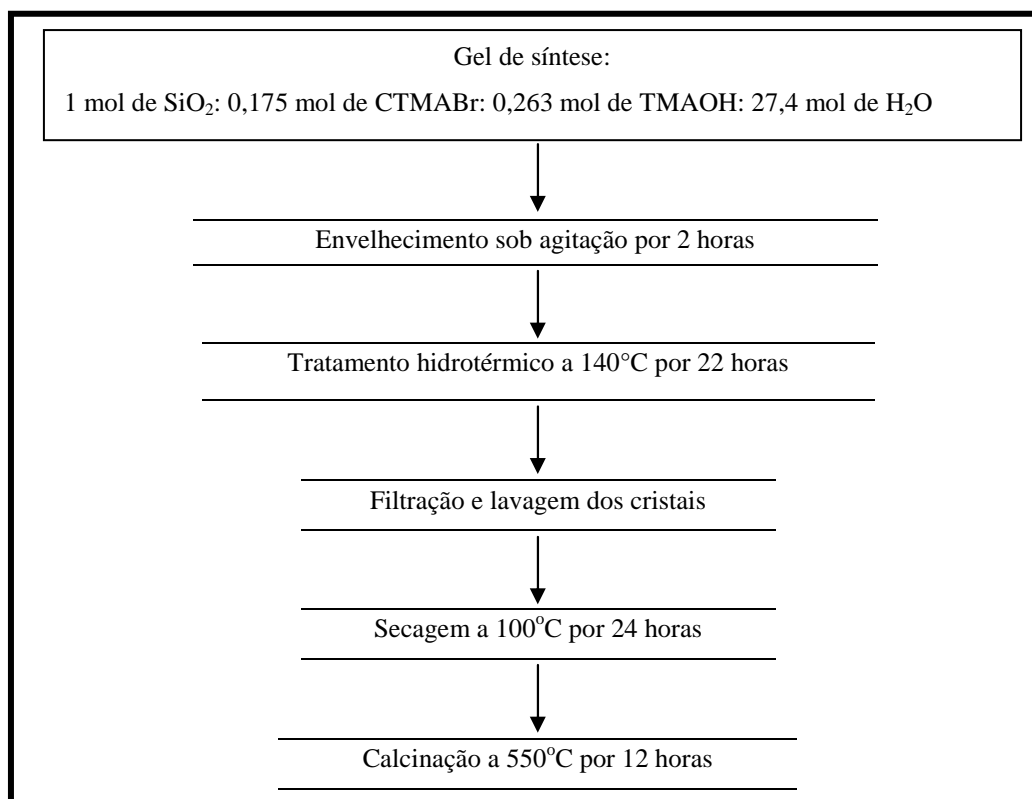
Na síntese dos catalisadores utilizou-se como precursores de níquel, paládio e cério, os sais de nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), acetilacetato de paládio, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pd}$ (Merck) e nitrato de cério hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), respectivamente. O solvente tolueno usado nas sínteses dos catalisadores de paládio foi fornecido pela Merck.

3.1.2. Sínteses do suporte e catalisadores

- Síntese do suporte MCM-41

A síntese da peneira MCM-41 seguiu procedimento descrito na literatura^[94]. O gel de síntese foi preparado com a seguinte composição molar: 1 mol de SiO_2 (Aerosil 200); 0,175 mol de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), 0,263 mol de hidróxido de trimetilamônio (TMAOH); 27,4 mol de H_2O (água destilada). O gel de síntese permaneceu sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente. Após, foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável revestidas por teflon a temperatura de 140°C por 22 horas. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo,

lavado com água destilada e seco em estufa a 100°C. A remoção do agente direcionador de estrutura foi feito por calcinação do material sob fluxo de nitrogênio de 50mL.min⁻¹ por 6 h, seguido de fluxo de ar sintético, 50mL.min⁻¹, por 6 h, a temperatura de 550°C. As etapas da preparação da MCM-41 são descritas no fluxograma abaixo (Esquema 1):



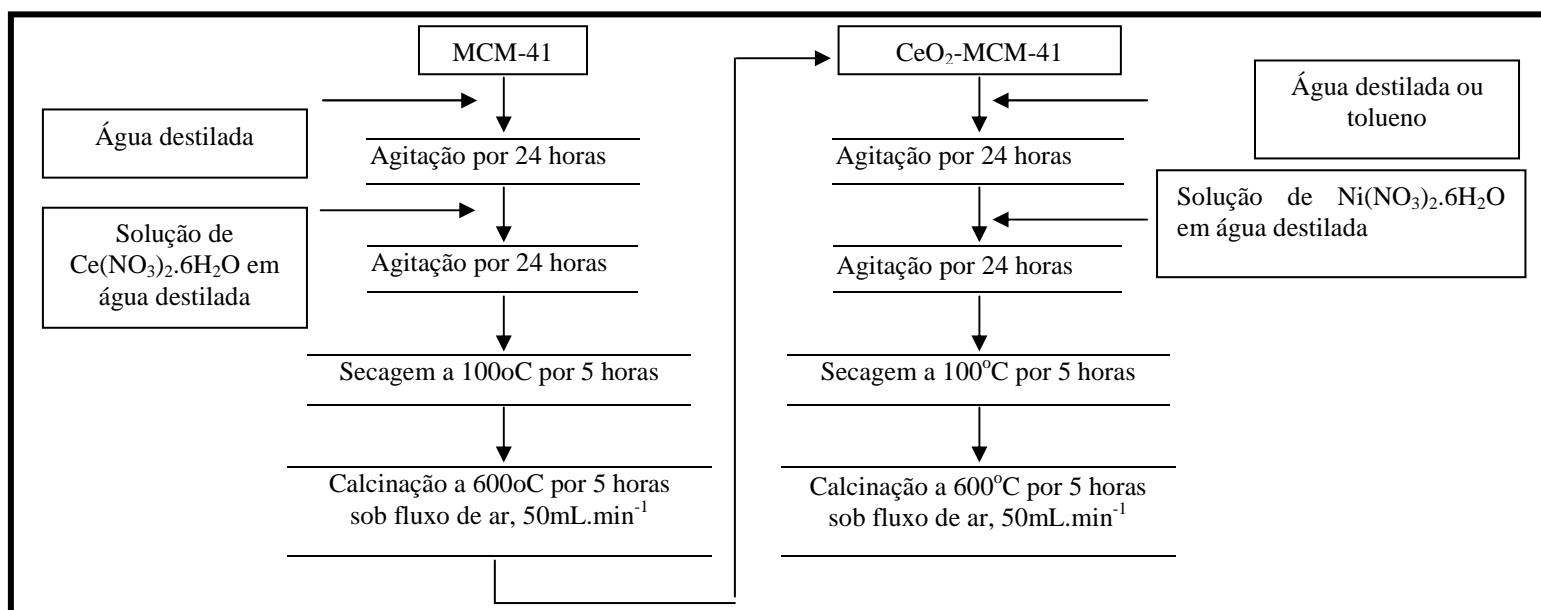
Esquema 1. Fluxograma de preparação do suporte MCM-41.

- Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados pela rota de impregnação por via úmida de modo a obter as seguintes porcentagens:

- Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20% w/w de Ni;
- Pd/MCM-41, teor 1% w/w de Pd
- Pd-Ni/MCM-41, teores 1% e 10% w/w de Pd e Ni, respectivamente;
- Ni/CeO₂-MCM-41, teores 10% e 10% w/w de níquel e cério, respectivamente.

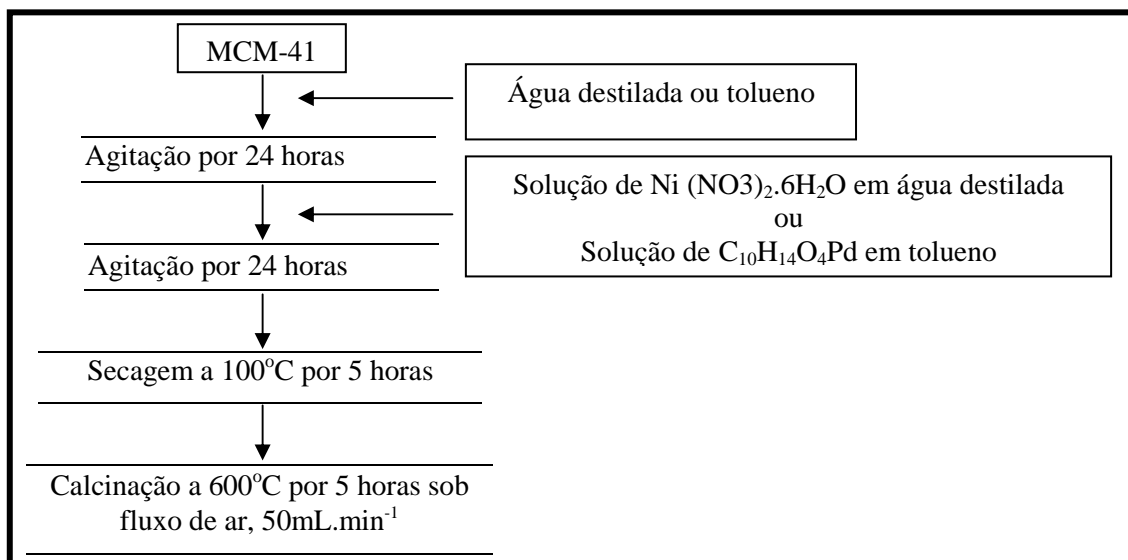
A preparação do catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 consistiu, em uma primeira etapa, na preparação do suporte CeO₂-MCM-41. Este foi obtido por impregnação úmida da MCM-41 com solução aquosa de nitrato de cério hexahidratado. Após, o material obtido foi seco em banho de óleo, a 80°C, posteriormente em estufa, a 110°C e calcinado a 600°C por 5 h sob fluxo de 50mL.min⁻¹ de ar sintético. O suporte modificado CeO₂-MCM-41 foi então impregnado com nitrato de níquel hexahidratado, utilizando-se como solvente água. Após impregnação, o material foi seco em banho de óleo, a 80°C e posteriormente em estufa, a 100°C por 5 h e finalmente calcinado a 600°C sob fluxo de 50mL.min⁻¹ de ar sintético, por 5 h. As etapas de preparação do catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 são descritas no Esquema 2:



Esquema 2. Fluxograma de preparação dos catalisadores modificados com cério.

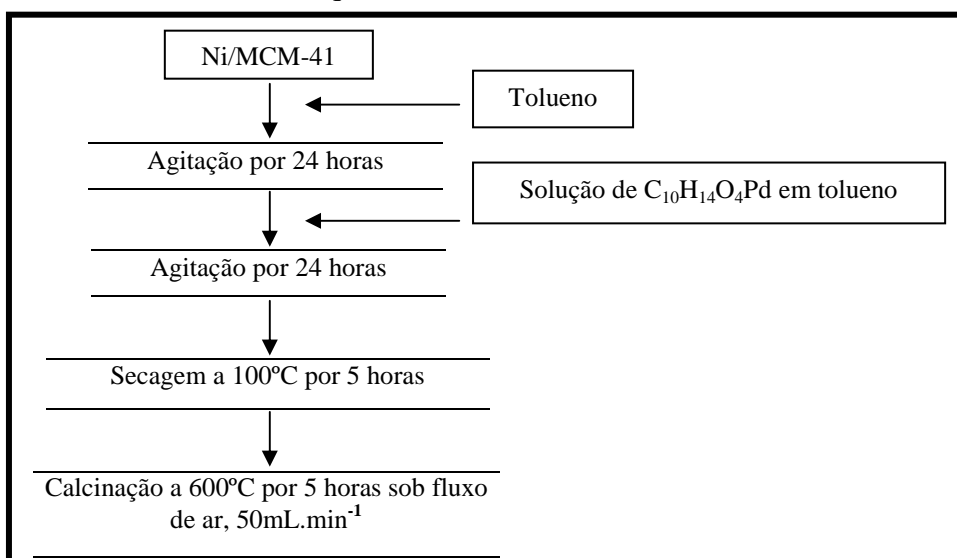
As amostras Pd/MCM-41 e Ni/MCM-41 foram sintetizadas via impregnação úmida da MCM-41 em soluções contendo nitrato de níquel hexahidratado ou acetilacetato de paládio, utilizando-se como solvente água, para os catalisadores de níquel, ou tolueno, para amostras de paládio. Após a impregnação, a suspensão foi seca

em banho de óleo, a 80°C, e posteriormente em estufa, a 100°C por 5 h e finalmente, o material foi calcinado a 600°C sob fluxo de 50mL.min⁻¹ de ar sintético, por 5 h. As etapas da preparação dos catalisadores Pd/MCM-41 e Ni/MCM-41 são ilustradas no Esquema 3:



Esquema 3. Fluxograma de preparação dos catalisadores Ni/MCM-41 e Pd/MCM-41.

A amostra bimetálica Pd-Ni/MCM-41 foi sintetizada por impregnação úmida do material Ni/MCM-41, previamente sintetizado, com solução de acetilacetato de paládio em tolueno. Após, o produto obtido foi seco em estufa e calcinado a 600°C por 5 h sob fluxo de 50mL.min⁻¹ de ar sintético. As etapas da preparação do catalisador Pd-Ni/MCM-41 são descritas no Esquema 4:



Esquema 4. Fluxograma de preparação do catalisador Pd-Ni/MCM-41.

3.2. Caracterizações

3.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a remoção do direcionador de estrutura da MCM-41 após a calcinação foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho num aparelho Jasco modelo Valor III na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com as amostras prensadas em pastilhas de KBr.

3.2.2. Difração de raios X (DRX)

As análises foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados num intervalo de $2\theta = 1^\circ - 80^\circ$, com velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ para o suporte e catalisadores de níquel e $0,25^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ para as amostras contendo paládio. A avaliação da estabilidade térmica do suporte MCM-41 foi conduzida acoplado-se ao difratômetro de raios X acima citado uma câmara de alta temperatura em que as amostras foram aquecidas sob atmosfera de ar numa faixa de temperatura de 25°C a 1000°C , registrando-se os difratogramas com o decorrer do aquecimento. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

3.2.3. Medida de área específica pelo método BET

As determinações de área superficial específica foram obtidas por meio de adsorção de N₂ pelo método BET. As amostras foram previamente tratadas a 350°C, sob fluxo de N₂ por 3 h. O equipamento utilizado nas medidas foi um ASAP 2020.

3.2.4. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Nestas análises, as amostras foram metalizadas com ouro e as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550 usando tensão de aceleração de 15kV.

3.2.5. Análise quantitativa da composição dos catalisadores por fluorescência de raios X (XRF)

A determinação da composição química dos catalisadores foi feita em espectrômetro por fluorescência de raios X utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800. A metodologia de análise utilizou curvas de calibração. Tanto os padrões quanto as amostras foram analisados em forma de pastilhas prensadas que consistiam de uma mistura de ácido bórico e do material a ser analisado.

3.2.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os dados de XPS foram obtidos num espectrômetro marca VG, modelo Escalab MKII, com analisador esférico, utilizando radiação Al K α (1486,6 eV) sob energia de 50 eV para espectro de alta resolução, operando sob vácuo de 5.10⁻⁹ torr.

3.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV/Vis (DRS UV/Vis)

A confirmação das espécies presentes nos catalisadores pós-calcinação foi realizada por DRS UV/Vis, utilizando um equipamento Varian, modelo Cary 500, dotado de acessório para reflectância difusa com geometria tipo “praying mantis”, na faixa de 180 a 800 nm. As amostras foram pré-tratadas em estufa a 100°C por 12 h e mantidas em dessecador até a hora da análise. A referência usada para os catalisadores foi a MCM-41.

Obtida a relação entre a reflectância da amostra e a reflectância da referência, a cada comprimento de onda, a função Schuster-Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ foi calculada pela Equação 36^[97]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (36)$$

Em que:

R_∞ é a razão entre a intensidade da luz refletida pela amostra e a refletida pela referência. As curvas foram expressas como $F(R_\infty)$ versus comprimento de onda em nanômetros.

3.2.8. Quimissorção de H₂

O equipamento utilizado nas medidas de quimissorção foi um Micromeritics/Chemisorb – 2720. A área metálica superficial e a dispersão metálica foram calculadas através de estudos de dessorção termoprogramada (TPD). As amostras

foram pré-reduzidas com uma mistura 10,08%(vol/vol) H₂/Ar, numa taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C, permanecendo por 2h nessa temperatura. Em seguida as amostras foram resfriadas em argônio puro e permaneceram 2h em temperatura ambiente e logo após, aquecidas a 15°C/min até 800°C.

- Memória de cálculo:

1. Condições das injeções de referência da mistura H₂/Ar:

Concentração da mistura: 10,08% (vol/vol);

Volume de injeção: 0,4ml;

A_{média} relativa às injeções: 0,04568.

A dispersão e área metálicas, assim como, tamanho de partícula foram calculados a partir do volume de H₂ quimissorvido. As estequiometrias Ni:H e Pd:H foram consideradas iguais a 1, como já descrito na literatura por diversos autores^{[95], [96]}. As equações utilizadas, de forma simplificada, são relacionadas abaixo:

$$\text{Área metálica (m}^2\text{/g}_{\text{cat}}) = \frac{\text{Quantidade de metais na superfície (átomos}_{\text{metal/g catalisador}})}{\text{Área atômica (m}^2\text{/átomo de metal)*}} \quad (37)$$

$$* A_{\text{Ni}} = 0,0649 \text{ nm}^2\text{/átomo}^{[95]},$$

$$A_{\text{Pd}} = 0,07895 \text{ nm}^2\text{/átomo}^{[96]}.$$

$$\text{Dispersão (\%)} = \frac{\text{Número de átomos de metais na superfície (g}_{\text{metal/g catalisador}})}{\text{Número de átomos de metais total (g}_{\text{metal/g catalisador}})} \quad (38)$$

Diâmetro de partícula (dp):

- Catalisadores de Ni:

$$dp=1,01 / D \quad (\text{Adaptado de Sales et al., 1999})^{[96]} \quad (39)$$

- Catalisadores de Pd:

$$dp=1,12 / D \quad (\text{Adaptado de Sales et al., 1999})^{[96]} \quad (40)$$

Para o catalisador Pd-Ni/MCM-41 considerou-se a Equação 39 por esta amostra conter quantidades maiores de Ni do que de Pd.

3.2.9. Redução à temperatura programada (TPR-H₂)

O estudo da redutibilidade dos catalisadores foi conduzido em duas formas:

- Catalisadores Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41:

Estes experimentos foram conduzidos no equipamento Micromeritics Chemisorb – 2720. Tipicamente uma massa de 200mg foi pré-tratada sob fluxo de ar sintético com vazão de 30mL. min⁻¹, na temperatura de 350°C por uma hora. Em seguida, as amostras foram submetidas a aquecimento na mistura H₂/Ar (10% H₂ em mol) de 0° a 600°C, sob fluxo de 25mL. min⁻¹, numa taxa de aquecimento de 10°. min⁻¹. Em todos os experimentos acompanhou-se o sinal relativo ao consumo de H₂.

- Catalisadores Ni/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41:

Estes experimentos foram conduzidos em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas com detector quadrupolar (QMS). Nestes experimentos foram utilizadas massas de catalisadores de forma a obter 15% de NiO em todos os experimentos. Desta forma, as amostras foram colocados em um reator de quartzo, em forma de U. O pré-tratamento consistiu em aquecimento, numa taxa de 10°. min⁻¹, da temperatura ambiente até 500°C, sob fluxo de ar de 30mL.min⁻¹. Após, o sistema foi resfriado, sob fluxo de He (30mL.min⁻¹), até a temperatura ambiente. Em seguida, as análises foram realizadas utilizando-se a mistura H₂/He (5% H₂ em mol), com fluxo de 30mL.min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ de 25°C à 1000°C. Monitorou-se os sinais relativos a H₂ (m/z = 2), H₂O (m/z=18).

3.2.10. Reação superficial termoprogramada com metano (TPSR-CH₄)

As medidas de reação superficial termoprogramada com metano (TPR-CH₄) foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, QMS 200).

- TPSR-CH₄ com amostras pré-oxidadas

Nestes experimentos uma massa de 200 mg dos catalisadores foi pré-tratada em fluxo de ar, 30mL. min⁻¹, da temperatura ambiente até 500°C. Após, o sistema foi resfriado, sob fluxo de He (30mL.min⁻¹), até a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram submetidas a aquecimento na mistura CH₄/He (5% CH₄ em mol), 30mL. min⁻¹, até 1000°C e permaneceram nesta temperatura até completa estabilização dos sinais monitorados: CH₄ (m/z =16), CO (m/z = 28), CO₂ (m/z = 44), H₂ (m/z = 2), H₂O (m/z=18).

- TPSR-CH₄ com amostras pré-reduzidas

Nestes experimentos, uma massa de 200 mg dos catalisadores foi pré-tratada em fluxo da mistura H₂/He (5% H₂ em mol), 30mL. min⁻¹, da temperatura ambiente até 800°C. Após, o sistema foi resfriado, sob fluxo de He (30mL.min⁻¹), até a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram submetidas a aquecimento na mistura CH₄/He (5% CH₄ em mol), 30mL. min⁻¹, até 1000°C e permaneceram nesta temperatura até completa estabilização dos sinais monitorados: CH₄ (m/z =16), CO (m/z = 28), CO₂ (m/z = 44), H₂ (m/z = 2), H₂O (m/z=18).

3.2.11. Reação Superficial a Temperatura Programada com alimentação de CH_4/O_2 (TPSR)

As medidas foram conduzidas em regime transiente em um microreator de quartzo em forma de U contendo 200 mg de catalisador diluídos com 200 mg de grânulos de quartzo. O pré-tratamento consistiu em aquecimento na mistura H_2/He (5% H_2 mol), da temperatura ambiente a 800°C . Depois, o sistema foi resfriado sob fluxo de hélio até 30°C . As análises foram realizadas por meio de aquecimento do sistema até 1000°C , a uma taxa de 10°.min^{-1} , sob fluxo de 50mL.min^{-1} de uma mistura 30% CH_4 , 70% ar, de forma a obter uma razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de controladores de fluxo MKS, modelo 247. O reator operou a uma velocidade espacial de $\text{GHSV} = 15.000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200, conectado na saída de reator. Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações de reagentes e produtos foram: $m/z = 15$ e 16 (CH_4), $m/z = 18$ (H_2O), $m/z = 28$ (CO), $m/z = 32$ (O_2), $m/z = 44$ (CO_2).

3.2.12. Espectroscopia de absorção por raios X (XANES)

As análises foram realizadas na linha de luz D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha de luz foi equipada com um cristal de $\text{Si}(111)$, operando no modo Bragg, para seleção do intervalo de comprimento de onda de raios X desejado ($8200 - 8550\text{eV}$). O feixe foi focalizado diretamente sobre a amostra fixada em um porta-amostra de cerâmica posicionado no interior de um tubo de

quartzo (reator). As extremidades do tubo de quartzo foram fechadas por flanges de alumínio com janelas de Kapton. O reator foi purgado com He (30 mL min^{-1}), por 30 minutos, para limpeza do sistema e posteriormente, purgado com os gases adequados para simular os experimentos de TPR e teste catalítico, seguindo as mesmas condições utilizadas nestes experimentos. O aquecimento foi feito por um forno de lâmpadas de halogênio com controle de temperatura de $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$. Os espectros foram coletados com tempo de exposição de 15 ms e 50 acumulações para cada borda. Um espectro do Ni foil foi medido para calibração de energia.

3.3. Avaliação Catalítica

A reação de oxidação parcial do metano foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica. A redução dos catalisadores foi feita sob fluxo de H_2 (30 mL.min^{-1}) a 500°C por 1 h, para o catalisador Pd/MCM-41, e a 800°C por 2 h, para os catalisadores contendo Ni. Em seguida, os catalisadores foram aquecidos até a temperatura de reação (800°C) sob N_2 . A reação foi realizada com razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ (vazão total = 100 mL. min^{-1}); massa de catalisador = 10 mg (para as amostras contendo Ni) e 30 mg (para as amostras contendo Pd) e massa de diluente (quartzo) = 46 mg. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (Agilent 6890) equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010 (Chrompack).

As conversões de CH_4 , seletividades a H_2 e CO foram calculados através das seguintes equações:

Conversão de metano:

$$X_{CH_4} = \frac{\text{fração mássica} - (\text{massa}_{total} / \text{massa}_{CH_4})}{\text{fração mássica}} \quad (41)$$

Seletividades:

$$S_{H_2} = \frac{\frac{m_{H_2}}{2}}{\left(\frac{m_{H_2}}{2} + \frac{m_{C_2H_4}}{28} + \frac{m_{C_2H_6}}{30} + \frac{m_{H_2O}}{18} \right)} \times 100 \quad (42)$$

$$S_{CO} = \frac{\frac{m_{CO}}{28}}{\left(\frac{m_{CO}}{28} + \frac{m_{C_2H_4}}{28} + \frac{m_{C_2H_6}}{30} + \frac{m_{CO_2}}{44} \right)} \times 100 \quad (43)$$

$$S_{CO_2} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{44}}{\left(\frac{m_{CO}}{28} + \frac{m_{C_2H_4}}{28} + \frac{m_{C_2H_6}}{30} + \frac{m_{CO_2}}{44} \right)} \times 100 \quad (44)$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{\frac{m_{C_2H_4}}{28}}{\left(\frac{m_{CO}}{28} + \frac{m_{C_2H_4}}{28} + \frac{m_{C_2H_6}}{30} + \frac{m_{CO_2}}{44} \right)} \times 100 \quad (45)$$

$$S_{C_2H_6} = \frac{\frac{m_{C_2H_6}}{30}}{\left(\frac{m_{CO}}{28} + \frac{m_{C_2H_4}}{28} + \frac{m_{C_2H_6}}{30} + \frac{m_{CO_2}}{44} \right)} \times 100 \quad (46)$$

4. *RESULTADOS E DISCUSSÃO*

4.1 Caracterizações da peneira molecular MCM-41

Há uma grande variedade de métodos empregados na caracterização de peneiras moleculares do tipo MCM-41 bem estabelecidos na literatura. Neste trabalho foram utilizados alguns destes, considerados fundamentais por alguns autores para caracterização do material sintetizado ^{[78], [98]}.

4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (I. V.) – Determinação dos grupos funcionais.

O espectro na região do infravermelho do material mesoporoso do tipo MCM-41, amostra não-calcinada (Figura 20), apresenta uma banda larga de absorção acima de 3000 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H relativa a água adsorvida como também aos grupos silanóis possivelmente presentes na superfície da peneira. Uma outra banda em 1653 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação O-H da água ^{[78], [98]}.

Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} as bandas são atribuídas às vibrações fundamentais da rede ^[78]. As bandas em 1083 cm^{-1} e 961 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente, das ligações Si-O-Si de grupos silanóis em peneiras moleculares do tipo MCM-41 que não contém metais de transição ^{[78], [98]}.

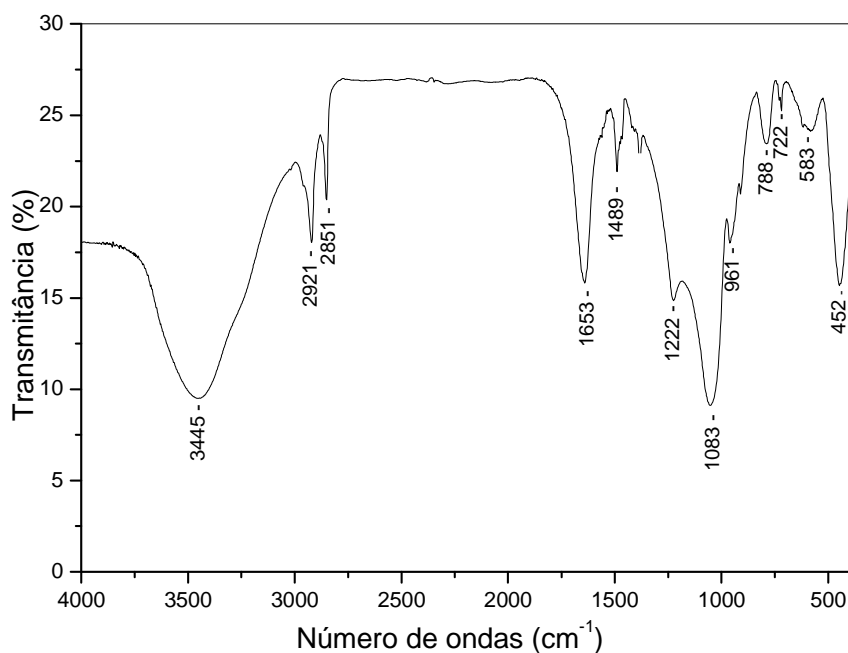


Figura 20. Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra MCM-41, não calcinada.

Além das bandas de absorção acima citadas, observa-se, também, no espectro duas bandas de baixa intensidade em torno de 2921 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} típicas de estiramento da ligação C-H em grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ presentes na espécie do surfactante ^[99]. A banda em 1489 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-C e/ou deformação da ligação C-H, ambas relacionadas ao agente direcionador de estrutura. Além destas, a banda em 722 cm^{-1} está relacionada à vibração da ligação C-H no grupo $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do surfactante ^[99]. Tais bandas referentes ao agente direcionador de estrutura não são observadas no espectro de absorção da amostra de MCM-41 após tratamento térmico (Figura 21). Tal fato deve-se a remoção total ou de parte significativa do *template* durante a calcinação, sugerindo a eficácia do tratamento térmico utilizado na síntese ^[100].

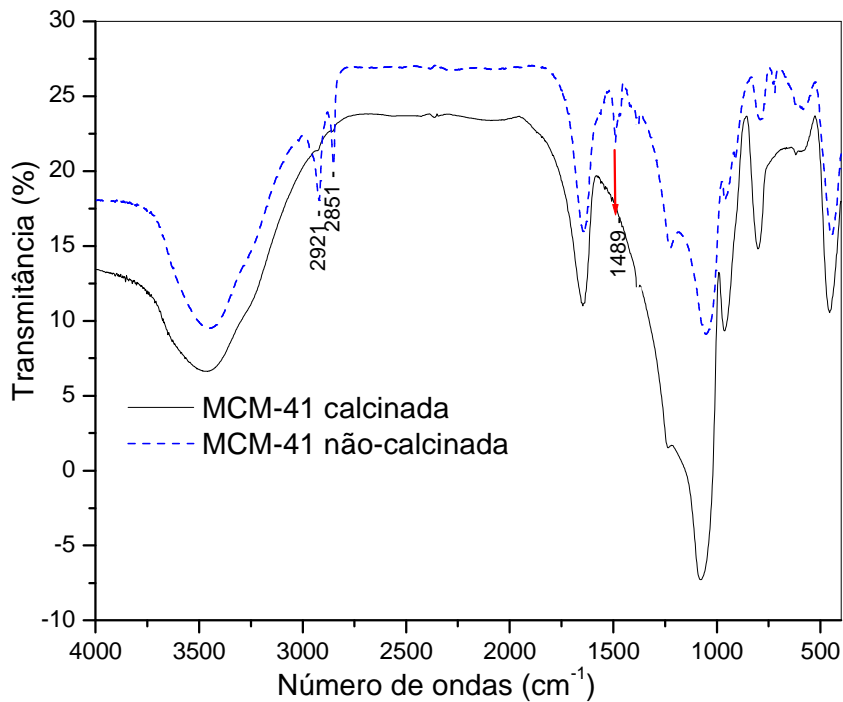


Figura 21. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MCM-41, calcinadas e não calcinadas.

4.1.2 Análise estrutural por difração de raios X (DRX)

A utilização da difração de raios X como método de caracterização de materiais amorfos, como peneiras do tipo MCM-41, pode ser utilizado desde que o material apresente ordenamento estrutural a longo alcance. Isto é visto analisando-se o difratograma de raios X da MCM-41 sintetizada (Figura 22), em que pode-se distinguir quatro planos indexados a uma estrutura hexagonal bem ordenada, característicos da MCM-41: (100), (110), (200) e (210), correspondente aos ângulos de difração 2θ : 2,35°; 4,08°; 4,71° e 6,25°. Estas atribuições estão em concordância com trabalhos publicados na literatura ^{[78], [58], [101]}, os quais sugerem que no difratograma da MCM-41 geralmente há três picos de difração bem resolvidos (as três primeiras difrações) e um quarto pico, com intensidade notavelmente mais baixa, relativo ao plano de difração (210), que algumas vezes está presente.

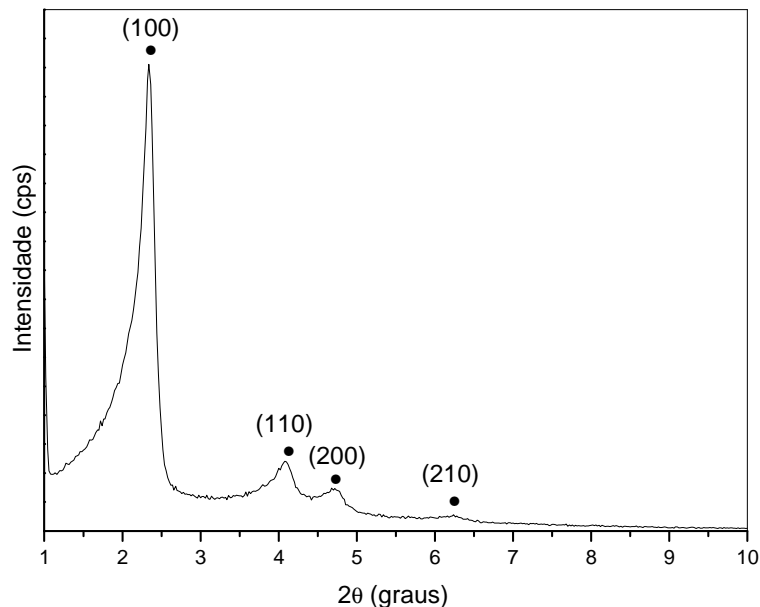


Figura 22. Difratoograma de raios X do suporte MCM-41.

Segundo Lensveld ^[58], a cela unitária hexagonal da MCM-41 apresenta os parâmetros de rede $a = b$ e $c = \infty$. Em razão de os parâmetros a e b serem da ordem de nanômetros, em vez de décimos de nanômetros, como usualmente é encontrado nos cristais, os raios X são difratados somente em baixos ângulos. Por isto, a caracterização da MCM-41 com difração de raios X apresenta um difratograma com um número limitado de linhas de difração, todos situados em baixos ângulos.

O padrão de raios X referente ao plano (100) é o pico de maior intensidade de difração e está relacionado à simetria hexagonal da amostra. Os demais picos, secundários, reforçam um alto grau de ordenamento dos tubos da estrutura da MCM-41 ^[102]. Segundo Gonzaga ^[78], a distância interplanar d_{100} , calculada por meio da lei de Bragg, compreende a soma dos raios dos tubos, característicos da MCM-41 e a distância entre eles. Essa distância está relacionada com a unidade de cela unitária (a_0) (Figura 23) e a espessura da parede dos tubos ^[78], ^[103]. Tais parâmetros são calculados como descritos nas Equações 47 e 48, respectivamente ^[102].

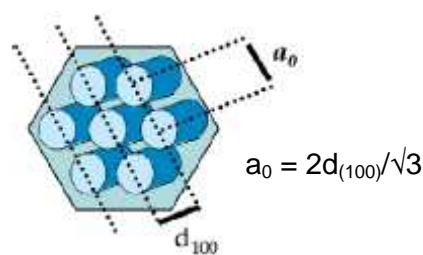


Figura 23. Representação esquemática da estrutura da MCM-41 ^[102].

$$a_0 = \frac{2 * d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (47)$$

$$\Delta = a_0 - D_p \quad (48)$$

Em que:

a_0 = unidade de cela unitária;

Δ = espessura da parede dos poros da MCM-41;

D_p = diâmetro dos poros da MCM-41, obtido através da isoterma de adsorção de N_2 que será visto adiante.

Através da Equação 47 calculou-se a unidade de célula unitária igual a 43,6 Å, valor este em concordância com dados já descritos na literatura [104].

A estabilidade térmica da MCM-41 foi avaliada registrando-se os difratogramas de raios X em temperaturas que variaram de 25°C a 1000°C (Figura 24). Analisando-se os resultados, observa-se que os picos de difração relativos a MCM-41 diminuem de intensidade com o aumento da temperatura, sugerindo que há uma diminuição do ordenamento da estrutura deste material, mas a estrutura hexagonal característica desta peneira é preservada. Tais resultados indicam que a MCM-41 é termicamente estável na faixa de temperatura estudada por DRX.

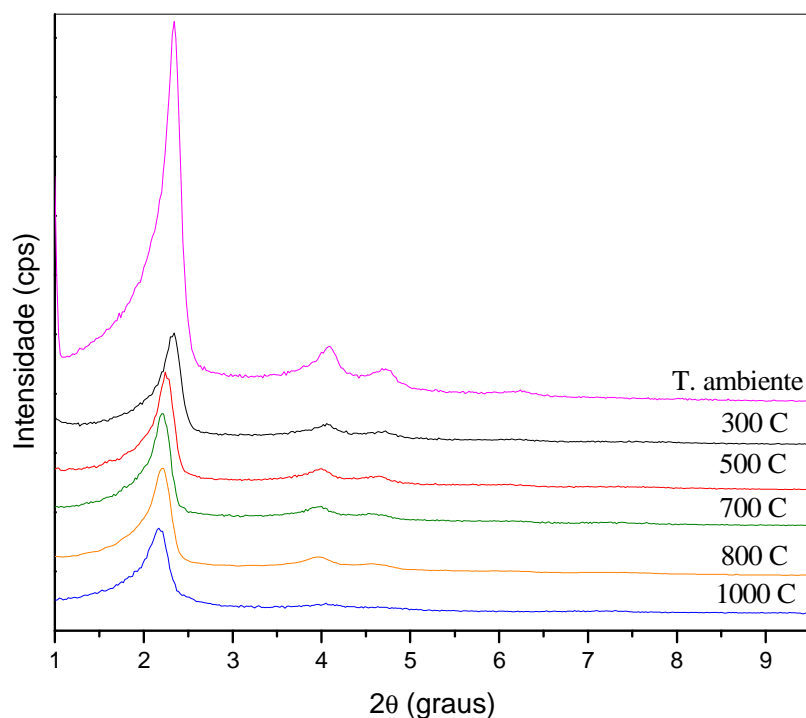


Figura 24. Difratogramas de raios X do suporte MCM-41 em várias temperaturas.

4.1.3. Propriedades texturais

As propriedades texturais da MCM-41 como: área superficial, volume e tamanho de poros foram investigadas por fisissorção de nitrogênio a 350°C. A área específica foi calculada pelo método BET, enquanto o volume e diâmetro dos poros foram determinados pelo método BJH. Além disso, a técnica também revela em que extensão a área superficial medida está associada com micro, meso e/ ou macroporos.

De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma de adsorção de N₂ característica da MCM-41 é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos [98], como ilustrado na Figura 25, em que são apresentadas as curvas de adsorção e dessorção. Nestas isotermas, três regiões distintas podem ser discernidas. Em pressões relativas baixas ($p/p_0 < 0,20$ atm), uma grande quantidade de N₂ é fisissorvida. Esta observação é usualmente atribuída [58], [78] à condensação de nitrogênio dentro dos microporos do material. Como descrito anteriormente, entretanto, a MCM-41 é um material completamente mesoporoso e não contém microporos. Assim, este processo é devido à adsorção de nitrogênio formando uma monocamada nas superfícies interna e externa da MCM-41. Como a área superficial da MCM-41 é muito elevada a formação de uma monocamada requer uma grande quantidade de nitrogênio [58].

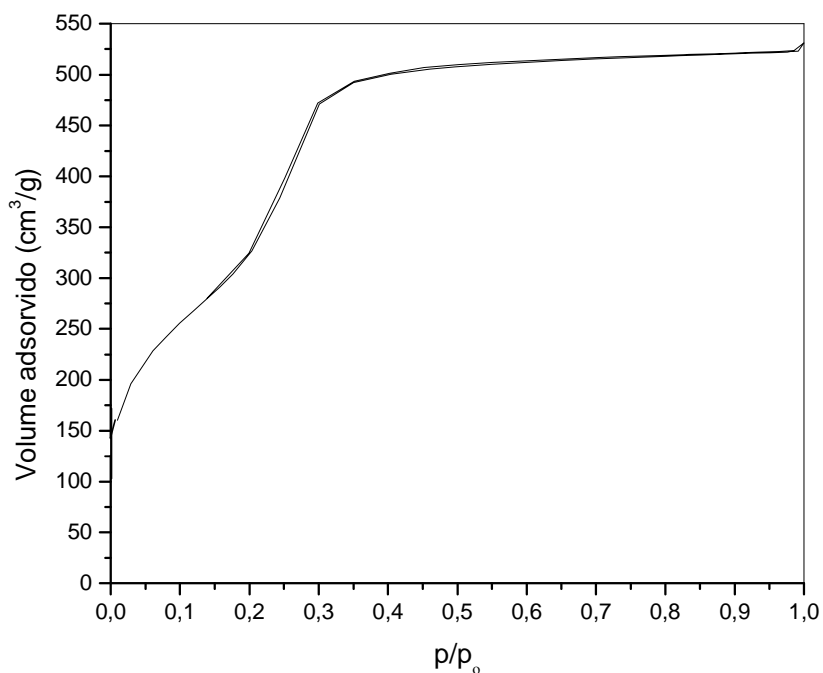


Figura 25. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ sobre a peneira MCM-41.

Em uma pressão relativa de nitrogênio de aproximadamente $p/p_0 = 0,30$, observa-se um aumento considerável da quantidade adsorvida de nitrogênio. Tal fato, segundo a literatura ^{[58], [78]}, é causado pela condensação de nitrogênio por capilaridade dentro dos mesoporos, ou seja, os mesoporos da MCM-41 tornam-se rapidamente preenchidos por nitrogênio líquido, desde que o menisco do filme de nitrogênio líquido dentro dos mesoporos torna-se termodinamicamente instável nesta pressão. Como o preenchimento dos mesoporos ocorre em intervalos de pressão relativa pequenos, os poros associados com este processo devem ser aproximadamente iguais em tamanho. Isto é confirmado pelo fato de que a curva de dessorção coincide quase completamente com a isoterma de adsorção neste intervalo de pressão, formando um estreito *loop* de histerese, indicando uniformidade do tamanho dos mesoporos. Além disto, o formato das curvas e o *loop* de histerese são característicos de mesoporos cilíndricos, os quais constituem a estrutura da MCM-41 ^[58].

Quando os mesoporos estão completamente preenchidos com nitrogênio somente a superfície externa da MCM-41 permanece acessível para adsorção de nitrogênio. Assim, em pressões relativas $p/p_0 > 0,45$, o processo está associado com adsorção de N_2 em multicamadas na superfície externa da MCM-41. A baixa inclinação da curva nesta região indica que a superfície externa da MCM-41 é menor que a interna. De fato, Voegtlin e colaboradores ^[105] determinaram a área superficial da MCM-41 com os mesoporos completamente preenchidos (com *template*) com valor de aproximadamente $10m^2 \cdot g^{-1}$.

Com base na isoterma de adsorção/dessorção de N_2 calculou-se, pelo método BET, a área superficial específica da peneira do tipo MCM-41 sintetizada neste trabalho igual a $1099 m^2 \cdot g^{-1}$. Este valor está em concordância com dados publicados previamente por vários autores ^{[58], [74], [98], [104]}.

Os valores de diâmetro e volume dos poros da peneira sintetizada foram iguais a 3,35 nm e 0,91 cm³/g, respectivamente, sendo, portanto, classificada como material mesoporoso [29]. Com os dados determinados pela isoterma de adsorção/ dessorção de N₂ e com a Equação 49 determinou-se a espessura das paredes da MCM-41 igual a 1,0 nm, valor este em concordância com resultados descritos por Wu e colaboradores [104]. Em geral, observa-se na literatura [58], [103] relatos de espessura de parede da MCM-41 inferiores a 1,0 nm. Segundo Gonzaga [78] quanto maior a espessura da parede dos tubos na MCM-41, maior a estabilidade térmica e hidrotérmica deste material.

4.1.4. Propriedades morfológicas

A morfologia da peneira MCM-41 foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 26 é ilustrada a micrografia da MCM-41 em baixa ampliação em que se verifica a homogeneidade das partículas da peneira em toda sua extensão.

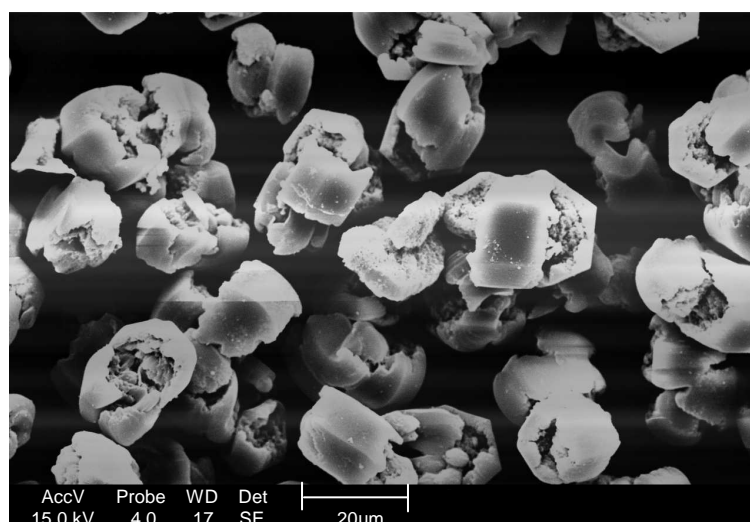


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41. Ampliação 700 X.

A micrografia mais ampliada da MCM-41 é mostrada na Figura 27, em que se observa o formato hexagonal das partículas da peneira, apresentando tamanho em torno de 15,2 μm , conforme descrito na literatura [58].

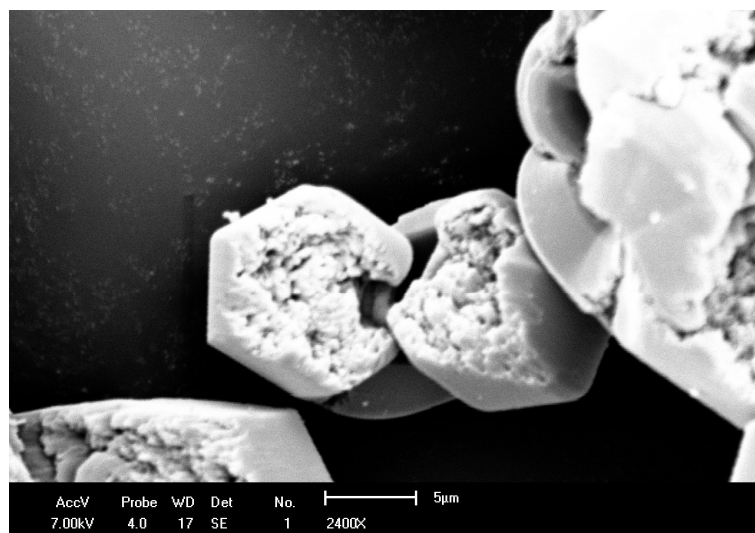


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41. Ampliação 2400 X.

4.2. Catalisadores suportados em MCM-41

4.2.1. Adsorção/ dessorção de N_2

A Tabela 7 ilustra os resultados de área BET, volume e diâmetro de poros obtidos por adsorção de N_2 . Observa-se uma diminuição significativa da área superficial, diâmetro e volume de poros dos catalisadores quando comparados à MCM-41. Resultados similares foram relatados por Berndt e colaboradores [88] sobre a impregnação do vanádio na estrutura do MCM-41 e foram atribuídos a obstrução dos canais mesoporosos pela incorporação de espécies VO_x sobre as paredes da MCM-41, sendo indicativo da existência de incorporação de tais óxidos metálicos aos canais da MCM-41 [58].

De acordo com os dados obtidos observa-se que a impregnação de níquel e/ou cério ao suporte MCM-41 afetou mais significativamente as propriedades texturais dos materiais sintetizados do que a impregnação do paládio. Isto é devido à diferença de teores de níquel, cério e paládio, usados nas sínteses dos catalisadores em torno de 10%, 10% e 1%, respectivamente. (Tabela 7).

Tabela 7. Área específica, volume e diâmetro de poros do suporte MCM-41 e amostras sintetizadas.

Catalisador	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
MCM-41	1099	0,89	3,26
10% Ni/MCM-41	465	0,23	1,98
Pd/MCM-41	1083	0,87	3,21
Pd-Ni/MCM-41	390	0,19	1,94
Ni/CeO ₂ -MCM-41	351	0,17	1,93

4.2.2. Difractometria de raios X

Nas Figuras 28 - 31 são apresentados os perfis de DRX dos catalisadores suportados em MCM-41. Observa-se, em baixos ângulos (Figura 28), que os perfis de DRX dos catalisadores apresentaram picos de difração característicos da peneira MCM-41 indicando a presença desta estrutura ordenada mesmo após a calcinação dos materiais. Percebe-se, entretanto, que tais picos de difração diminuem de intensidade, sugerindo uma possível desorganização na estrutura da MCM-41 causada pela impregnação dos precursores metálicos e posterior calcinação dos catalisadores.

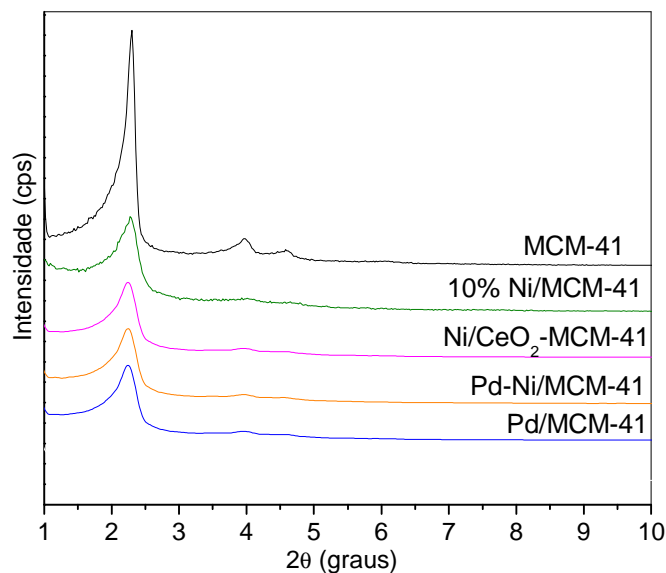


Figura 28. Perfis de DRX, em baixos ângulos, dos catalisadores: Ni/MCM-41, Ni/CeO₂-MCM-41, Pd-Ni/MCM-41, Pd/MCM-41.

Nas Figuras 29 a 31 são mostrados os perfis de DRX dos catalisadores suportados em MCM-41 em regiões de altos ângulos ($10^\circ < 2\theta < 80^\circ$). Segundo tais perfis, os catalisadores contendo níquel apresentam como única fase relativa a este metal, NiO num arranjo octaédrico, com picos nos valores $2\theta = 37,2^\circ; 43,3^\circ; 62,9^\circ$; referentes aos planos (111), (200) e (220), respectivamente.

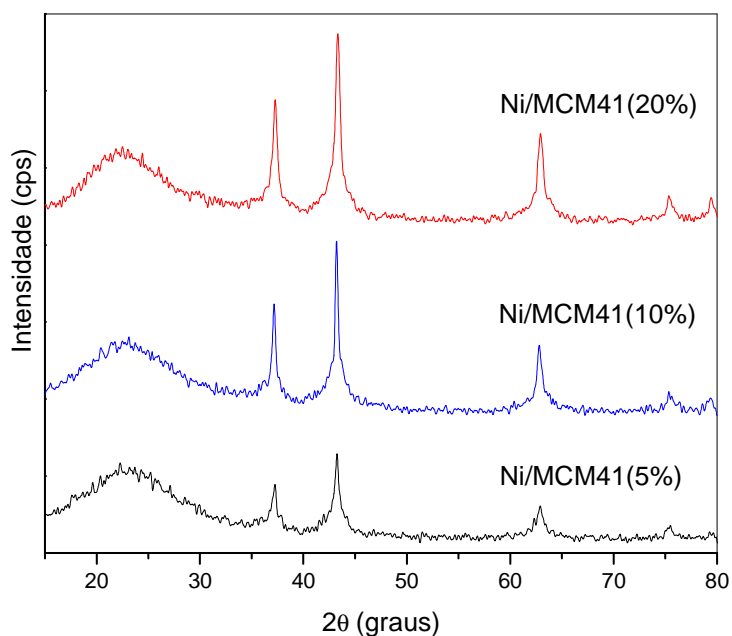


Figura 29. Perfis de DRX, em altos ângulos, dos catalisadores Ni/MCM-41.

Nas amostras contendo paládio, Figura 30, observa-se picos característicos da fase PdO, com certa cristalinidade, em um arranjo tetragonal, caracterizado pela presença de picos nos valores de $2\theta = 33,6^\circ; 42,0^\circ; 54,7^\circ; 60,8^\circ; 71,5^\circ$; característicos dos planos (101), (110), (112), (200) e (211), respectivamente. Na amostra Pd-Ni/MCM-41, observa-se, além dos picos relativos ao PdO, também aqueles relativos ao NiO, anteriormente descritos.

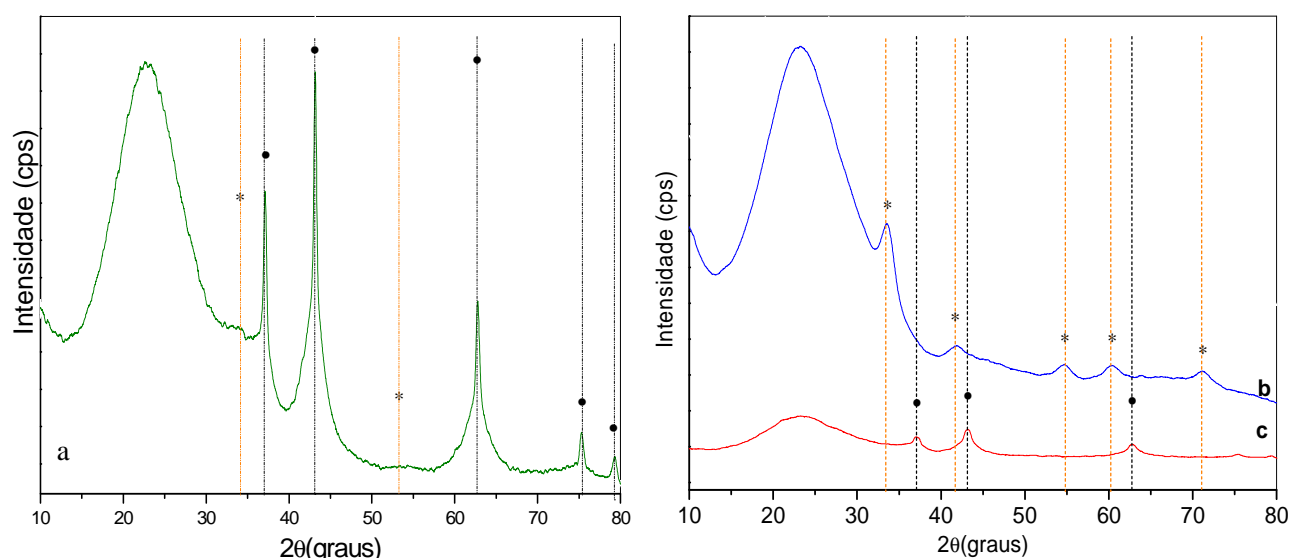


Figura 30. Perfis de DRX, em altos ângulos, dos catalisadores: (a) Pd-Ni/MCM-41; (b) Pd/MCM-41; (c) Ni/MCM-41. Legenda: (•) NiO; (*) PdO.

No catalisador modificado com cério (Figura 31), observa-se, além dos picos relativos a fase NiO, picos característicos ao CeO_2 , com baixa cristalinidade, num arranjo hexagonal, do tipo fluorita, caracterizado pela presença de picos em valores $2\theta = 28,5^\circ; 33,1^\circ; 47,5^\circ; 56,3^\circ$; referentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente.

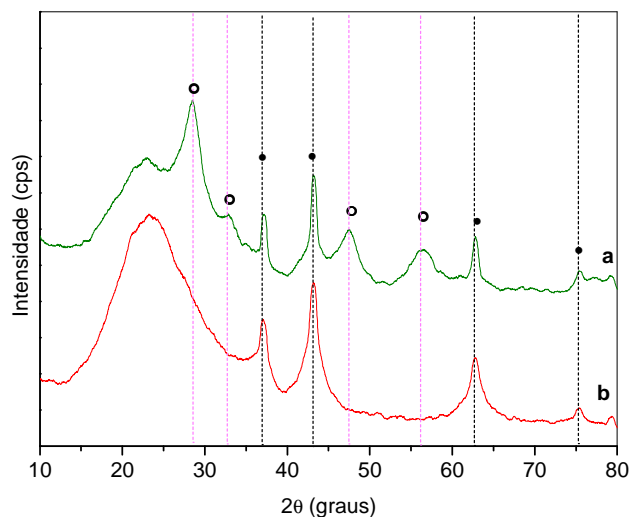


Figura 31. Perfis de DRX, em altos ângulos, dos catalisadores: (a) Ni/CeO₂-MCM-41; (b) Ni/MCM-41. Legenda: (○) CeO₂; (●) NiO.

Com base nos perfis de DRX e por meio da Equação de Debye-Scherrer (Equação 49), estimou-se o tamanho dos cristalitos de NiO, presente nos catalisadores.

$$L = \frac{K\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (49)$$

Em que:

L - dimensão média dos domínios monocristalinos, na direção perpendicular aos planos (hkl);

K - constante que depende da forma dos cristalitos (em geral ≈ 1);

λ - comprimento de onda da radiação X;

ε - largura angular, a meia-altura do pico principal de difração;

θ - ângulo de Bragg do pico considerado ^[29].

Para tais cálculos utilizou-se o ângulo de Bragg correspondente ao pico de difração mais intenso da fase em questão: NiO $2\theta = 43,3^\circ$, característico do plano (200). Em anexo (Figuras A1-A5) são mostradas as decomposições dos difratogramas, na região do pico principal de difração da fase NiO presente nos catalisadores. Os valores

estimados para o tamanho de cristalito (τ) dos catalisadores são descritos na Tabela 8. Vale a pena ressaltar que os tamanhos de cristalitos relativos as fases de paládio e cério não são mostrados, por se tratarem de valores abaixo da confiabilidade do método.

Os resultados de tamanho de cristalito estimado pela Equação de Debye-Scherrer (Tabela 8) indicam que a adição de Pd no sistema Ni/MCM-41 favoreceu um leve aumento do tamanho de cristalito de NiO. Tal fato pode ser atribuído às etapas de síntese destes catalisadores. Sabendo-se que a amostra Pd-Ni/MCM-41 foi sintetizada por impregnação sucessiva do precursor de paládio a uma parte do catalisador Ni/MCM-41, sugere-se que o tratamento térmico para decomposição dos precursores de paládio no catalisador bimetalico favoreceu a sinterização dos cristalitos de NiO, já formados na amostra Ni/MCM-41, contribuindo para o aumento do tamanho de cristalito de NiO no Pd-Ni/MCM-41 quando comparado ao Ni/MCM-41. Nota-se, entretanto, que o tamanho de cristalito do NiO foi mais fortemente influenciado pela modificação do suporte com a céria que favoreceu a formação de cristalitos menores de NiO do que no Ni/MCM-41. Isto indica que a presença de cério pode, nesta amostra, ter contribuído para o aumento da dispersão metálica em relação a amostra não-modificada.

A variação de teor de Ni nos catalisadores Ni/MCM-41 não provocou variações significativas no tamanho de cristalito de NiO, considerando a confiabilidade do método em 10%. Isto é indicativo, segundo estes cálculos, que a utilização da MCM-41 como suporte o método de impregnação das espécies ativas utilizado não foi fortemente influenciado pela quantidade de metal empregada.

Tabela 8. Tamanho de cristalito estimado pela Equação de Debye-Scherer correspondente a fase NiO presentes nos catalisadores.

Catalisador	τ_{NiO} (nm)
Ni/MCM-41 5%	24
Ni/MCM-41 10%	24
Ni/MCM-41 20%	25
Pd/MCM-41	-
Pd-Ni/MCM-41	27
Ni/CeO ₂ -MCM-41	15

4.2.3 Determinação quantitativa da composição química dos catalisadores:

Fluorescência (FRX) e Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Na Tabela 9 são apresentadas as composições totais dos catalisadores e na superfície, determinadas por FRX (utilizando-se curvas de calibração) e XPS, respectivamente. Os resultados de FRX indicam que as concentrações totais dos metais são próximos aos valores teóricos que são 10%, 10% e 1% w/w de níquel, cério e paládio, respectivamente.

Os resultados de XPS, relativos as concentrações atômicas dos metais na superfície, revelaram bandas nas raias Ni2p_{3/2}, Pd3d_{5/2}, Pd3d_{3/2}, Ce3d_{3/2} e Ce3d_{5/2} referentes a Ni, Pd Ce, respectivamente. De acordo com a Tabela 9, observa-se diferenças nas concentrações atômicas determinadas por FRX e XPS indicando uma distribuição heterogênea dos metais. Nos catalisadores que contém Ni, nota-se que os dados referentes ao Ni total são superiores àqueles da superfície, sugerindo que nestas

amostras o *bulk* destes catalisadores está mais enriquecido em espécies de Ni do que a superfície. Fato semelhante é observado em relação ao paládio, no catalisador Pd-Ni/MCM-41; entretanto, na amostra Pd/MCM-41, o teor de Pd na superfície é maior do que o Pd total medido por FRX, indicando uma maior concentração atômica deste metal na superfície em relação ao *bulk*. Além disto, observa-se que no catalisador modificado com céria a porcentagem de Ni na superfície é maior do que nas outras amostras, sugerindo que espécies de Ce ao recobrirem o suporte, ou parte dele, favoreceram a formação de cristalitos de NiO menores, segundo estimativa por Debye-Scherrer e, conseqüentemente, a presença de Ni na superfície.

Tabela 9. Resultados de FRX e XPS dos catalisadores em estudo.

<i>Amostra</i>	$\% Ni_{total}$	$\% Ni_{superf.}$ (Ni_{2p})	$\% Ce_{total}$	$\% Ce_{superf.}$ (Ce_{3d})	$\% P$ d_{total}	$\% Pd_{superf.}$ (Pd_{3d})
<i>Ni/MCM-41</i>	9,20	4,10	-	-	-	-
<i>Pd/MCM-41</i>	-	-	-	-	0,70	1,20
<i>Pd-Ni/MCM-41</i>	9,60	3,70	-	-	0,80	0,30
<i>Ni/CeO₂-MCM-41</i>	9,35	6,40	6,70	2,90	-	-

Os dados de Energia de ligação medidos por XPS são mostrados na Tabela 10. Os espectros de XPS dos catalisadores são mostrados em anexo. Os catalisadores contendo níquel apresentaram energias de ligação na região $Ni_{2p_{3/2}}$ em 854,4 eV, relativo a amostra Ni/CeO₂-MCM-41 e em 854,8 eV, relativo as amostras Ni/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41. Os espectros apresentaram também um segundo pico, representados nas decomposições em anexo, correspondente ao *multiplet splitting* em 856,6 eV, na amostra modificada com CeO₂ e em 857,1 eV, nos catalisadores Ni/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41. Valores semelhantes foram descritos na literatura e atribuídos ao Ni²⁺ na forma de NiO [106], [107]. Segundo os resultados, os catalisadores bimetálico e Ni/MCM-

41 apresentaram valores de energias de ligação em iguais valores, sendo indicativo de que nestas amostras as espécies NiO presentes na superfície são semelhantes. A amostra modificada com céria apresentou uma pequena diferença de valores de energias de ligação do Ni em relação aos outros catalisadores. Isto pode ser indicativo de que a presença de Ce pode ter contribuído para causar modificações eletrônicas em torno do Ni²⁺. É conhecido na literatura que o Ce na espécie CeO₂ possui capacidade redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ o qual ocorre com liberação de espécies de oxigênio. Estas espécies poderiam, então, doar densidade eletrônica ao Ni²⁺, favorecendo assim a diminuição da energia de ligação relativa ao NiO.

Tabela 10. Energias de ligação das regiões Ni2p_{3/2}, Pd3d_{5/2}, Pd3d_{3/2}, Ce3d_{3/2} e Ce3d_{5/2}, correspondentes aos catalisadores 10% Ni/MCM-41, Pd/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41.

	Pd/MCM-41	10%Ni/MCM-41	Pd-Ni/MCM-41	Ni/CeO ₂ -MCM-41
BE _{Pd3d5/2} (eV)	336,6	-	336,0	-
e				
BE _{Ce3d3/2} (eV)	337,8	-	337,9	-
BE _{Ni2p3/2} (eV)	-	854,8	854,8	854,4
	-	857,1	857,1	856,5
BE _{Ce3d5/2} (eV)	-	-	-	880,8 (v)
e	-	-	-	884,0 (v')
BE _{Ce3d3/2} (eV)	-	-	-	888,3 (v'')
	-	-	-	897,8 (v''')

O espectro de XPS do catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 é apresentado em anexo. A grande complexidade das estruturas observadas deve-se a hibridização do Ce4f com orbitais ligantes e a ocupação parcial do estado de valência dos orbitais 4f, que podem ser resolvidos em oito componentes ^[44]. As energias de ligação na raia do Ce3d, Tabela 10, indicam a coexistência das espécies Ce⁴⁺ e Ce³⁺ nas formas de CeO₂ e Ce₂O₃, respectivamente, na superfície do catalisador. De acordo com a literatura ^[44], a

existência de Ce^{3+} está associada com a formação de vacâncias de oxigênio, as quais podem existir sob condições oxidantes, como a calcinação utilizada na síntese do catalisador.

Alguns autores ^[108] sugerem que a quantidade de CeO_2 está correlacionada com o pico u''' da transição entre os estados inicial e final do orbital $4f_0$. Entretanto, u''' torna-se *fingerprint* das espécies Ce^{4+} , desde que Ce^{3+} não tem configuração $4f_0$. Assim, a intensidade relativa da área do pico u''' em relação a todas as contribuições do $Ce\ 3d$, pode ser utilizada como método para estimar as concentrações relativas Ce^{4+}/Ce^{3+} . Vale a pena ressaltar que a limitação deste método seria a não linearidade na relação da concentração de Ce^{4+} e Ce^{3+} ; entretanto, não existem dúvidas sobre a presença das duas espécies na superfície da amostra. Com base neste método, calculou-se as concentrações de Ce^{4+} e Ce^{3+} , apresentadas na Tabela 11. De acordo com os resultados 64% das espécies de Ce presentes na superfície estão no estado de oxidação $3+$, provavelmente, promovendo a existência de vacâncias de oxigênio.

Tabela 11. Energias de ligação de Ce e concentrações relativas das espécies.

Espécie	Ni/ CeO_2 -MCM-41	Relação Ce^{4+}/Ce^{3+}
Ce^{4+}	36	0,56
Ce^{3+}	64	
Total	100	

As amostras contendo Pd apresentam energia de ligação na raia $Pd_{3d5/2}$ entre 336,0 – 337,0 eV característico da espécie Pd^{2+} no PdO ^{[108], [109]}, em concordância com os dados de DRX. Além disto, as amostras apresentaram um pico em energia na raia $Pd_{3d3/2}$ mais elevada, entre 337,8 – 338,8 eV característico da espécie Pd^{4+} do PdO_2 ^[107].

Na Tabela 12 são apresentadas as concentrações relativas das espécies PdO e PdO_2 . Segundo tais dados, em ambos os catalisadores há maior concentração da espécie PdO na superfície, espécies termodinamicamente mais estáveis na temperatura de calcinação dos catalisadores.

Analisando-se os resultados abaixo, nota-se que na espécie PdO₂, com Pd no estado de oxidação 4+, os valores de energia de ligação em ambos os catalisadores são próximos, indicando que tais espécies são semelhantes; entretanto, a espécie PdO, com Pd no estado de oxidação 2+ apresenta energia de ligação mais elevada na amostra Pd/MCM-41, indicando que, neste catalisador, a densidade eletrônica em torno do Pd²⁺ é maior do que no catalisador bimetalico.

Tabela 12. Energias de ligação de Pd e concentrações relativas das espécies.

ESPÉCIES	Pd/MCM-41		Pd-Ni/MCM-41	
	EL(eV)	Conc. rel. (%)	EL(eV)	Conc.rel.(%)
PdO	336,6	63,9	336,0	57,4
PdO ₂	337,8	36,1	337,9	42,6
Total	-	100,0	-	100,0

4.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Para confirmar a identidade das espécies presentes nos catalisadores, foram realizadas as análises de UV-DRS. Na Figura 32 é mostrado o perfil de UV-DRS dos catalisadores Ni/MCM-41.

De acordo com a literatura ^[110], o íon Ni²⁺, com configuração eletrônica d8, apresenta 3 transições eletrônicas permitidas por spin, designadas como ³A_{2g}(F)→³T_{2g}(F), ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(F) e ³A_{2g}(F)→³T_{1g}(P) e denominadas de v₁, v₂ e v₃, respectivamente. A energia dessas bandas é dependente da natureza do ligante e ocorre em 770-1400; 500-900 e 370-523 nm, respectivamente. Dados ^[110] indicam que em vários sistemas somente duas bandas são observadas na região do visível e uma terceira banda na região do infravermelho, com compostos em que há ligantes de campo fraco coordenado ao centro metálico ou na região do ultravioleta para ligantes de campo forte. Para NiO essas bandas tem sido relatadas em 1160, 740 e 405 nm. Além disso, duas transições proibidas podem ser observadas ao redor de 670 nm e

460 nm, para NiO, além de uma banda de transferência de carga de alta intensidade posicionada em 220 nm.

Em função das considerações citadas no parágrafo acima as bandas de absorção ao redor de 380, 410 e 720 nm, presentes nos perfis dos espectros eletrônicos dos catalisadores Ni/MCM-41 (Figura 32), podem ser atribuídas a transições eletrônicas do NiO em um ambiente octaédrico^[30]. Além disto, todos os catalisadores apresentaram bandas de absorção no intervalo entre 220 – 350 nm atribuídas, com base na literatura^[111], a transferência de carga d-d relativa a espécies Ni²⁺ tetraédrica, pertencente ao NiO. Estas observações estão em concordância com os resultados obtidos por DRX e XPS, os quais indicaram, nestes catalisadores, somente a presença de NiO como única fase.

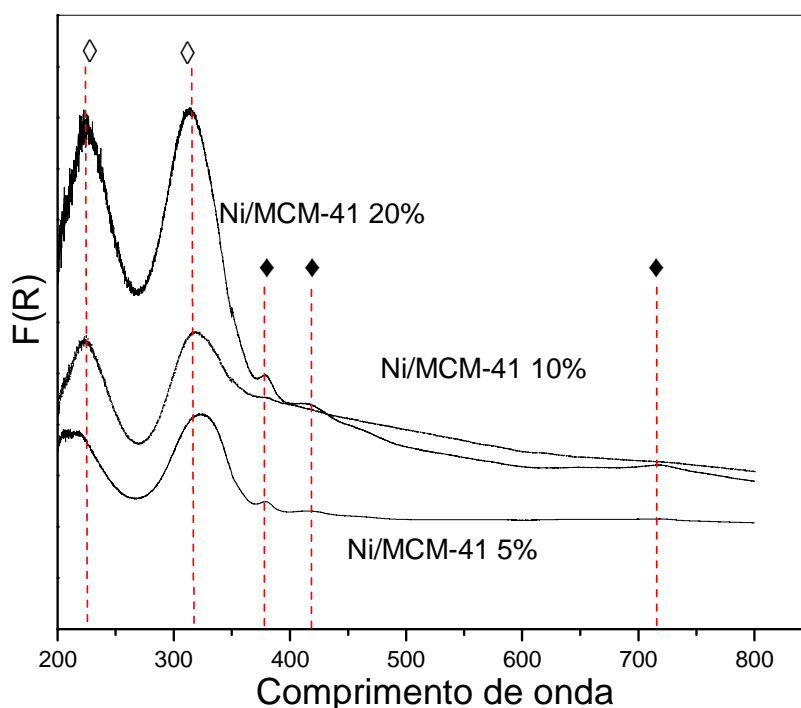


Figura 32. Perfis de UV/VIS-DRS dos catalisadores Ni/MCM-41: (◇) Ni²⁺ coordenado tetraedricamente na rede do NiO; (◆) Ni²⁺ coordenado octaedricamente na rede do NiO.

Na Figura 33 é apresentado o perfil de absorção no UV/VIS-DRS da amostra Ni/CeO₂-MCM-41. Para fins de comparação, foram traçadas as curvas relativas a Ni/MCM-41 e o suporte modificado CeO₂-MCM-41.

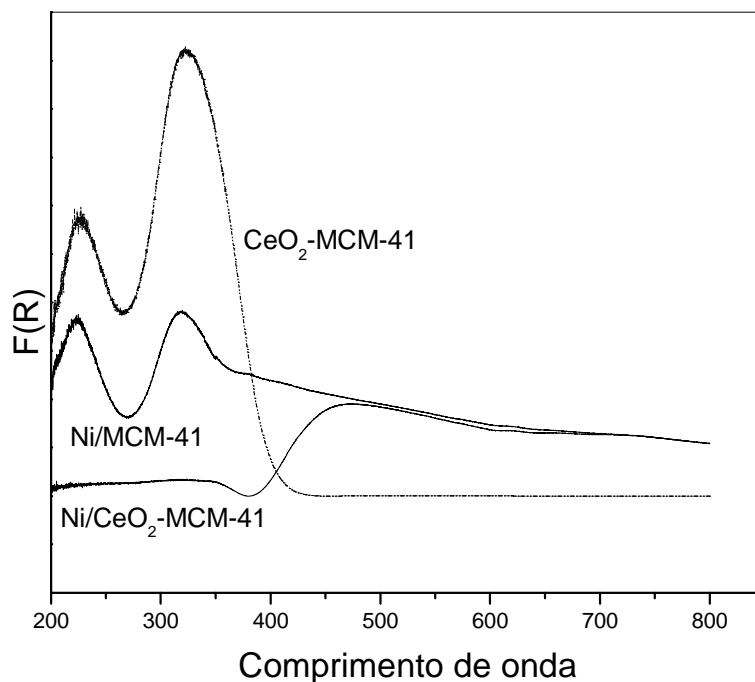


Figura 33. Perfis de UV/VIS-DRS das amostras Ni/MCM-41, CeO₂-MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41.

De acordo com a Figura 33, o suporte modificado CeO₂-MCM-41 apresenta duas bandas de absorção. A primeira em torno de 255 nm pode ser atribuída, segundo Profeti, Ticianelli e Assaf ^[112], a transições 4f-5d de íons Ce³⁺ isolados na superfície ou em matrizes contendo óxidos. Outros autores ^[113] sugerem que tal banda pode ser atribuída, as transições de transferência de carga O²⁻ → Ce⁴⁺ envolvendo um número de íons Ce⁴⁺ na superfície com diferentes números de coordenação. Tais resultados estão em concordância com aqueles obtidos por XPS, os quais indicaram a presença de Ce³⁺ e Ce⁴⁺ na superfície.

Segundo a Figura 33 o espectro do CeO₂-MCM-41 observa-se um sinal largo em 325 nm, atribuída a existência de cristalitos finamente divididos de CeO₂ ^[114].

No espectro de absorção relativo ao catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 observa-se somente a presença de uma banda em 450 nm, atribuída, neste sistema, a transições de transferência de carga que indicam a presença de Ni²⁺ coordenado octaedricamente na rede do NiO ^[115].

Os perfis de DRS UV-Vis dos catalisadores de paládio são mostrados na Figura 34. Segundo os resultados, o material Pd/MCM-41 apresentou três bandas de absorção: em 210 nm e 320 nm, tais bandas são atribuídas a transferências de carga Pd \rightarrow O, pertencentes a rede do PdO; a banda em torno de 450 nm é atribuída a transições d \rightarrow d do Pd²⁺ pertencente da rede do PdO. Estas bandas são características do PdO *bulk*, com fraca interação Pd-suporte e são observadas no PdO não suportado [116].

O catalisador bimetálico apresenta banda de absorção em 350 nm atribuída a transferência de carga d-d relativa a espécies Ni²⁺ tetraédrica, pertencente ao NiO, como também, a transferências de carga Pd \rightarrow O, pertencentes a rede do PdO. Neste último, o deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda superiores pode ser resultado de interações com íons Pd²⁺ vizinhos ou Ni²⁺. Resultados existentes na literatura [117] sugerem que a absorção é deslocada para regiões de energias mais elevadas quando as partículas são maiores do que 6,0 nm.

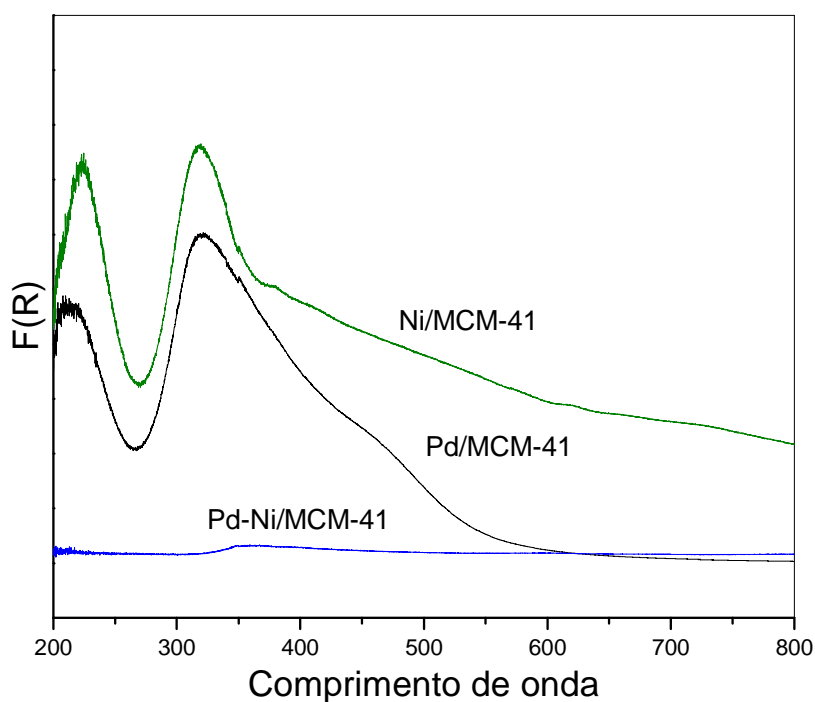


Figura 34. Perfis de UV/VIS-DRS das amostras Ni/MCM-41, Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41.

4.2.5 Quimissorção de H₂

Na Tabela 13 são apresentados os resultados de área e dispersão metálicas, assim como de tamanho de partícula, calculados a partir dos dados de quimissorção de H₂.

Segundo os resultados, a modificação da MCM-41 com cério favoreceu o aumento da área metálica, como também, a formação de partículas de Ni menores do que no catalisador Ni/MCM-41, elevando assim a dispersão metálica nesta amostra. Estes dados estão em concordância com a estimativa de tamanho de cristalitos por Debye-Scherrer os quais mostram uma diminuição do tamanho de cristalito com a modificação do suporte com cério. Desta forma, supõe-se que a modificação do suporte com cério proporcionou uma maior exposição de átomos de Ni na superfície.

A adição de Pd no catalisador Ni/MCM-41 favoreceu, assim como na amostra modificada, um aumento da área e dispersão metálicas aparentes e, conseqüentemente, diminuição no tamanho de partícula dos metais. Estes dados são contrários àqueles calculados por Debye-Scherrer os quais indicaram que a introdução de Pd conduziu a formação de cristalitos de NiO maiores quando comparados a amostra Ni/MCM-41. Isto pode ser indicativo de que nesta amostra há a coexistência de pequenos aglomerados, provavelmente, em sua maioria, não cristalinos, assim como, partículas grandes, em sua maioria, cristalinas; sendo, as primeiras, segundo dados de tamanho de partícula, majoritárias.

Tabela 13. Valores calculados referentes a tamanho de partícula (dp), área e dispersão metálicas.

PARÂMETRO CATALISADOR	Área metálica (m ² /g _{Cat})	Dispersão (%)	d _p (nm)
Ni/MCM-41 5%			
Ni/MCM-41 10%	5,35	8,80	11,5
Ni/MCM-41 20%			
Ni/CeO ₂ -MCM-41	6,14	9,90	10,2
Pd-Ni/MCM-41	7,32	10,90	9,3
Pd/MCM-41			

4.2.6 Redução Termoprogramada (TPR – H₂)

A redutibilidade das espécies presentes nos catalisadores foi estudada por TPR - H₂ (Figura 35 – 39). Os perfis de consumo de H₂ dos catalisadores de níquel são mostrados na Figura 35 e as decomposições de tais curvas são apresentadas em anexo (Figuras A12-A15).

Todos os catalisadores Ni/MCM-41 apresentaram processos de redução em temperaturas entre 300°C e 550°C, em que o consumo de H₂ é atribuído a redução de partículas grandes de NiO, presentes nestas amostras segundo DRS, DRX e XPS, com fraca interação com o suporte. Além destes, observa-se outros picos em temperaturas mais elevadas entre 550°C e 900°C atribuídos à redução de espécies NiO, altamente dispersas em interação forte com o suporte ^[30].

De acordo com os resultados, observa-se que à medida que aumenta o teor de níquel nos catalisadores, as espécies reduzem em temperaturas mais elevadas. Isto é indicativo de que em elevados teores as espécies de Ni interagem mais fortemente entre si e com o suporte.

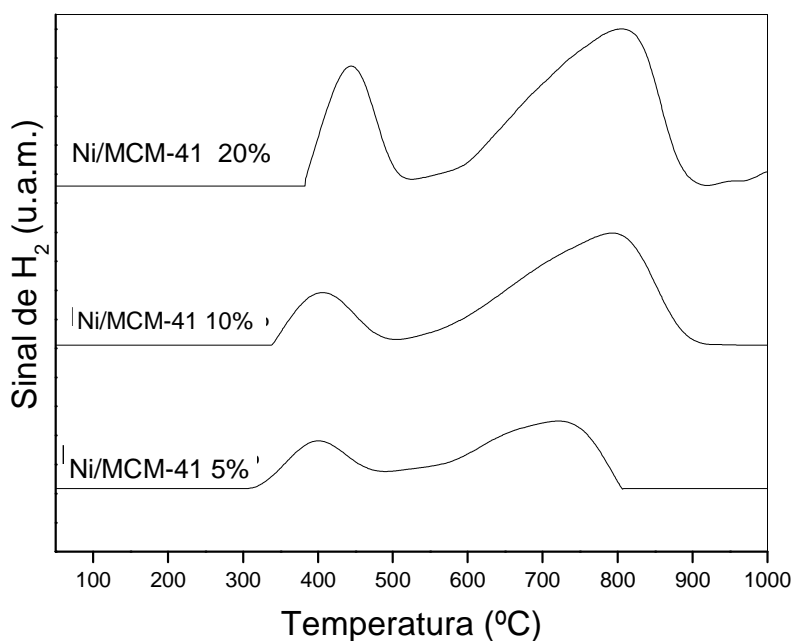


Figura 35. Perfis de TPR – H₂ das amostras Ni/MCM-41 em diferentes teores.

Os perfis de consumo de H_2 dos catalisadores de paládio, na faixa de temperatura entre 0° e $600^\circ C$, são mostrados na Figura 36. Vale a pena ressaltar que os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 não apresentaram picos de redução em temperaturas inferiores a $200^\circ C$.

De acordo com a Figura 36 o catalisador Pd/MCM-41 exibe um pico largo centrado em $42^\circ C$ atribuído a redução de espécies PdOx, com diferentes interações com o suporte [116], [118], [119] e/ou a ocorrência simultânea de reação entre o paládio metálico e H_2 formando β -hidreto de paládio [116]. Em relação a esta última proposta, alguns autores [120], [121] destacam que o paládio pode absorver quantidades relativamente elevadas de hidrogênio com formação de hidretos metálicos ou intersticiais num processo chamado *spillover* de H_2 [119]. Após estes processos, nota-se, em torno de $89,0^\circ C$ a presença de um pico negativo, atribuído à decomposição do hidreto de paládio anteriormente formado. Segundo Sales e colaboradores [122] a decomposição do hidreto de Pd é termodinamicamente favorecida nesta temperatura.

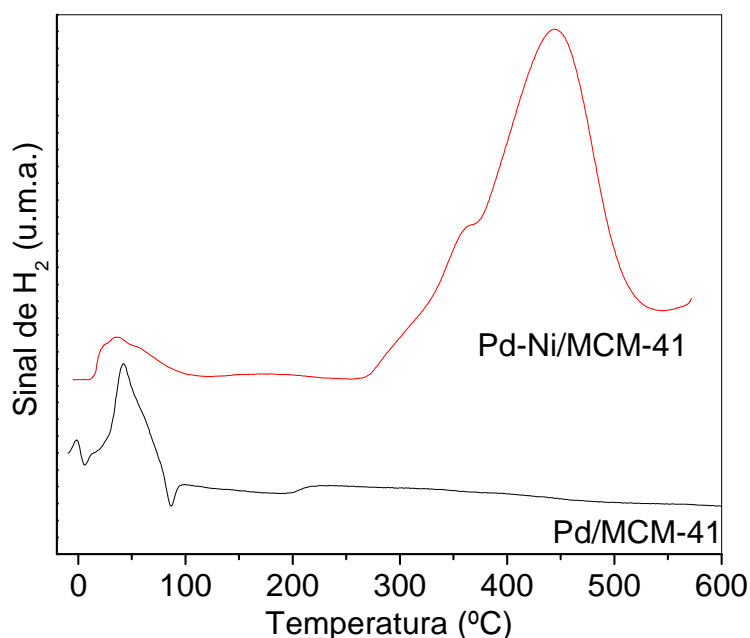


Figura 36. Perfis de TPR – H_2 das amostras Pd/MCM-41, Pd-Ni/MCM-41 em regiões de baixas temperaturas.

Ao analisar o perfil de redução do catalisador bimetalico, em baixas temperaturas, observa-se a presença de um pico largo de redução, em temperaturas próximas daquele descrito na amostra Pd/MCM-41, atribuídos a redução de espécies PdOx com diferentes interações com o suporte e/ou com Ni/MCM-41. Além disto, segundo os resultados, não foram observados picos negativos, relativos a produção de H₂. Estas observações sugerem que a interação Pd-Ni inibiu ou desfavoreceu a formação/decomposição de hidreto de Pd. Essa proposta está em concordância com os resultados descritos por Sales e colaboradores ^[122] sobre TPR-H₂ em sistemas bimetalicos contendo Pd-Sn, em diversas proporções.

Os perfis de TPR – H₂ dos catalisadores Ni/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41 em temperaturas superiores a 200°C são mostrados na Figura 37 e as decomposições dos picos referentes a tais perfis, são mostradas em anexo (Figuras A12 e A13).

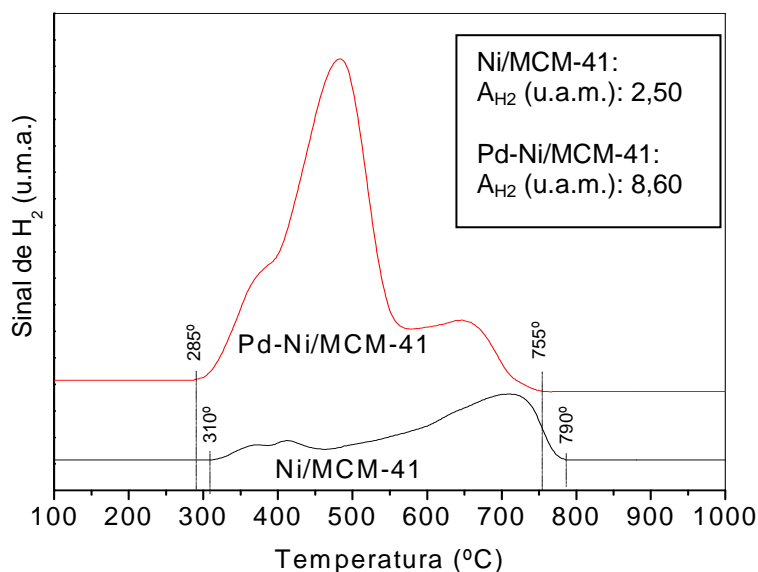


Figura 37. Perfis de TPR – H₂ dos catalisadores Pd-Ni/MCM-41 e Ni/MCM-41, em regiões de temperaturas elevadas.

Analisando-se a Figura 37 nota-se que o perfil de redução do catalisador bimetalico assemelha-se a amostra Ni/MCM-41, entretanto, pode-se perceber que os picos de redução são mais definidos do que no catalisador Ni/MCM-41. Estas

observações estão em concordância com os resultados apresentados por Dias e Assaf [116]. Segundo a Figura 37, o catalisador bimetálico apresenta três picos de redução em temperaturas superiores a 200°C (decomposições em anexo) centrados em 400°C, 485°C e 630°C. Além disto, nota-se que as áreas relativas aos processos de redução (Figura 37), acima de 200°C, são maiores no catalisador bimetálico, sugerindo que nesta amostra há maior consumo de hidrogênio. Desta forma, os dois primeiros picos são atribuídos a redução de partículas grandes de NiO, como também, a redução de espécies remanescentes de Pd, como PdO e PdO₂. Esta suposição está de acordo com aquelas descritas por Sales e colaboradores [122] que propuseram que a presença de um segundo metal pode elevar as temperaturas de redução das espécies de Pd. O processo de redução em temperatura mais elevada é atribuído a redução de partículas pequenas de NiO, em forte interação com o suporte. Além disto, segundo os resultados a área relativa ao consumo de H₂ no catalisador bimetálico é cerca 3,5 vezes maior do que no Ni/MCM-41. Isto pode ser devido a redução de espécies remanescentes de Pd em altas temperaturas, como também a uma maior redução de espécies de Ni, promovida pelo Pd.

Diante do anteriormente exposto, nota-se que a presença de paládio não favoreceu a diminuição das temperaturas de redução da espécie NiO, considerando-se o centro dos picos de redução, entretanto, percebe-se que as temperaturas de início e fim dos processos de redução na amostra bimetálica são cerca de 40° a 60°C menores do que as do catalisador Ni/MCM-41 (Figura 37). De posse destas observações sugere-se que o Pd na amostra Pd-Ni/MCM-41 pode ter atuado como sítio para a adsorção dissociativa do H₂ favorecendo a redução do NiO em temperaturas mais baixas do que no Ni/MCM-41, segundo *spillover* de H₂ [119].

Os perfis de TPR – H₂ dos catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 são mostrados na Figura 38 e as decomposições de tais curvas são mostradas em anexo (Figuras A12 e A14). Para entender melhor a redutibilidade dos sistemas catalíticos obteve-se o perfil de TPR do suporte modificado CeO₂-MCM-41, mostrado na Figura 38.

Analisando-se a curva de consumo de hidrogênio do suporte modificado observa-se à existência de quatro processos de redução (decomposições em anexo), centrados em 520°C, 565°C, 725°C, 790°C. Alguns autores ^{[121], [123]} defendem que a redução do CeO₂ de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ ocorre primeiramente por transferência de espécies de oxigênio presentes na superfície da céria; assim, propõe-se que tal espécie esteja localizada em um sítio de coordenação tetraédrica ligado a um íon Ce⁴⁺. O processo de redução é seguido por remoção de espécies de oxigênio localizadas no *bulk* do CeO₂. Desta forma, os picos em temperaturas mais baixas são atribuídos a redução de partículas de diferentes tamanhos de CeO₂, presentes na superfície, enquanto os picos em temperaturas mais elevadas, sugere-se, são resultantes da redução de espécies CeO₂, presentes no *bulk*. Estes resultados e atribuições estão em concordância com trabalhos previamente publicados na literatura ^{[112], [123], [124]}.

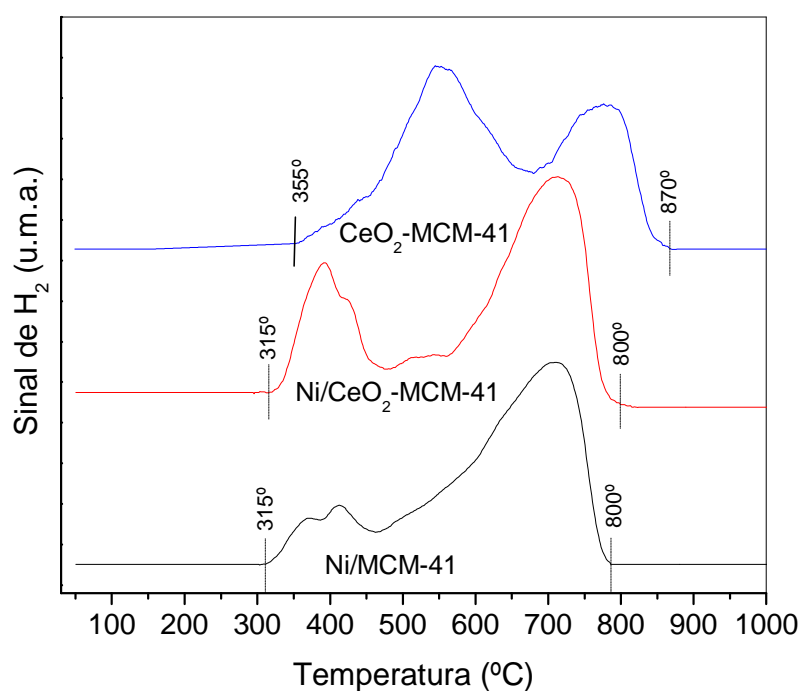


Figura 38. Perfis de TPR – H₂ das amostras CeO₂-MCM-41, 10% Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41.

De acordo com os resultados obtidos, o perfil de redução do catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 assemelha-se ao da amostra Ni/MCM-41. O perfil de TPR-H₂ exhibe picos centrados em 390° e 435°C atribuídos a redução simultânea de espécies NiO com diferentes interações com o suporte modificado e/ou suporte MCM-41, como também, ao início do processo de redução de espécies CeO_{2-x} presentes na superfície catalítica.

Em temperaturas mais elevadas observa-se um pico de redução em torno de 690°C atribuído à redução de partículas de diferentes tamanhos do *bulk* da céria, como também, a redução de NiO em forte interação com o suporte.

Além das observações citadas, nota-se que o início e fim dos processos de redução da amostra Ni/CeO₂-MCM-41 são cerca de 50 – 60°C menores do que no suporte modificado CeO₂-MCM-41, sugerindo que a presença do Ni promoveu a redução das espécies de céria, provavelmente por spillover de H₂.

4.2.7 Estudos preliminares de mecanismo da reação

Para tentar elucidar o mecanismo pelo qual a oxidação parcial do metano ocorre sobre os catalisadores em estudo, fez-se medidas de Reação Superficial Termoprogramada com amostras pré-oxidadas e pré-reduzidas.

- Reações superficiais termoprogramadas com CH₄/He

- Amostras pré-oxidadas (TPSR- CH₄/He)

Os perfis de TPSR-CH₄, amostras pré-oxidadas, são mostrados nas Figuras 39 e 40. De acordo com a Figura 39, as amostras Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 apresentam perfis de redução bastante semelhantes, os quais indicaram a presença de

vários processos de redução. Observa-se, entretanto, que tais processos ocorrem em temperaturas mais elevadas quando comparado aos experimentos em que se utilizou H_2 como agente redutor.

O consumo de CH_4 inicia-se em torno de $610^\circ C$, tendo-se dois picos em torno de 640° e $680^\circ C$ atribuídos a redução de partículas de NiO , em diferentes interações com o suporte, em concordância com as análises de TPR- H_2 . Além disto, nota-se a produção de CO , CO_2 e H_2 , este último como produto majoritário, nesta faixa de temperatura. Com base nestas informações e nos resultados descritos por Dias e Assaf^[116], sugere-se que inicialmente ocorre a redução de espécies oxigenadas de níquel (Equações 50 e 51) pelo metano, originando Ni^0 em meio reacional; após, propõe-se a formação de H_2 e C , catalisada por Ni^0 (Equação 52), anteriormente formado. Em concordância com Bartholomew e Farrauto^[33], sugere-se que o carbono adsorvido pode recobrir a superfície metálica, diminuindo a taxa de consumo de metano. Após, o carbono pode ser difundido da superfície ao *bulk* do catalisador, favorecendo a limpeza da superfície metálica, elevando então, a taxa de consumo deste reagente. Este mecanismo de difusão do carbono depositado na superfície para o bulk justifica os diversos picos de consumo de metano e formação de H_2 observados nos perfis de TPSR- CH_4 , amostras pré-

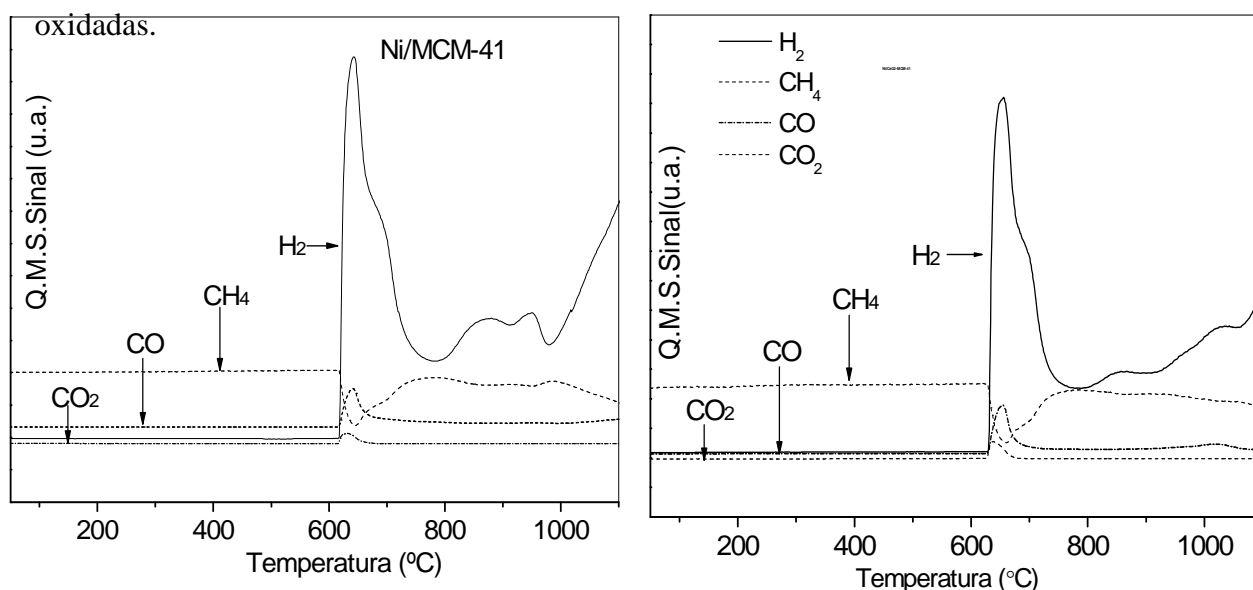
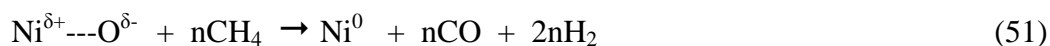
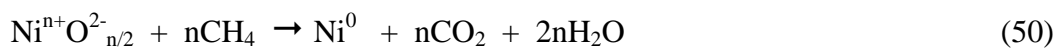


Figura 39. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 2, 15, 28$ e 44 , correspondentes ao H_2, CH_4, CO e CO_2 ao longo dos experimentos de TPSR- CH_4 , amostras pré-oxidadas, sobre os catalisadores $Ni/MCM-41$ e $Ni/CeO_2-MCM-41$. Alimentação: $CH_4/He = 30ml. min^{-1}$; massa de catalisador: $150mg$, taxa de aquecimento = $10^\circ. min^{-1}$, da temperatura ambiente a $1100^\circ C$.



Os perfis de TPSR-CH₄ das amostras Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41 são apresentados na Figura 40. De acordo com os resultados, o catalisador monometálico apresenta um processo de redução em 280°C é atribuído a redução de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do paládio, originando H₂ e CO (Equação 53).

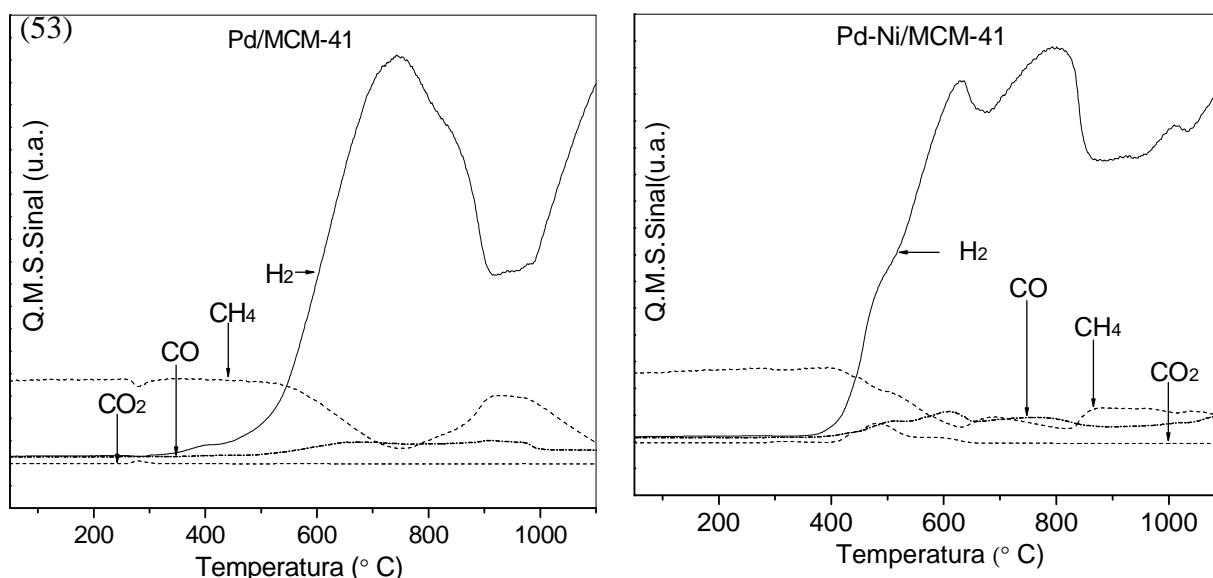
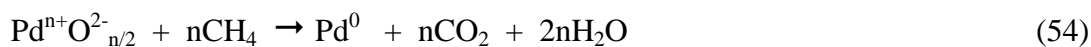


Figura 40. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 2, 15, 28$ e 44 , correspondentes ao H_2 , CH_4 , CO e CO_2 ao longo dos experimentos de TPSR-CH₄, amostras pré-oxidadas, sobre os catalisadores Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{He} = 30\text{ml. min}^{-1}$; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = $10^\circ. \text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 1100°C .

Segundo a literatura ^[116] o metano favorece a redução das espécies oxigenadas de paládio, originando Pd⁰ na superfície, além de espécies CH_x e H. Desta forma, os picos em 740° e 840°C são atribuídos a redução de PdO_x, originando CO₂ (Equação 54);

como também, podem ser atribuídos, a decomposição de CH₄, gerando H₂ e carbono adsorvido (Equação 55).



Semelhante ao anteriormente discutido sobre as análises de TPR-H₂, a amostra bimetalica apresenta-se como uma mistura dos perfis das análogas monometalicas. Vale a pena ressaltar que mais uma vez observa-se que as temperaturas de início e fim de redução são menores do que na amostra Ni/MCM-41, mostrando, assim, que o Pd, nesta amostra, favoreceu a redução das espécies de níquel.

- Amostras pré-reduzidas (TPSR- CH₄/He)

Os perfis de TPSR-CH₄, amostras pré-reduzidas, são mostradas nas Figuras 41 e 42. Vale a pena ressaltar que as amostras Ni/CeO₂-MCM-41, 5% e 20% Ni/MCM-41 apresentaram perfis semelhantes e por isso não foram apresentadas. Segundo os resultados, as amostras Ni/MCM-41 apresentaram perfis bastante semelhantes, os quais indicaram a ocorrência de diversos processos, sugerindo a presença de diferentes tipos de sítios de níquel e/ou a formação de diferentes tipos de carbono adsorvidos na superfície, em concordância com os dados obtidos por TPR-H₂ e TPSR-CH₄ das amostras pré-oxidadas.

O consumo de CH₄ inicia-se em torno de 470°C, temperatura mais baixa quando comparado às amostras pré-oxidadas. Isto sugere que sobre estes catalisadores, a adsorção de metano é mais favorecida sobre sítios metálicos de Ni do que sobre sítios pré-oxidados.

Segundo o perfil mostrado na Figura 41 há a presença picos relativos ao consumo de CH₄ e formação de CO e H₂, este último, como produto majoritário. Com base nestas observações, sugere-se a ocorrência de redução de espécies NiO remanescentes, originando Ni⁰; assim como, a decomposição de CH₄ sobre sítios metálicos gerando H₂ e carbono adsorvido (Equações 50 e 52), favorecendo o bloqueio dos sítios catalíticos. Após, como anteriormente descrito, o carbono pode ser difundido para o *bulk*, contribuindo para a limpeza da superfície da superfície do catalisador, justificando assim, os perfis de CH₄ e H₂ observados no TPSR-CH₄.

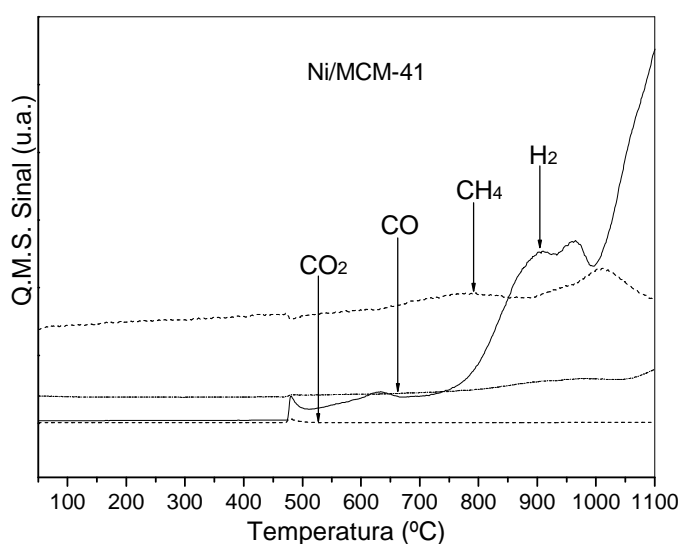


Figura 41. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 2, 15, 28$ e 44 , correspondentes ao H₂, CH₄, CO e CO₂ ao longo dos experimentos de TPSR-CH₄, amostras pré-reduzidas, sobre os catalisadores Ni/MCM-41. Alimentação: CH₄/He = 30ml. min⁻¹; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = 10°. min⁻¹, da temperatura ambiente a 1100°C.

Na Figura 42 é apresentado o perfil de TPSR-CH₄ da amostra Pd-Ni/MCM-41. Segundo os resultados o consumo de CH₄ inicia-se em torno de 370°C, temperatura mais baixa do que as amostras Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41. Estas observações estão de acordo com os resultados descritos por TPR-H₂. Observa-se, entretanto, que o consumo de CH₄ inicia-se em temperaturas superiores em relação ao TPSR-CH₄ com

amostra pré-oxidada. Isto é indicativo que sobre o catalisador bimetálico a interação do metano com sítios óxidos é mais favorecida do que com sítios metálicos.

De acordo com a Figura 42, há inicialmente, em torno de 395°C, consumo de CH₄ e formação de CO₂ e H₂, este último como produto majoritário. Isto é indicativo de ocorrência de reações de combustão, provavelmente devido a redução de espécies adsorvidas, como também, a redução de partículas de NiO remanescentes em meio reacional. Em temperaturas superiores observou-se, picos de consumo de CH₄ com conseqüente formação de H₂, como principal produto. Estes processos podem ser devidos à decomposição de CH₄ sobre a superfície metálica, gerando C adsorvido e H₂.

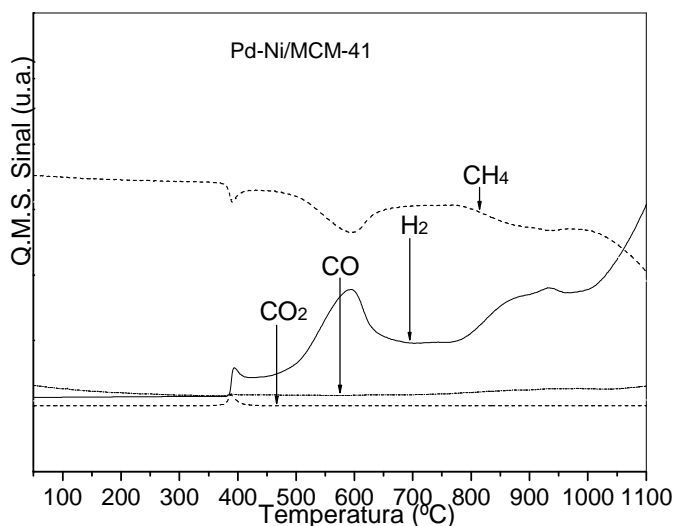


Figura 42. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 2, 15, 28$ e 44 , correspondentes ao H₂, CH₄, CO e CO₂ ao longo dos experimentos de TPSR-CH₄, amostras pré-reduzidas, sobre os catalisadores Pd-Ni/MCM-41. Alimentação: CH₄/He = 30ml. min⁻¹; massa de catalisador: 150mg, taxa de aquecimento = 10°. min⁻¹, da temperatura ambiente a 1100°C.

4.2.8 Reação superficial termoprogramada CH₄/O₂ (TPSR- CH₄/O₂)

Na Figura 43 é mostrado o perfil da oxidação parcial não catalítica do metano. Observa-se que CH₄ e O₂ são consumidos em torno de 780°C, além disto, nota-se que os produtos H₂, CO e CO₂ são formados em temperaturas próximas a 800°C, necessitando, desta forma, de elevada demanda energética. De acordo com tal perfil a oxidação

parcial não catalítica, sob as condições utilizadas, concorre com a combustão do metano, desfavorecendo a seletividade a gás de síntese.

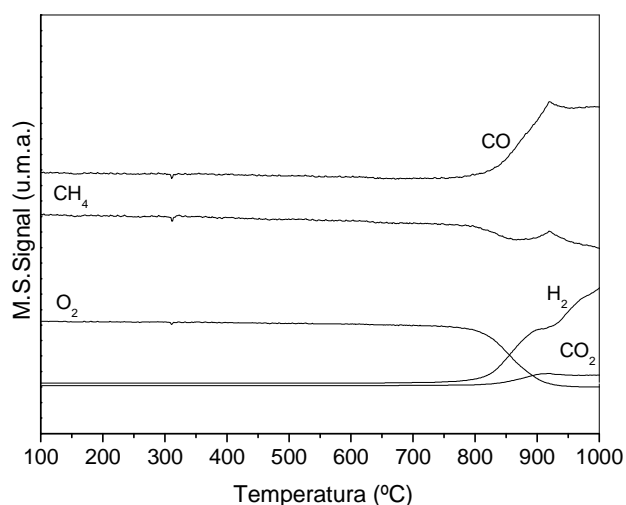


Figura 43. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 15, 18, 28, 32$ e 44 , correspondentes a $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{O}_2$ e CO_2 ao longo dos experimentos de TPSR na reação de oxidação parcial não catalítica do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{ar} = 15/35 \text{ ml. min}^{-1}$, fluxo total: 50 ml. min^{-1} ; taxa de aquecimento = $10^\circ. \text{ min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 1000°C .

As Figuras 44 e 45 ilustram as curvas que representam os perfis dos fragmentos de massa $m/z = 15, 18, 28, 32$ e 44 correspondentes a $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{O}_2$ e CO_2 , respectivamente, ao longo dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores em estudo.

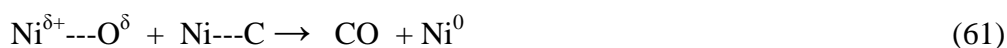
De acordo com as curvas de TPSR mostradas na Figura 44, os perfis de consumo dos reagentes e formação dos produtos sobre os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 são bastante semelhantes. Em torno de 400°C , em ambas as amostras, o oxigênio começa a ser consumido e observa-se completo consumo deste reagente a 580°C ; entretanto, o consumo de metano inicia-se em 420°C e nota-se que ocorre em duas etapas. Em concordância com estas observações, Burch e Hayes^[16] em seus estudos cinéticos e termodinâmicos em reações de oxidação, sugeriram que a

adsorção de oxigênio na superfície metálica é cineticamente mais favorável do que a adsorção de metano.

Após a adsorção de metano e oxigênio, observa-se, em torno de 440°C a formação de CO₂, CO, sem a produção de H₂. Segundo Jin e colaboradores [18], a presença de CO₂ e CO nesta região de temperatura é indicativo que sobre tais catalisadores, em atmosfera oxidante, haveria coexistência de espécies de oxigênio sob a forma de óxidos, Ni²⁺---O²⁻ e/ou adsorvidas, Ni^{δ+}---O^{δ-}. Tais espécies seriam formadas a partir da interação do Ni metálico e oxigênio presentes em meio reacional tendo-se, portanto, a superfície catalítica parcialmente oxidada (Equações 56 e 57). Isto favoreceria a formação de CO₂, via combustão do metano (Equação 60), segundo reação entre as espécies Ni²⁺---O²⁻ e Ni---C (Equação 59), além da formação de CO via reação entre espécies de oxigênio adsorvidas (Ni^{δ+}---O^{δ-}) e Ni---C (Equação 61).



Ni---C: espécies de carbono ativas na superfície



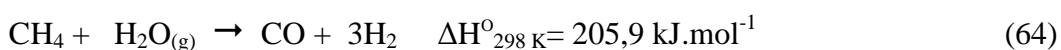
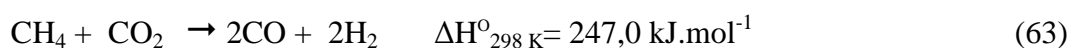
De acordo com a Figura 44, sobre ambas as amostras, em torno de 765°C observa-se uma diminuição na produção de CO₂, acompanhada de grande consumo de

CH₄ e conseqüente formação de H₂, além do aumento da produção de CO. Tais observações são indicativas de que em regiões de temperaturas mais elevadas as reações de produção de gás de síntese são termodinamicamente mais favorecidas do que aquelas de formação de CO₂ e H₂O. Estas suposições estão em concordância com dados termodinâmicos descritos na literatura ^[1].

Diante do anteriormente exposto propõe-se que a oxidação parcial do metano realizada sobre Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 ocorre em duas etapas:

- Inicialmente, em baixas temperaturas há reações de combustão total e parcial do metano, originando CO₂ e CO (Equações 60 e 62). Segundo a literatura ^[1] estas reações são altamente exotérmicas, sendo favorecidas em temperaturas mais baixas do que a oxidação parcial do metano;

- Em temperaturas mais elevadas os produtos CO₂ e H₂O anteriormente formados podem se combinar com o metano presente no meio reacional, sem reagir, via reações de reforma, a seco (Equação 63) ou a vapor (Equação 64), do metano:



Tais reações são endotérmicas, e, portanto favorecidas em temperaturas elevadas, produzindo H₂ e CO. Estes resultados estão em concordância com dados descritos por diversos autores ^{[9], [11], [12], [18]}.

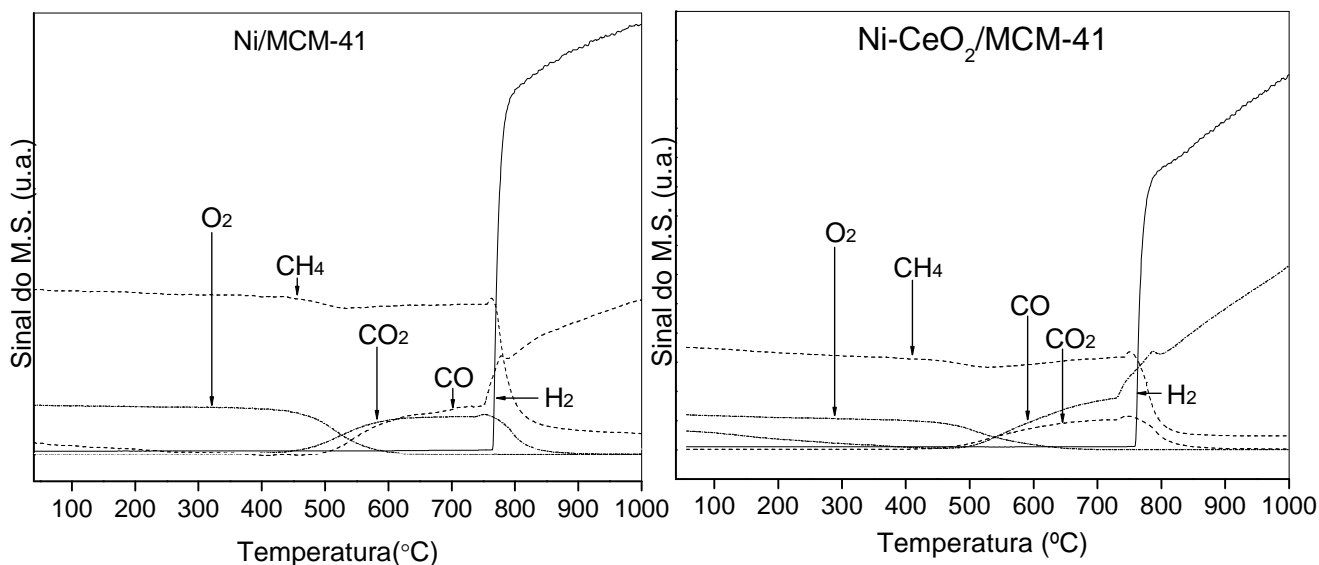


Figura 44. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 15, 18, 28, 32$ e 44 , correspondentes a $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{O}_2$ e CO_2 ao longo dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41 na OPM. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{ar} = 15/35 \text{ ml. min}^{-1}$, fluxo total: 50 ml. min^{-1} ; massa de catalisador: 200mg, taxa de aquecimento = $10^\circ. \text{ min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 1000°C .

Os perfis de TPSR dos catalisadores contendo paládio são mostrados na Figura 45. De acordo com os resultados, sobre tais amostras o início do consumo de metano e oxigênio ocorrem praticamente ao mesmo tempo. Observa-se que sobre o catalisador Pd/MCM-41 o consumo dos reagentes ocorre em torno de 400°C .

Na amostra Pd-Ni/MCM-41, entretanto, tais processos iniciam em torno de $440^\circ - 450^\circ\text{C}$, temperaturas mais elevadas quando comparado à Pd/MCM-41 e Ni/MCM-41 indicando assim que o a interação Pd-Ni desfavoreceu a adsorção de CH_4 e O_2 à superfície catalítica.

Além destas observações, nota-se que nos sistemas contendo paládio os produtos $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ e H_2 são formados praticamente ao mesmo tempo, indicando assim, que os processos de combustão e reforma ocorrem em temperaturas próximas e mais baixas quando comparados aos sistemas Ni/MCM-41 e Ni/CeO₂-MCM-41. Tal fato evidencia que a adição de paládio ao sistema contendo níquel, catalisador bimetálico, contribuiu para a formação de gás de síntese em temperaturas mais baixas do que os catalisadores a base de níquel e aquele modificado com céria. Isto evidencia que o Pd, no catalisador

bimetálico, evitou a reoxidação das espécies de Ni em meio reacional, desfavorecendo a ocorrência de reações de combustão.

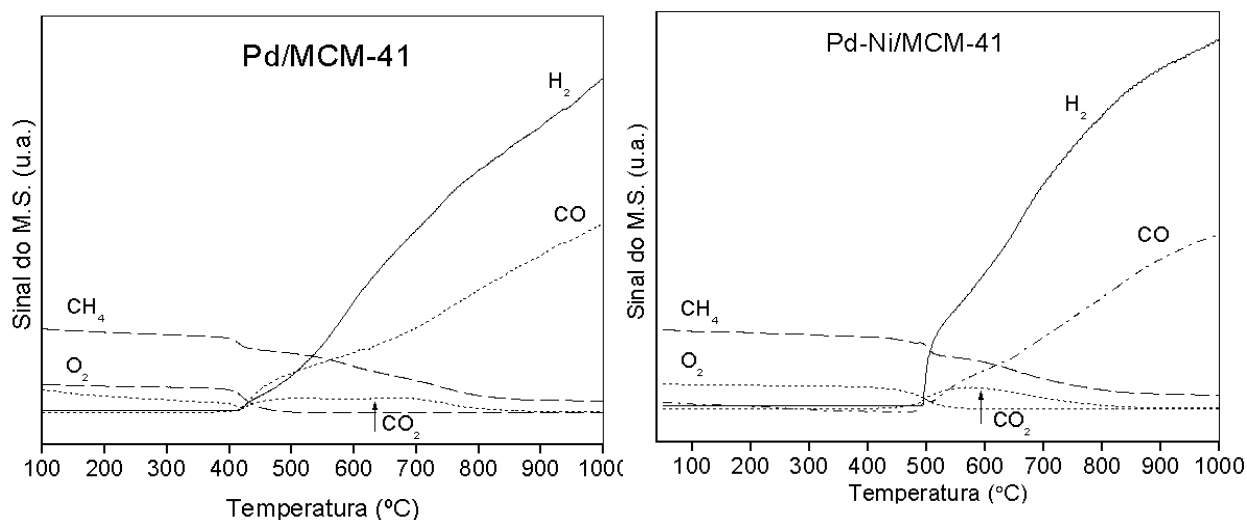


Figura 45. Perfis dos fragmentos de massa $m/z = 15, 18, 28, 32$ e 44 , correspondentes ao $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{O}_2$ e CO_2 ao longo dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores Pd/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41 na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{ar} = 15/35 \text{ ml. min}^{-1}$, fluxo total: 50 ml. min^{-1} ; massa de catalisador: 200mg, taxa de aquecimento = $10^\circ. \text{ min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 1000°C .

4.2.9 Espectroscopia de absorção por raios X (XANES)

As propriedades dos átomos de Ni durante os processos de redução e reação catalítica foram acompanhados *in situ* por TPR-XANES e TPSR-XANES, respectivamente, na borda K do níquel. Nestes casos, a intensidade do pico localizado na pré-borda de absorção e a intensidade da linha branca são consideradas as principais características para monitorar a redução e transformação das espécies de níquel.

- Estudo de XANES *in situ* da redução por TPR- H_2

Na Figura 46 são apresentados os espectros normalizados na borda K do Ni referente ao material de referência (Ni foil) e NiO, representando os estados de oxidação

Ni^0 e Ni^{2+} , respectivamente. A absorção de raios X na borda K do níquel é devido a excitações dos elétrons 1s para estados eletrônicos acima do nível Fermi. Apesar da coordenação octaédrica, o espectro de XANES típico do NiO é caracterizado pela alta intensidade da linha branca causada pela interação Ni-O, além da presença de pequenos picos na pré-borda, os quais são atribuídos a transição 1s-3d. Devido às regras de seleção, esta transição é normalmente dipolo-proibida, mas torna-se parcialmente dipolo-permitida quando a simetria em torno do centro Ni é distorcida de um octaedro regular ^[112].

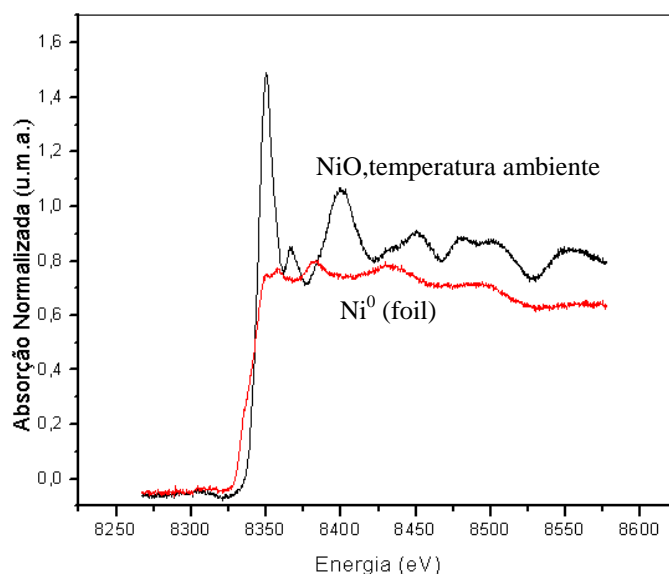


Figura 46. Espectros de absorção da borda K do Ni dos compostos de referência.

Os espectros representativos dos catalisadores Ni/MCM-41, Ni/CeO₂-MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41, acompanhados durante a redução são mostrados nas Figuras 47 a 49. Segundo os resultados, em todos os catalisadores nota-se que à medida que a temperatura aumenta sob atmosfera redutora, a intensidade da linha branca diminui e percebem-se mudanças da borda de absorção, assumindo valores de energia característicos da espécie Ni⁰, indicando, assim a redução do Ni²⁺.

Sobre o catalisador Ni/MCM-41, Figura 47, a diminuição da intensidade da linha branca inicia-se em torno de 350°C, indicando o início dos processos de redução. A influência do cério, como modificador de suporte, na redução das espécies de Ni é apresentado também na Figura 48. A diminuição da linha branca de absorção é observada em torno de 360°C, seguida da mudança da borda de absorção, indicando, assim o início dos processos de redução das espécies presentes no catalisador. Estes resultados estão em concordância com as análises de TPR-H₂.

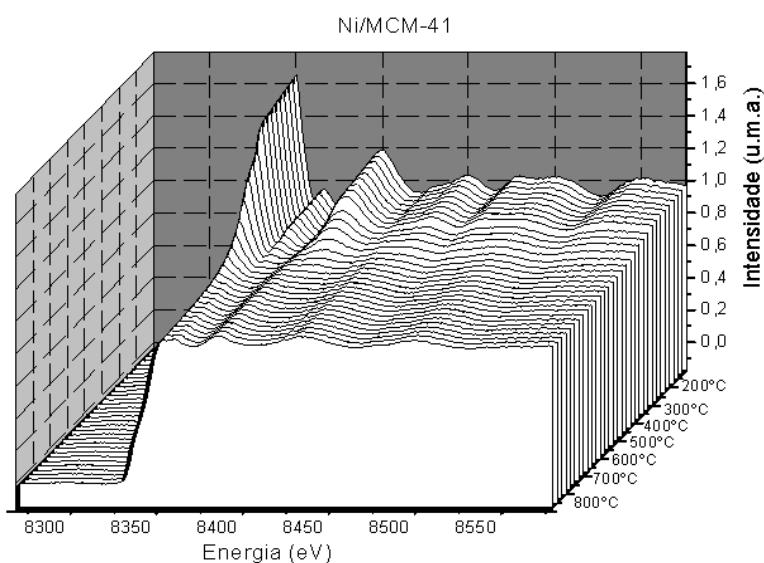


Figura 47. Espectros de TPR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/MCM-41.

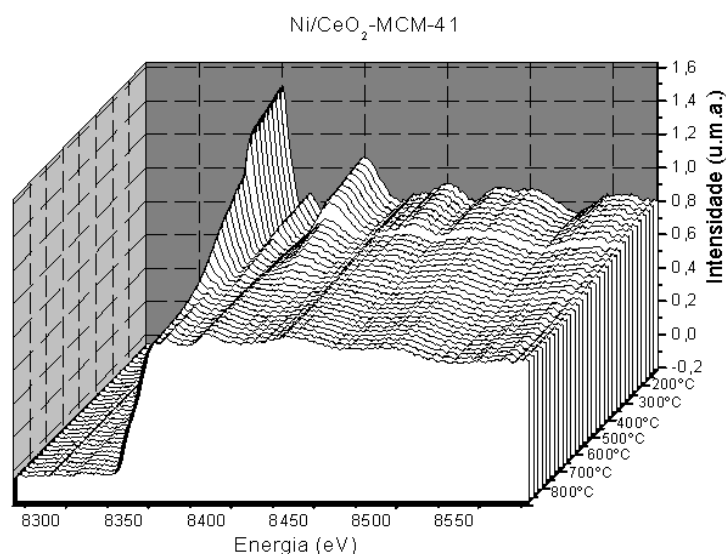


Figura 48. Espectros de TPR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/MCM-41.

A Figura 49 mostra a evolução da reação de redução do catalisador Pd-Ni/MCM-41. A adição de Pd ao catalisador Ni/MCM-41 causou modificações nos espectros XANES na borda K do Ni, em que se nota a diminuição da intensidade da linha branca a partir de 280°C, seguido pela mudança na borda de absorção. Profeti, Ticianelli e Assaf ^[112], obtiveram resultados semelhantes e atribuíram o decréscimo da temperatura de redução nos catalisadores promovidos com metais nobres ao fenômeno de *spillover* de hidrogênio. Segundo tais autores, neste processo a molécula de H₂ primeiramente se adsorve sobre os metais nobres e dissocia-se em espécies atômicas ativas que posteriormente migram para as espécies NiO vizinhas. Assim, em concordância com o anteriormente descrito nas análises de TPR-H₂, supõe-se que a presença de Pd facilita a redução das espécies de níquel.

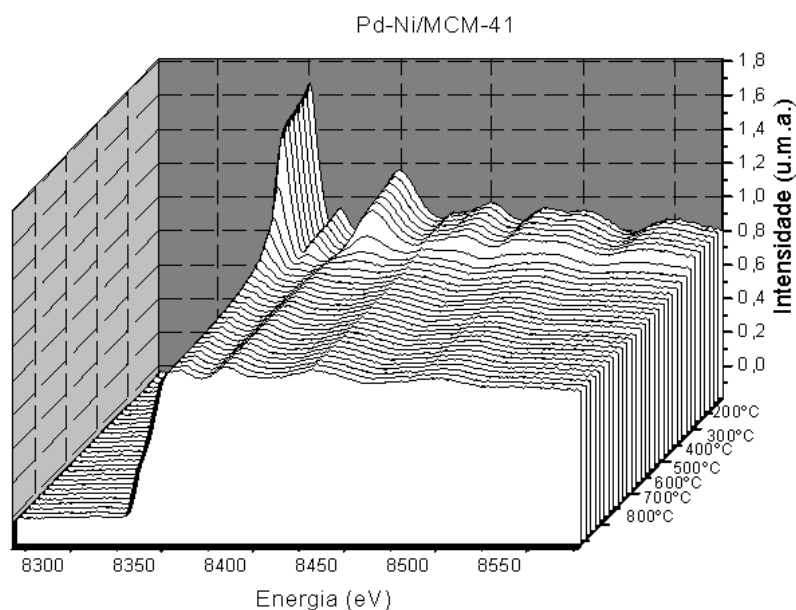


Figura 49. Espectros de TPR-XANES na borda K do níquel do catalisador Pd-Ni/MCM-41.

- Estudos de XANES *in situ* da reação catalítica por TPSR.

Pós-redução *in situ*, os catalisadores foram submetidos a atmosfera CH_4/O_2 , a temperatura de 800°C com o objetivo de simular uma reação catalítica acompanhada por XANES. Nas Figuras 50 a 52 são apresentados os espectros de XANES registrados durante os testes catalíticos. Observa-se, em todas as amostras, que com o decorrer da reação a 800°C , o Ni^0 , estado de oxidação do níquel no início da reação, tende a ser oxidado a NiO . Isto é devido ao fato de que na carga de alimentação da reação utiliza-se oxigênio que estando presente em meio reacional pode oxidar as espécies de Ni metálico. Nota-se, segundo os resultados, que na amostra Ni/MCM-41 praticamente todo Ni^0 foi, ao final da reação, oxidado a NiO , como pode ser visualizado na Figura 50.

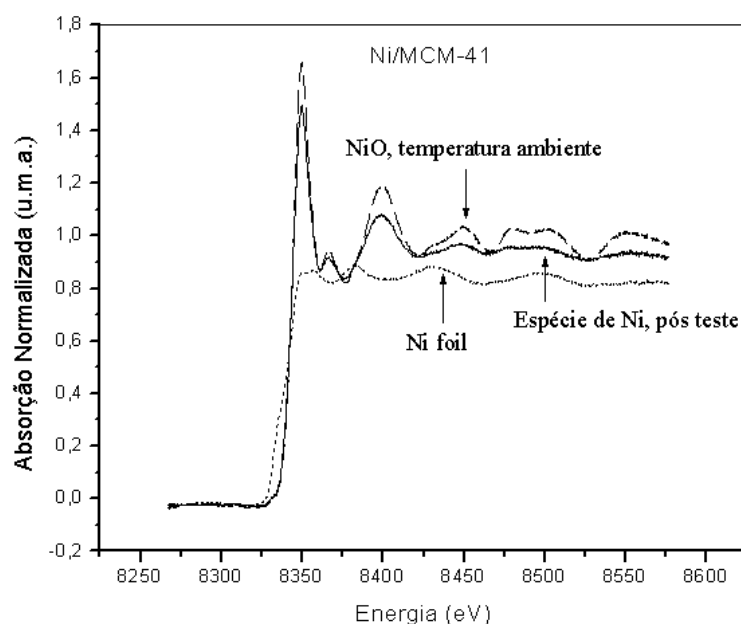


Figura 50. Espectros de TPSR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/MCM-41 durante o TPSR.

Nas amostras Ni/CeO₂-MCM-41, Figura 51, e Pd-Ni/MCM-41 (Figura 52), entretanto, a maior parte das espécies de níquel pós-teste encontraram-se sob a forma metálica. Isto é indicativo de que a presença de CeO₂ e Pd, sob as condições de teste, inibiram a reoxidação das espécies de Ni em meio reacional, favorecendo a

permanência de sítios metálicos de Ni, os quais são, segundo a literatura ^[16–18], ativa na OPM.

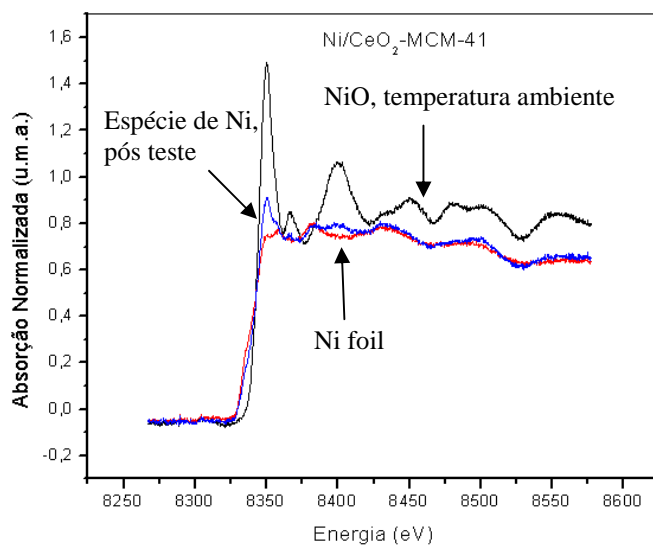


Figura 51. Espectros de TPSR-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 durante o TPSR.

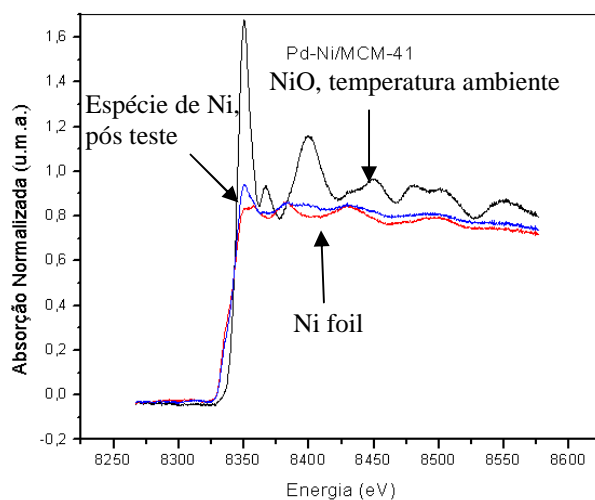


Figura 52. Espectros de TPSR-XANES na borda K do níquel do catalisador Pd-Ni/MCM-41 durante o TPSR.

4.3. Testes catalíticos

Para verificar a estabilidade dos catalisadores foram realizados testes catalíticos de longa duração, acompanhando-se a conversão de CH₄, seletividades a H₂, CO, assim como a formação de outros possíveis produtos como CO₂, C₂H₄ e C₂H₆.

1. Influência do teor de Ni

Os catalisadores Ni/MCM-41 com teores de 5%, 10% e 20% de Ni foram submetidos à reação de OPM, sob fluxo de CH₄/O₂ = 2, durante 24 h, a temperatura de 800°C. Na Figura 53 são apresentados os perfis de conversão de metano ao longo do tempo reacional. Segundo tais resultados, teores mais elevados de níquel nos catalisadores favorecem de forma significativa a conversão de metano. Isto provavelmente é devido a uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis à reação. Além disto, observa-se ainda, que tais sistemas apresentaram-se estáveis durante o tempo da reação, demonstrando serem promissores na OPM, entretanto, nota-se que houve uma pequena desativação inicial dos catalisadores nos teores 5% e 10%.

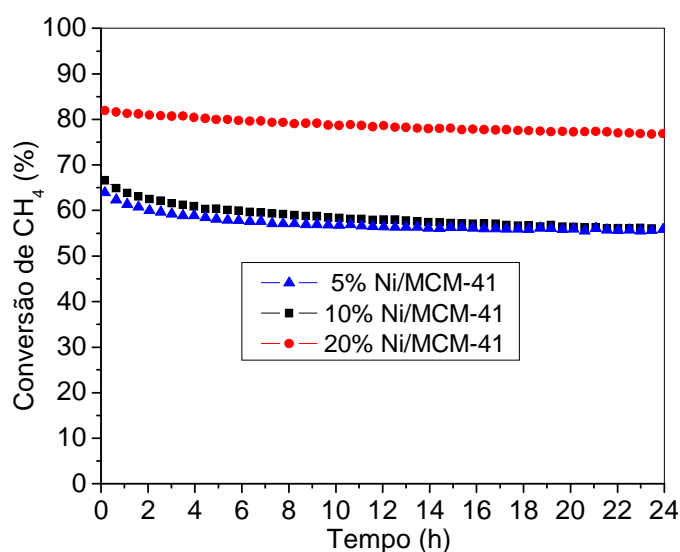


Figura 53. Perfis de Conversão de CH₄ versus Tempo (h) sobre catalisadores Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20%, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH₄/O₂ = 2, fluxo total: 100ml. min⁻¹; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.

Na Figura 54 são mostradas as seletividades a H₂ e CO. De acordo com os resultados, os catalisadores Ni/MCM-41 mostram-se seletivos a gás de síntese; entretanto, observa-se que teores mais elevados de Ni favoreceram maiores

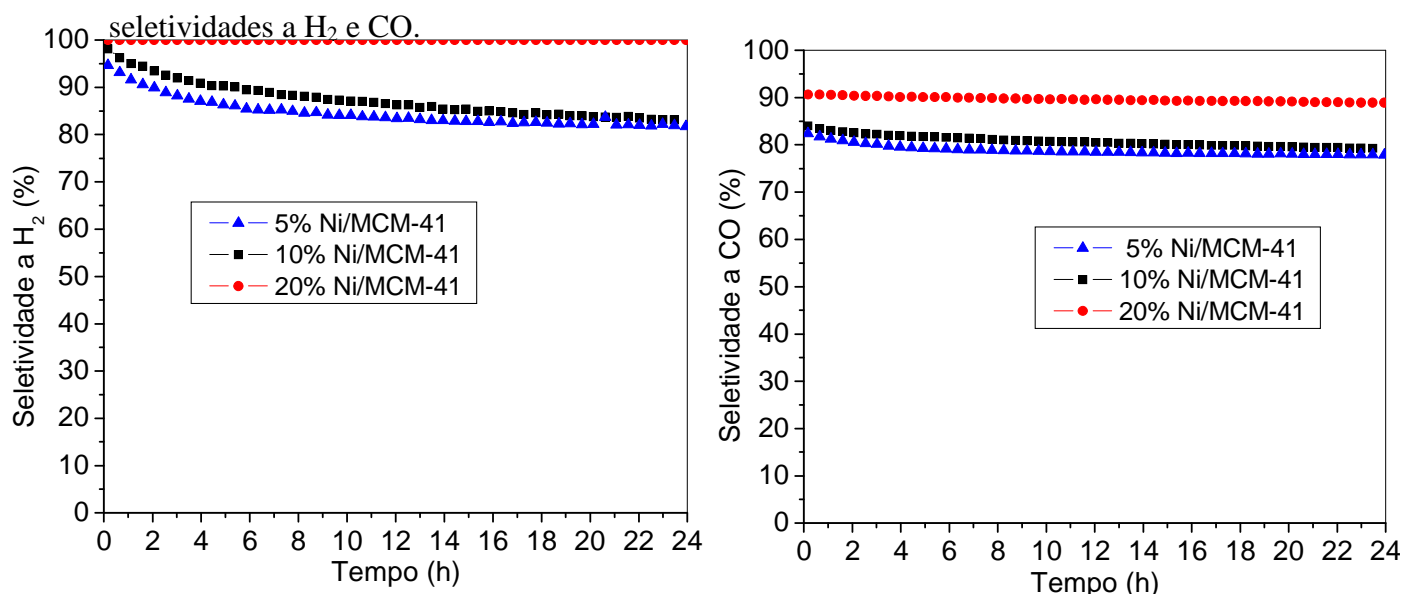


Figura 54. Perfis de Seletividades a H₂ e CO, respectivamente, *versus* Tempo (h) sobre catalisadores Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20%, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH₄/O₂ = 2, fluxo total: 100ml. min⁻¹; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.

Com base nestes resultados, calculou-se as razões H₂/CO (Tabela 14). Segundo os cálculos, todas as amostras Ni/MCM-41 apresentaram razão em torno de H₂/CO = 1,1. Sabendo-se que a relação estequiométrica H₂/CO é igual a 2, supõe-se a ocorrência de reações paralelas que favoreceram maior formação de CO, como a combustão incompleta do metano (Equação 64).

Tabela 14. Razões H₂/CO obtidas dos resultados dos testes catalíticos.

Catalisador	Razão H ₂ /CO
Ni/MCM-41 5%	1,1
Ni/MCM-41 10%	1,1
Ni/MCM-41 20%	1,1

Além disto, foram acompanhadas as seletividades a CO_2 nos testes de longa duração sobre os catalisadores Ni/MCM-41 (Figura 55). Observa-se que teores mais elevados de Ni, além de favorecerem a conversão de CH_4 , são mais seletivos a gás de síntese, tendo-se a menor formação de CO_2 , dentre estas amostras.

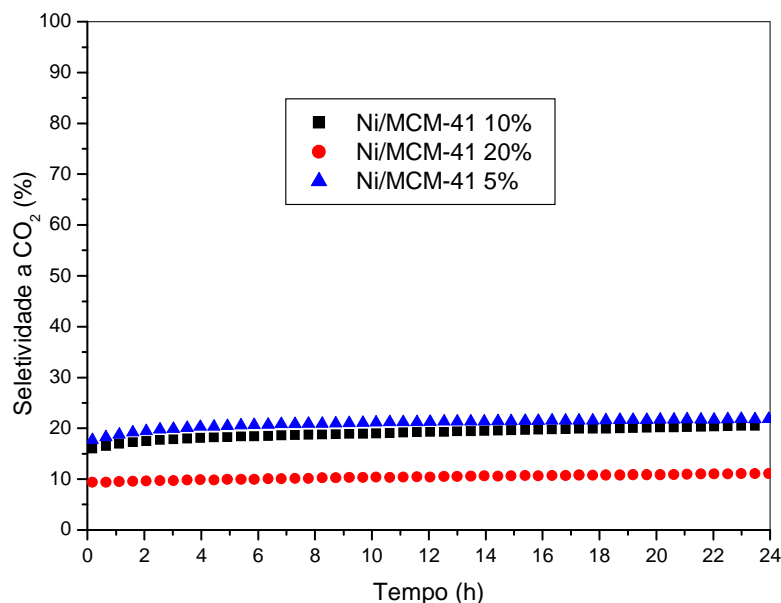


Figura 55. Perfis de Seletividades a CO_2 , respectivamente, *versus* Tempo (h) sobre catalisadores Ni/MCM-41, nos teores 5%, 10% e 20%, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, fluxo total: $100\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C .

2. Influência da adição de céria

A influência da adição de CeO_2 no comportamento dos catalisadores na oxidação parcial do metano foi estudada, usando-se o catalisador Ni/MCM-41 10%. A Figura 56 apresenta os resultados de conversão de CH_4 e seletividades a H_2 , CO e CO_2 sobre os catalisadores Ni/MCM-41 10% e Ni/ CeO_2 -MCM-41.

Segundo os resultados a adição de céria não causou variação significativa na conversão média de metano, entretanto, nota-se que este catalisador mostrou-se mais estável, durante o tempo de teste, do que o Ni/MCM-41, sendo indicativo que a

presença de óxidos de cério, recobrando o suporte ou parte dele, contribuiu para aumentar a estabilidade do catalisador quando submetido em testes de longa duração, provavelmente, devido a oxidação de espécies de carbono depositadas sobre a superfície catalítica.

Observa-se que o catalisador modificado com céria apresentou, durante todo o teste, formação de gás de síntese, tendo-se CO como produto majoritário. A razão H_2/CO no catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 foi aproximadamente 0,76; isto é indicativo de que a interação Ni--Ce conduziu o mecanismo catalítico a ocorrência de reações paralelas a OPM, como, por exemplo, a reação inversa de Shift ou a combustão parcial do metano, de forma mais intensa do que no Ni/MCM-41, diminuindo a seletividade a H₂.

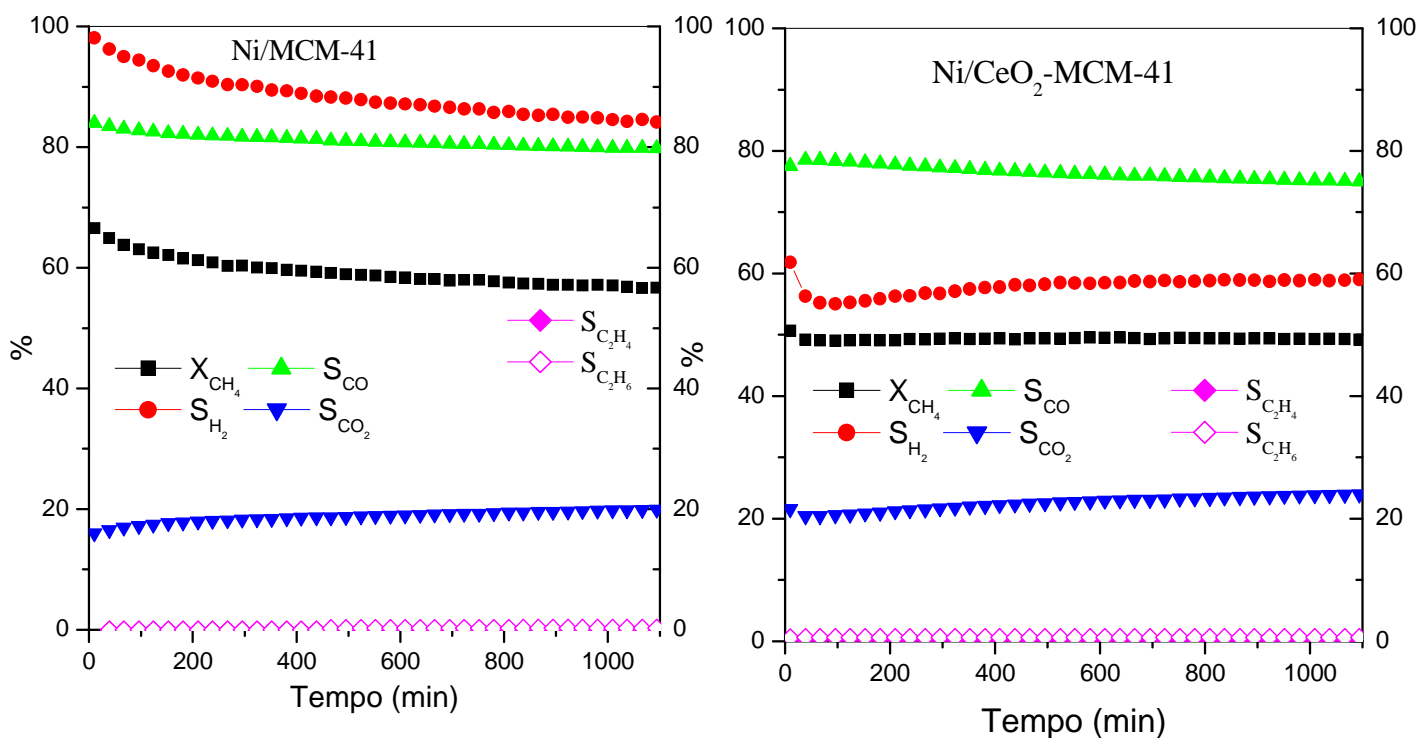


Figura 56. Perfis de Conversão de CH₄ e Seletividades a H₂, CO, CO₂, C₂H₆ e C₂H₄ *versus* Tempo (h) sobre os catalisadores Ni/MCM-41 10% e Ni/CeO₂-MCM-41, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH₄/O₂ = 2, fluxo total: 100ml. min⁻¹; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.

3. Influência da adição de paládio

A influência da adição de Pd no comportamento dos catalisadores na oxidação parcial do metano são apresentadas nas Figuras 57 e 58. Na Figura 57 são apresentados os resultados obtidos da oxidação parcial do metano sobre o catalisador Pd/MCM-41. Observa-se que este material apresentou baixa conversão de metano (~ 40 %). Além disso, não foi detectada a formação significativa de H₂. Os principais produtos observados foram CO (produto majoritário), CO₂ e H₂O. Foi detectada, também, a formação de pequenas quantidades de etano e eteno.

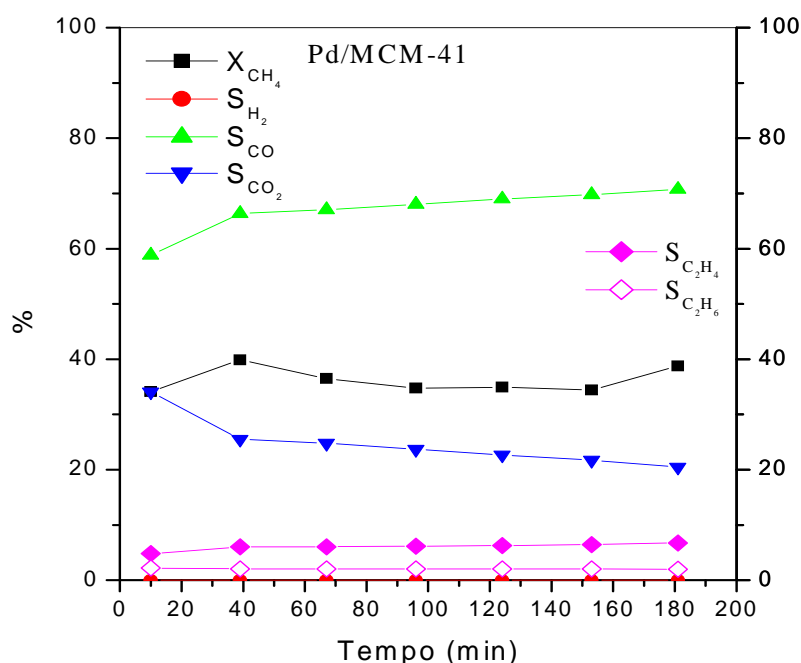


Figura 57. Perfis de Conversão de CH₄ e Seletividades a H₂, CO, CO₂, C₂H₆ e C₂H₄ versus Tempo (h) sobre catalisador Pd/MCM-41, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH₄/O₂ = 2, fluxo total: 100ml. min⁻¹; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.

Com base nesses resultados supõe-se que o catalisador Pd/MCM-41 conduz o mecanismo a reações de combustão (Equações 63 e 65). Entretanto, segundo os experimentos de TPSR, gás de síntese é formado em temperaturas mais baixas do que Ni/MCM-41 sobre este material, indicando que em regime transiente as espécies

metálicas catalíticas no Pd/MCM-41 são ativadas em temperaturas mais baixas; no entanto, nos testes de longa duração observou-se a formação de produtos de combustão do metano, além disto, hidrogênio não foi detectado. Assim, supõe-se que, durante o teste catalítico, as espécies catalíticas podem ter sofrido reações *in situ*, formando outras, não tão ativas na OPM. Considerando estas observações e as sugestões propostas por alguns autores ^{[31], [32]} sobre o desempenho de catalisadores suportados de Pd na oxidação parcial do metano, infere-se que a utilização da peneira MCM-41 como suporte contribuiu de forma negativa para o desempenho deste catalisador.

A Figura 58 apresenta os resultados de conversão de CH₄ e seletividades a H₂, CO e CO₂ nos catalisadores Ni/MCM-41 e Pd-Ni/MCM-41. Segundo os perfis, sobre ambos os materiais houve produção seletiva de gás de síntese durante todo teste. Observa-se pela análise das curvas que a conversão inicial de metano é pouco alterada pela adição de paládio. A desativação, entretanto, foi mais significativa sobre este material, provavelmente devido a formação *in situ* de espécies menos ativas na OPM.

Comparando-se os perfis de teste catalítico, nota-se que não houve diferenças entre as seletividades a CO e CO₂ nestes dois catalisadores, entretanto, a queda na produção de H₂ ao longo da reação foi mais significativa sobre o catalisador Pd-Ni/MCM-41.

De acordo com os resultados de testes catalíticos de longa duração e de TPSR, sugere-se que a amostra bimetálica favoreceu a formação de gás de síntese em temperaturas mais baixas quando comparado ao Ni/MCM-41, entretanto, este material, nas condições de teste utilizadas, apresentou maior tendência a ocorrência de reações paralelas, especialmente, reações de hidrogenação com provável formação de substâncias, não acompanhadas durante os testes.

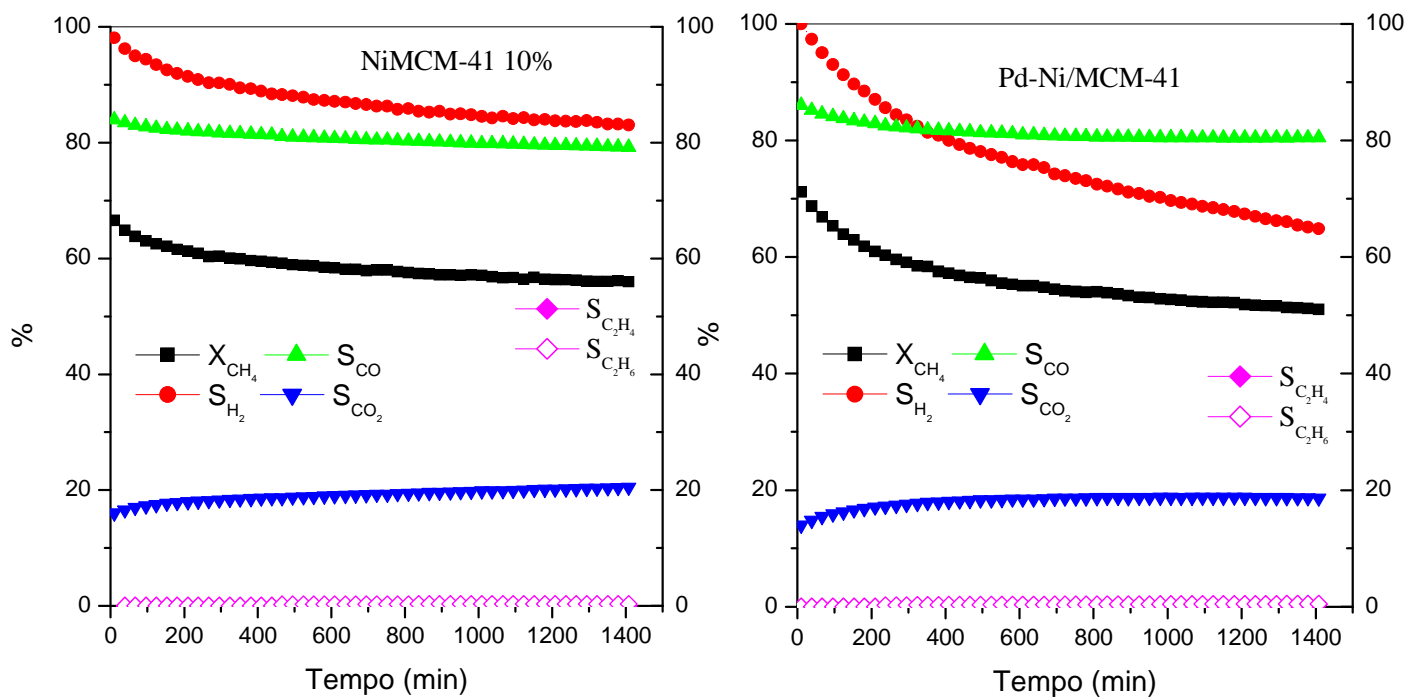


Figura 58. Perfis de Conversão de CH₄ e Seletividades a H₂, CO, CO₂, C₂H₆ e C₂H₄ versus Tempo (h) sobre os catalisadores Ni/MCM-41 10% e Pd-Ni/MCM-41, na reação de oxidação parcial do metano. Alimentação: CH₄/O₂ = 2, fluxo total: 100ml. min⁻¹; massa de catalisador: 10mg, temperatura reacional 800°C.

5. CONCLUSÕES

- O método de síntese da peneira mesoporosa MCM-41 permitiu a obtenção de um material com elevada área específica, grau de ordenamento e estabilidade térmica;
- O aumento do teor de fase ativa nos catalisadores Ni/MCM-41 conduziu a formação de espécies mais fortemente ligadas ao suporte evidenciado pelas elevadas temperaturas de redução, que aumentaram com o teor de Ni;
- A modificação do suporte MCM-41 com Ce promoveu a formação de partículas de NiO menores do que na amostra não modificada; além disto, com a presença de Ce não observou-se variações nas propriedades eletrônicas do catalisador com a introdução de Ce;
- O Pd no catalisador Pd-Ni/MCM-41 atuou como promotor favorecendo a redução das espécies de Ni, além de contribuir para a formação de gás de síntese em temperaturas mais baixas do que no Ni/MCM-41;
- A adsorção de CH₄ a superfície catalítica, sobre os materiais Ni/MCM-41, é favorecida sobre sítios metálicos; entretanto, sobre o catalisador Pd-Ni/MCM-41, a coexistência entre sítios metálicos e óxidos favorecem a adsorção de CH₄ e formação de gás de síntese;
- A introdução de Ce ou Pd, como modificador ou promotor, respectivamente, dificultaram a reoxidação das espécies de Ni, devido a presença de atmosfera oxidante, durante a reação catalítica;

- Os testes catalíticos indicaram que a adição de cério aumentou a estabilidade do catalisador modificado em relação ao Ni/MCM-41, provavelmente devido a oxidação de espécies de carbono depositadas sobre a superfície catalítica;
- Há indícios de que a interação Ni--Ce conduziu o mecanismo catalítico a ocorrência de reações paralelas a OPM, de forma mais intensa do que no Ni/MCM-41, diminuindo a seletividade a H₂;
- O suporte MCM-41 contribuiu de forma negativa para o desempenho do catalisador Pd/MCM-41 que apresentou baixa atividade, nos testes de longa duração, na OPM;
- O catalisador bimetálico apesar de favorecer a formação de gás de síntese em baixas temperaturas, apresentou maior tendência a ocorrência de reações paralelas, como, aspecialmente, reações de hidrogenação;
- A adição de Pd ou Ce em catalisadores Ni/MCM-41 favoreceram um aumento da área e dispersão metálicas e diminuição do tamanho de partícula;
- Os catalisadores Ni/MCM-41 em diversos teores e aqueles contendo Pd ou Ce, apresentaram conversões de CH₄ e seletividades a gás de síntese elevadas, sendo, portanto, materiais promissores na OPM. A amostra com maior de teor de Ni, entretanto, apresentou o melhor resultado dentre as demais, devido a maior quantidade de sítios ativos presentes no catalisador.

Referências

- [1] ZHU, J., ZHANG, D., KING K. D., Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses, *Fuel*, 80, 899, 2001.
- [2] DONG, H., SHAO, Z., XIONG, G., TONG, J., SHENG, S., YANG, W., Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reactor, *Catalysis Today* 67, 3, 2001.
- [3] SILVA, P.P., SILVA, F.A., SOUZA, H. P., LOBO, A.G., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., HORI, C.E., Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts – effect of preparation methods, *Catalysis Today* 101, 31, 2005,.
- [4] PENA, M.A., GÓMEZ, J.P., FIERRO, J.L.G., New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A: General* 144, 7, 1996.
- [5] SCHWIEDERNOCH, R., TISCHER, S., CORREA, C., DEUTSCHMANN, O., Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, *Chem. Eng. Sci.* 58, 633, 2003,.
- [6] NEUMANN, D., KIRCHHOFF, M., VESER, G., Towards an efficient process for small-scale, decentralized conversion of methane to synthesis gas: combined reactor engineering and catalyst synthesis, *Catalysis Today*, 98, 565, 2004,.
- [7] PENG PANICH, S., MEEYOO, V., RIRKSOMBOON, T., Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts, *Catalysis Today* 95, 93–95, 2004.
- [8] REQUIES, J., CABRERO, M.A., BARRIO, V.L., GÜEMEZ, M.B., CAMBRA, J.F., ARIAS, P.L., PÉREZ-ALONSO, F.J., OJEDA, M., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General* 289, 214-223, 2005.

- [9] YAN, Q.G., WU, T.H., WENG, W.Z., TOGHIANI, H., TOGHIANI, R.K., WAN, H.L., PITTMAN JR., C.U., Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis* 226, 247–259, 2004.
- [10] HICKMAN, D.A., SCHMIDT, L.D., Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane, *Science*, 259, 343, 1993.
- [11] TSANG, S.C., CLARIDGE, J.B., GREEN, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *Catalysis Today* 23, 3-15, 1995.
- [12] PRETTRE, M., EICHNER, CH., PERRIN, M., The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 335, 1946.
- [13] MATTOS, L.V., OLIVEIRA, E.R., RESENDE, P.D., NORONHA, F.B., PASSOS, F.B., Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today* 77, 245–256, 2002.
- [14] AGHALAYAM, P., PARK, Y.K., FERNANDES, N., PAPAVALASSILIOU, V., MHADESHWAR, A.B., VLACHOS, D.G., A C1 mechanism for methane oxidation on platinum, *Journal of Catalysis* 213, 23–38, 2003.
- [15] BURCH, R., CRITTLE, D.J., HAYES, M.J., C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts, *Catalysis Today* 47, 229-234, 1999.
- [16] BURCH, R., HAYES, M.J., C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A*: 100, 13-33, 1995.
- [17] LU, Y., XUE, J., YU, C., LIU, Y., SHEN, S., Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst, *Applied Catalysis A: General* 174, 121-128, 1998.
- [18] JIN, R., CHEN, Y., LI, W., CUI, W., JI, Y., YU, C., JIANG, Y., Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General* 201, 71–80, 2000.

- [19] ZHANG, X., OHARA, S., CHEN, H., FUKUI, T., Conversion of methane to syngas in a solid oxide fuel cell with Ni-SDC anode and LSGM electrolyte, *Fuel* 81, 989-996, 2002.
- [20] NAKAGAWA, K., IKENAGA, N., KOBAYASHI, T., SUZUKI, T., Transient response of catalyst bed temperature in the pulsed reaction of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported group VIII metal catalysts, *Catalysis Today* 64, 31-41, 2001.
- [21] CLARIDGE, J.B., GREEN, M.L.H., TSANG, S.C., YORK, A.P.E., ASHCROFT, A.T., BATTLE, P.D., A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catalysis Letters*, 22, 299, 1993.
- [22] NAKAGAWA, K., IKENAGA, N., TENG, Y., KOBAYASHI, T., SUZUKI, T., Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium-nickel bimetallic catalysts, *Applied Catalysis A: General* 180, 183-193, 1999.
- [23] CHOUDHARY, V.R., RAJPUT, A.M., PRABHAKAR, B., Nonequilibrium Oxidative Conversion of Methane to CO and H₂ with High Selectivity and Productivity over Ni/Al₂O₃ at Low Temperatures, *Journal of Catalysis*, 139, 326, 1993.
- [24] CHOUDHARY, V.R., SANSARE, S.D., MAMMAN, A.S., Low-temperature selective oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over cobalt-MgO catalysts, *Applied Catalysis A: Gen*, 90, L1, 1992.
- [25] JASIK, A., WOJCIESZAK, R., MONTEVERDI, S., ZIOLEK, M., BETTAHAR, M.M., Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242, 81-90, 2005.
- [26] HABER, J., Catalysis - where science and industry meet. *Pure and Applied. Chem.* 66, 1597, 1994.

- [27] ANDRADE, H.M.C., *Preparação e Caracterização de Catalisadores Metálicos Suportados*. Anais da Escola de Catálise. 6º Encontro Norte-nordeste de catálise. Sergipe, Brasil, 2006.
- [28] LI, J., LU, G., Reaction performance of partial oxidation of methane over Ni/SiO₂ catalysts using monodisperse silica sol as supporting precursor, *Applied Catalysis A: General* 273, 163–170, 2004.
- [29] FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [30] KIM, P., KIM, Y., KIM, H., SONG, I. K., YI, J., Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas, *Applied Catalysis A: General* 272, 157–166, 2004.
- [31] YANG, S., KONDO, J. N., HAYASHI, K., HIRANO, M., DOMEN, K., HOSONO, H., Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7, *Applied Catalysis A: General* 277, 239–246, 2004.
- [32] NAKAGAWA, K., IKENAGA, N., SUZUKI, T., KOBAYASHI, T., HARUTA, M., Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts, *Applied Catalysis A* 169, 281, 1998.
- [33] FARRAUTO, R.J., BARTHOLOMEW, C.H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2nd ed. 352, 2005.
- [34] MORIOKA, H., SHIMIZU, Y., SUKENOBU, M., ITO, K., TANABE, E., SHISHIDO, T., TAKEHIRA, K., Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni–Ca/Al-layered double hydroxide, *Applied Catalysis A: General* 215, 11–19, 2001.
- [35] UTAKA, T., AL-DREES, S. A., UEDA, J., IWASA, Y., TAKEGUCHI, T., KIKUCHI, R., EGUCHI, K., Partial oxidation of methane over Ni catalysts based on

hexaaliminate or perovskite-type oxides, *Applied Catalysis A: General* 247, 125–131, 2003.

[36] JÚNIOR, A. S., GEURTS, F.W.A.H., JANBLOSKI, G.A., LEE, S., GATELY, R.A., Carbon deposition and filament growth on Fe, Co, and Ni foils using CH₄---H₂---H₂O---CO---CO₂ gas mixtures, *Journal of Catalysis* 119, 322, 1989.

[37] FRENI, S., CALOGERO, G., CAVALLARO, S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, *Journal of Power Sources*, 87, 28–38, 2000.

[38] BASILE, F., FORNASARI, G., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Rh–Ni synergy in the catalytic partial oxidation of methane: surface phenomena and catalyst stability, *Catalysis Today*, 77, 215–223, 2002.

[39] CHOUDHARY, V.R., UPHADE, B.S., MAMMAN, A.S., Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen, *Applied Catalysis A*: 168, 33, 1998.

[40] WANG, R., XU, H., LIU, X., GE, Q., LI, W., Role of redox couples of Rh⁰/Rh^{δ+} and Ce⁴⁺/Ce³⁺ in CH₄/CO₂ reforming over Rh–CeO₂/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General* 305, 204–210, 2006.

[41] SOUZA, M.M.V.M., SCHMAL, M., Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts, *Applied Catalysis A: General* 255, 83–92, 2003.

[42] OTSUKA, K., WANG, Y., SUNADA, E., YAMANAKA, I., Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide, *Journal of Catalysis*, 175, 152–160, 1998.

[43] SANTOS, A.C.S.F., DAMYANOVA, S., TEIXEIRA, G.N.R., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., PASSOS, F.B., BUENO, J.M.C., The effect of ceria content on the

performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane, *Applied Catalysis A: General* 290, 123–132, 2005.

[44] FAN, J., WU, X., WU, X., LIANG, Q., RAN, R., WENG, D., Thermal ageing of Pt on low-surface-area CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides: Effect on the OSC performance, *Applied Catalysis B*: 81, 38–48, 2008.

[45] VERMEIREN, W.J.M., BLOMSMA, E., JACOBS, P.A., Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidising agent for methane conversion, *Catalysis Today* 13, 427.1992.

[46] RUCKENSTEIN, E., WANG, H. Y., Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts, *Journal of Catalysis* 187, 151–159, 1999.

[47] DISKIN, A. M., CUNNINGHAM, R. H., ORMEROD, R. M., The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts, *Catalysis Today*, 46, 147-154, 1998.

[48] ØYE, G., SJOBLOMB, J., STOCKERC, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90, 439-466, 2001.

[49] CARVALHO, W.A., Oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados, catalisada por metais de transição incorporados em peneiras moleculares do tipo MCM-41. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1997.

[50] COPPENS, M.C., SUN, J., MASHMEYER, T., Synthesis of hierarchical porous silicas with a controlled pore size distribution at various length scales, *Catalysis Today*, 69, 331, 2001.

[51] NOTARI, B., Microporous crystalline titanium silicates. *Adv. Catal.*, 1996, 41, 253.

- [52] CIESLA, U., SCHÜTH, F., Review: Ordered mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131–149, 1999.
- [53] ARAÚJO, A.S., JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochimica Acta* 363, 175-180, 2000.
- [54] AMAMA, P.B., LIM, S., CIUPARU, D., PFEFFERLE, L., HALLER, G.L., Hydrothermal synthesis of MCM-41 using different ratios of colloidal and soluble silica, *Microporous and Mesoporous Materials*, 81,191-200, 2005.
- [55] BLIN, J. L., OTJACQUES, C., HERRIER, G., SU,B.L., Kinetic study of MCM-41 synthesis, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 75-86, 2001.
- [56] KUMAR,N., MÄKI-ARVELA, P., HAJEK, J., SALMI, T., MURZIN, D. Y., HEIKKILÄ, T., LAINE, E., LAUKKANEN, P., VÄYRYNEN, J., Physico-chemical and catalytic properties of Ru–MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst: influence of Ru modification methods, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69, 173-179, 2004.
- [57] LI, Z., GAO, L., ZHENG, S., SEM, XPS and FTIR studies of MoO₃ dispersion on mesoporous silicate MCM-41 by calcination, *Materials Letters*, 57, 4605-4610, 2003.
- [58] LENSVELD, D., On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts. Tese de doutorado, Alemanha, 2003.
- [59] ALFREDSSON, V., KEUNG, M., MONNIER, A., STUCKY, G.D., UNGER, K.K., SCHÜTH, F., J. High-resolution transmission electron microscopy of mesoporous. MCM-41 type materials, *Chem. Commun.* 921, 1994.
- [60] BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SCHMITT, K.D., CHU, C.T.W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., MCCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B., SCHLENKER, J.L., A new family of mesoporous molecular-

sieves prepared with liquid-crystal templates, *Journal of American Chemistry Society*, 114, 10834, 1992.

[61] MONNIER, A., SCHUTH, F. HUO, Q., KUMAR, D., MARGOLESE, D., MAXWELL, R. S., STUCKY, G.D., KRISHNAMURTY, M., PETROFF, P., FIROUZI, A., JANICKE, M., CHMELKA, B.F., Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science* 261,1299,1993.

[62] HUO, Q., D.I. MARGOLESE, U. CIESLA. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species in Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* 6, 1176, 1994.

[63] STUCKY, G. D., MONNIER, A. SCHÜTH, F. HUO, Q. MARGOLESE, KUMAR, D., KRISHNAMURTY M., PETROFF, P. FIROUZI, A. JANICKE, M. CHMELKA, B. F. Molecular and Atomic Arrays in Nano- and Mesoporous Materials Synthesis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240,187, 1994.

[64] FIROUZI, A., D. KUMAR, L.M. BULL et al., Mechanism involving silicate surfactant interactions. *Science* 267, 1138, 1995.

[65] HUO, Q., R. LEON, P.M. PETROFF, G.D. STUCKY, Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array. *Science* 268, 1324, 1995.

[66] HUO, Q., D.I. MARGOLESE, G.D. STUCKY, Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem. Mater.* 8, 1147, 1996.

[67] FIROUZI, A., F. ATEF, A.G. OERTLI, G.D. STUCKY, B.F. CHMELKA, Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 3596, 1997.

- [68] SAYARI, A., Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves, *Chemistry of Materials*, 8, 1840-1852, 1996.
- [69] CORMA, A., From microporous to mesoporous molecular sieves materials and their use in catalysis, *Chem. Rev.*, 97, 2373, 1997.
- [70] TANEV, P.T., PINNAVAIA, T. J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. *Chem. Mater.* 8, 2068-2079, 1996.
- [71] ZHAO, D., FENG J., HUO Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G.H., STUCKY, G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science* 279, 548, 1998.
- [72] IMHOF, A., D.J.PINE, Ordered macroporous materials by emulsion templating *Nature* 389, 948, 1997.
- [73] BECK, J. S., VARTULI, J. C., Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1, 76-87, 1996.
- [74] TAGUCHI, A., SCHÜTH, F., Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials* 77, 1-45, 2005.
- [75] LINDÉN, M., P. ÅGREN, S. KARLSSON, P. BUSSIAN, H. AMENITSCH, Solubilization of Oil in Silicate-Surfactant Mesostructures. *Langmuir* 16, 5831, 2000.
- [76] ULAGAPPAN, N., C.N.R. Rao, Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chem. Commun.* 2759, 1996
- [77] NAMBA, S., A. MOCHIZUKI, M. KITO, Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C₂₂TMAC1) as a template and fine control of its pore size. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117, 257, 1998.

- [78] GONZAGA, A.R.E., Peneiras moleculares do tipo MCM-41: Síntese, caracterização e propriedades ácidas. Exame de qualificação, UFBA, Salvador - Brasil, 2002.
- [79] CHEN, C.Y., XIAO, S.Q. DAVIA, M.E. Studies on ordered mesoporous materials. *Microporous Mater.* 4, 1-20, 1995.
- [80] LIN, W., CAI Q., PANG, W., YUE, Y., ZOU, B., New mineralization agents for the synthesis of MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 187–196, 1999.
- [81] CHEN, C.Y., BURKETT, S.L., LI, H.X. DAVIS, M.E. Studies and Mesoporous Materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Micropor. Mater.*, 2, 1993, 27
- [82] DU, G., LIM, S., YANG, Y., WANG, C., PFEFFERLE, L., HALLER, G. L., Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction, *Journal of Catalysis* 249, 370–379, 2007.
- [83] SZEGEDI, Á., POPOVA, M., MAVRODINOVA, V., URBÁN, M., KIRICSI, I., MINCHEV, C., Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 materials with spherical morphology and their catalytic activity in toluene hydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 149-158, 2007.
- [84] SEO, G., KIM, N.H. LEE, Y.H., KIM, J.H. Skeletal isomerization of 1-butene over mesoporous materials *Catal. Lett.* 57, 209, 1999.
- [85] TWAIQ, F.A. MOHAMED, A.R. BHATIA, S., Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Micropor. Mesopor. Mater.* 64, 95, 2003.
- [86] CORMA, A. GONZALEZ-ALFARO, V. ORCHILLES, A.V. Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil *J. Catal.* 200, 34, 2001.

- [87] SANTOS, T.S.M., Síntese de materiais híbridos micro e mesoporosos MCM-41/ZSM-5 para reforma catalítica do n-Octano. Tese – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [88] BERNDT, H., MARTIN, A., BRÜCKNER, A., SCHREIER, E., MÜLLER, D., KOSSLICK, H., WOLF G. U., LÜCKE, B., Structure and Catalytic Properties of VO_x/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde, *Journal of Catalysis*, 191, 384–400, 2000.
- [89] PÂRVULESCU, V., ANASTASESCU, C., SU, B. L., Bimetallic Ru-(Cr, Ni, or Cu) and La-(Co or Mn) incorporated MCM-41 molecular sieves as catalysts for oxidation of aromatic hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 211, 143-148 2004.
- [90] HADJIIVANOV, K., TSONCHEVA, T., DIMITROV, M., MINCHEV, C., KNÖZINGER, H., Characterization of Cu/MCM-41 and Cu/MCM-48 mesoporous catalysts by FTIR spectroscopy of adsorbed CO, *Applied Catalysis A: General* 241, 331–340, 2003.
- [91] LI, X., JI, W., ZHAO, J., WANG, S., Au, C., Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, 236, 181-189, 2005.
- [92] PILLINGER, M. GONÇALVES, I. S. LOPES, A. D. FERREIRA, ROCHA, P. J. ZHANG, G. SCHAFER, M. NUYKEN, O. KUHN, F. E. Mesoporous silica grafted with multiply bonded dimolybdenum cations: XAFS analysis and catalytic activity in cyclopentadiene polymerization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 696, 2002.
- [93] WECKHUYSEN, B.M. RAO, R. R. PELGRIMS, J. SCHOONHEYDT, R. A. BODART, P. DEBRAS, G. COLLART, O. VAN DER VOORT, P. VANSANT, E. F.

Nanofibres within Mesoporous Crystalline Aluminosilicates Chem. Eur. J. 6, 2960, 2000.

[⁹⁴] CORMA, A., NAVARRO, M.T., PÉREZ-PARIENTE, J., SANCHEZ, F., Preparation and properties of Ti-containing MCM-41. Stud. Surf. Sci. Catal. 84, 69, 1994,

[⁹⁵] VELU, S., GANGWAL, S. K. Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption. Solid State Ionics, 177, 803–811, 2006.

[⁹⁶] SALES, E. A., BUGLI, G., ENSUQUE, A., MENDES, M. J., BOZON-VERDURAZ, F., Palladium catalysts in the selective hydrogenation of hexa-1,5-diene and hexa-1,3-diene in the liquid phase. Effect of tin and silver addition. Part 1. Preparation and characterization : from the precursor species to the final phases. Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 491-498, 1999.

[⁹⁷] SCHOONHEYDT, R. A. In: Delannay F (eds) Characterization of heterogeneous catalysts. Dekker, New York, p 125, 1984.

[⁹⁸] SONG, X., QU, P., JIANG, N., YANG, H., QIU, G., Synthesis and characterization of MCM-41 materials assembled with CeO₂ nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 313–314, 193–196, 2008.

[⁹⁹] CHEN, L.F., WANG, J.A., NOREÑA, L.E., AGUILAR, J., NAVARRETE, J., SALAS, P., MONTOYA, J.A., DEL ÁNGEL, P., Synthesis and physicochemical properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieves and Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts, Journal of Solid State Chemistry, 180, 2958–2972, 2007.

[¹⁰⁰] RYCKOWSKI, J., GOWOREK, J., GAC, W., PASIECZNA, S., BOROWIECKI, T., Temperature removal of templating agent from MCM-41 silica materials, Thermochemica Acta, 434, 2–8, 2005.

- [101] MARTINS, L., CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials* 106, 8–16, 2007.
- [102] HAMMOND.W., PROUZET, E., MAHANTI, S.D., PINNVAIA;. Structure factor for the periodic walls of mesoporous MCM-41 molecular sieves, *Microporous and mesoporous materials*, 27, 1-19, 1999.
- [103] CAPONETTI, E. MINOJA, A. SALADINO, M. L. SPINELLA. A. Characterization of Nd–MCM-41 obtained by impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 490, 2008.
- [104] WU, C. N., TZ, S. T., LIAO, C. N., CHAO, K. J., Controlling pore size distributions of MCM-41 by direct synthesis, *Microporous Materials*, 7, 173-185, 1996.
- [105] VOEGTLIN, A.C., MATIJASIC, A. J., PATARIN, SAUERLAND, C., GRILLET, Y., HUVE, L., Room-temperature synthesis of silicate mesoporous MCM-41-type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained. *Micropor. Mater.*, 10, 1997, 137.
- [106] SASI B. GOPCHANDRAN,K. G. Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films, *Nanotechnology* 18, 115613, 2007.
- [107] www.lasurface.com.
- [108] GIGOLA, C.E., MORENO, M.S. COSTILLA, I., SÁNCHEZ, M.D., Characterization of Pd-CeO_x interaction on α -Al₂O₃ support, *Applied Surface Science* 254, 325–329, 2007.
- [109] YAZAWA, Y., YOSHIDA, H., TAKAGI, N., KOMAI, S., SATSUMA, A., HATTORI, T., Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in propane combustion, *App. Catalysis B: Environmental* 19, 261-266, 1998.

- [110] LEVER, A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier Publishing Company, New York. 1984.
- [111] LISBOA, J. S., SILVA, P. R. J., SAITOVICH, H., PASSOS, F. B., Caracterização de catalisadores Ni/CeZrO₂ aplicados à reforma autotérmica do metano. XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006.
- [112] PROFETI, L.P.R., TICIANELLI, E.A., ASSAF, E.M., Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. Science Direct. Article in press, 2009.
- [113] RAO G.R., SAHU H.R., XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. Proc. Indian Acad. Sci (Chem Sci), 113, 651-8, 2001,.
- [114] BENSALÉM A., BOZON-VERDURAZ F., DELAMAR M., BUGLI G. Preparation and characterization of highly dispersed silica supported ceria. Appl. Catal. A 93, 121:81,1995.
- [115] DELLANAY, F. Characterization of Heterogeneous Catalysts, Marcel Dekker, New York, 1984.
- [116] DIAS, J. A.C., ASSAF, J. M., Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ promoted with Pd The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition, Applied Catalysis A: General 334, 243-250, 2008.
- [117] FEIO, L.S.F., HORI, C.E., DAMYANOVA, S., NORONHA, F.B., CASSINELLI, W.H., MARQUES, C.M.P., BUENO, J.M.C. The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. Applied Catalysis A: General 316, 107-116, 2007.

- [118] CRISAFULLI, C., SCIRÈ, S., MAGGIORE, R., MINICÒ, S., GALVAGNO, S., CO₂ reforming of methane over Ni–Ru and Ni–Pd bimetallic Catalysts, *Catalysis Letters* 59, 21–26, 1999.
- [119] CASTANÕ, P., PAWELEC, B., FIERRO, J.L.G., ARANDES, J.M., BILBAO, J., Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂–Al₂O₃ catalysts, *Fuel* 86, 2262–2274, 2007.
- [120] OHLWEILER, O, A., *Química Inorgânica*, vol 1, Ed. Edgard Blücher, São Paulo – Brasil, 1971.
- [121] LEE, J.D., *Química Inorgânica não tão concisa*, 5^a ed, Ed. Edgard Blücher, São Paulo – Brasil, 1996.
- [122] SALES, E. A., JOVE, J., MENDES, M. J., BOZON-VERDURAZ, F. Palladium, Palladium–Tin, and Palladium–Silver Catalysts in the Selective Hydrogenation of Hexadienes: TPR, Mossbauer, and Infrared Studies of Adsorbed CO, *J. of Catalysis* 195, 88, 2000.
- [123] WOJCIESZAK R, MONTEVERDI S, BETTAHAR MM. Ni/CeO₂ catalysts prepared by aqueous hydrazine reduction. *Colloid Surface A* 22, 317, 2008.
- [124] SHAN, W., LUO, M., YING, P., SHEN, W., LI, C. Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation. *Appl Catal A* , 246,1–9, 2003.
- [125] TROVARELLI, A. *Catalysis by ceria and Related materials*, vol. 2, Ed. ICP, Itália, 2002.

ANEXO

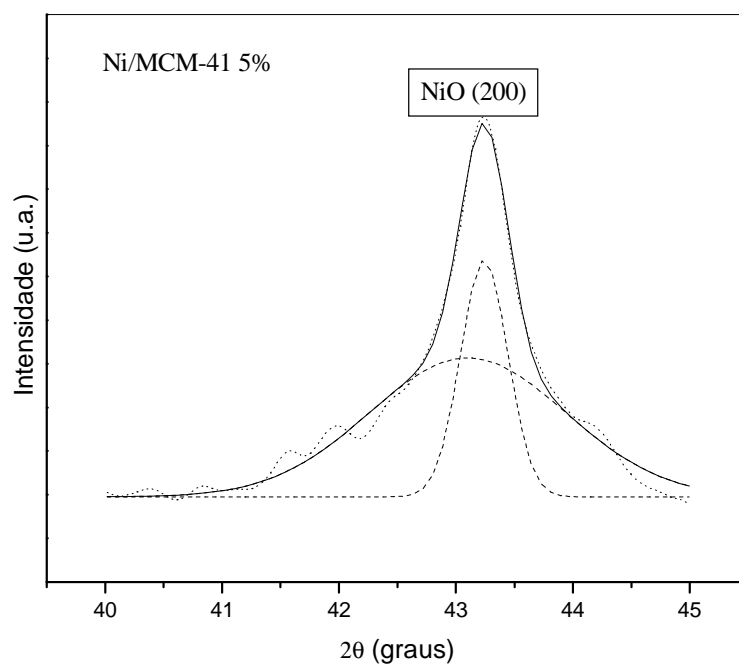


Figura A1. Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/MCM-41 5% na região do pico principal de difração da fase NiO $2\theta = 43,3^\circ$, característico do plano (200).

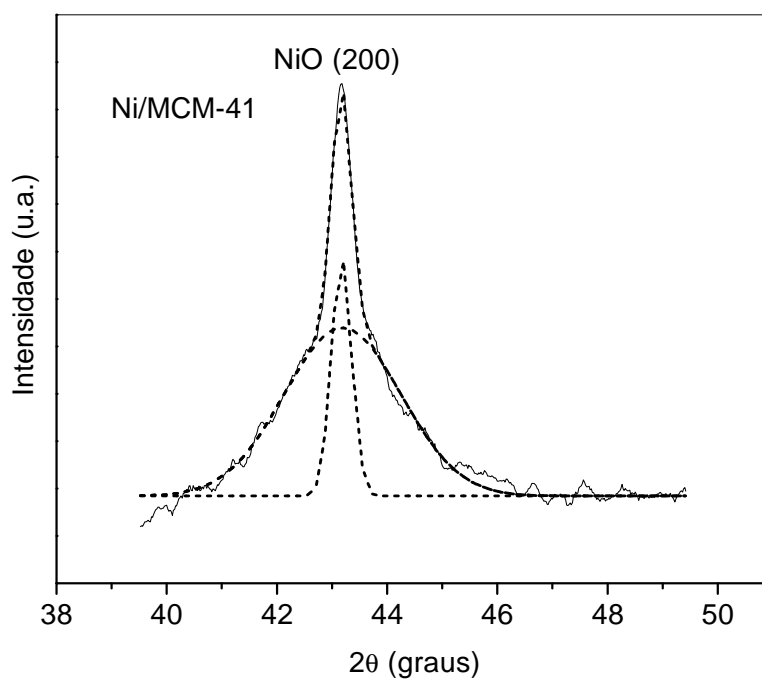


Figura A2. Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/MCM-41 10% na região do pico principal de difração da fase NiO $2\theta = 43,3^\circ$, característico do plano (200).

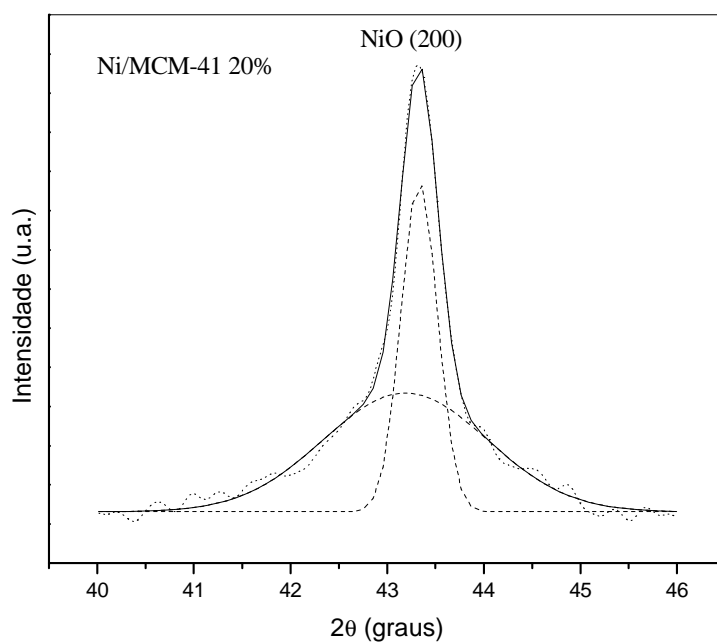


Figura A3. Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/MCM-41 20% na região do pico principal de difração da fase NiO $2\theta = 43,3^\circ$, característico do plano (200).

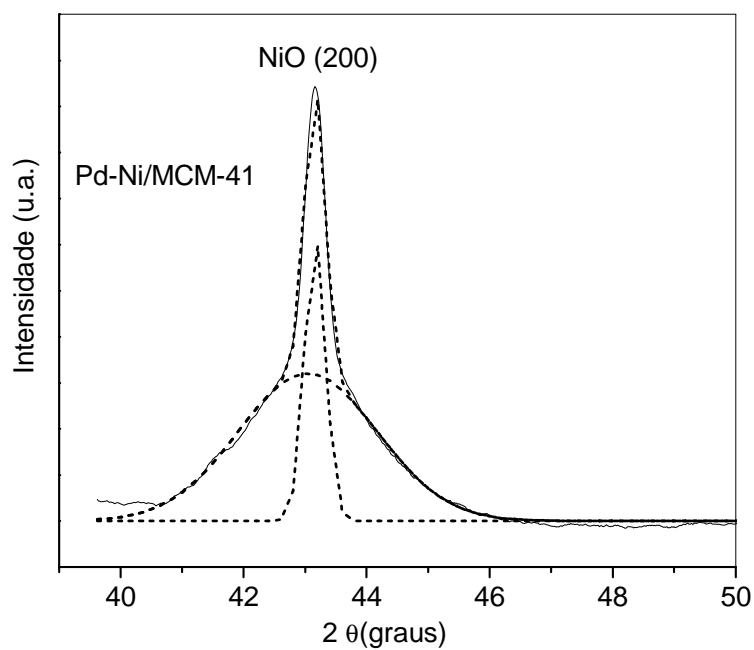


Figura A4. Decomposição de picos do difratograma do catalisador Pd-Ni/MCM-41 na região do pico principal de difração da fase NiO $2\theta = 43,3^\circ$, característico do plano (200).

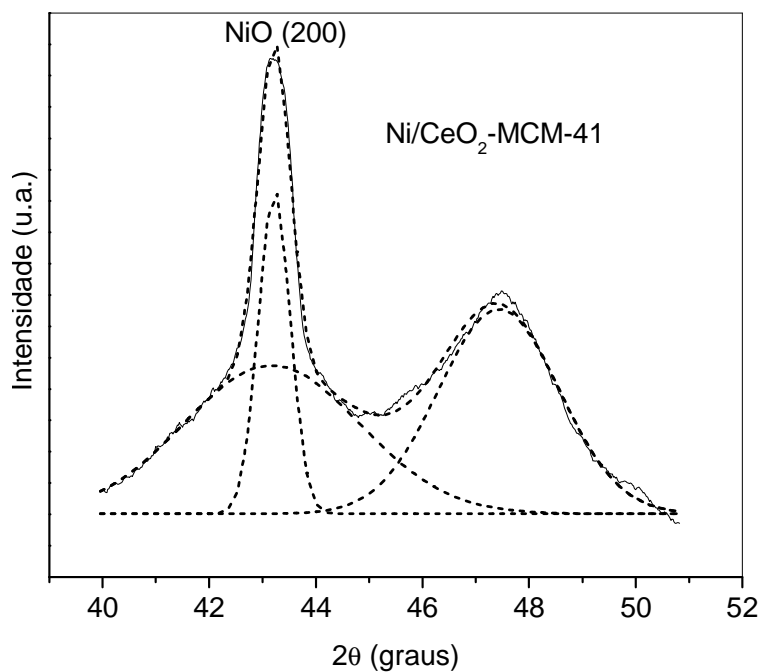


Figura A5. Decomposição de picos do difratograma do catalisador Ni/CeO₂-MCM-41 na região do pico principal de difração da fase NiO $2\theta = 43,3^\circ$, característico do plano (200).

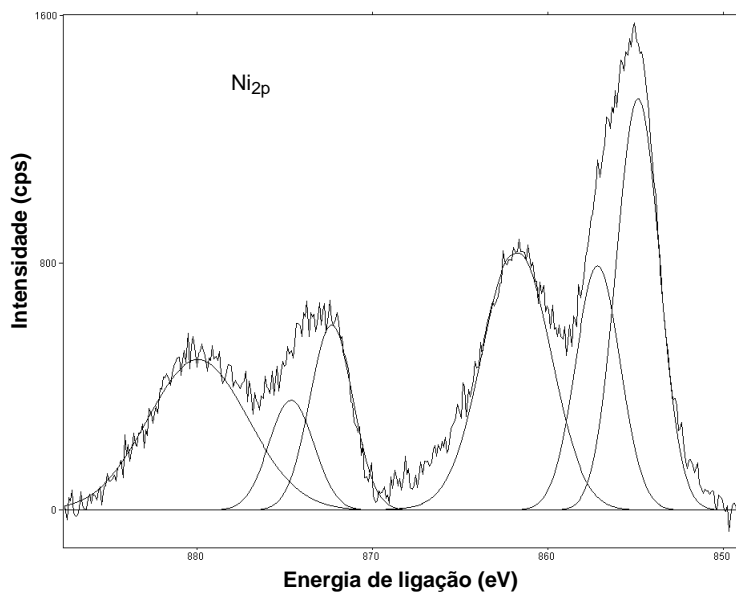


Figura A6. Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ni_{2p} referente à amostra Ni/MCM-41.

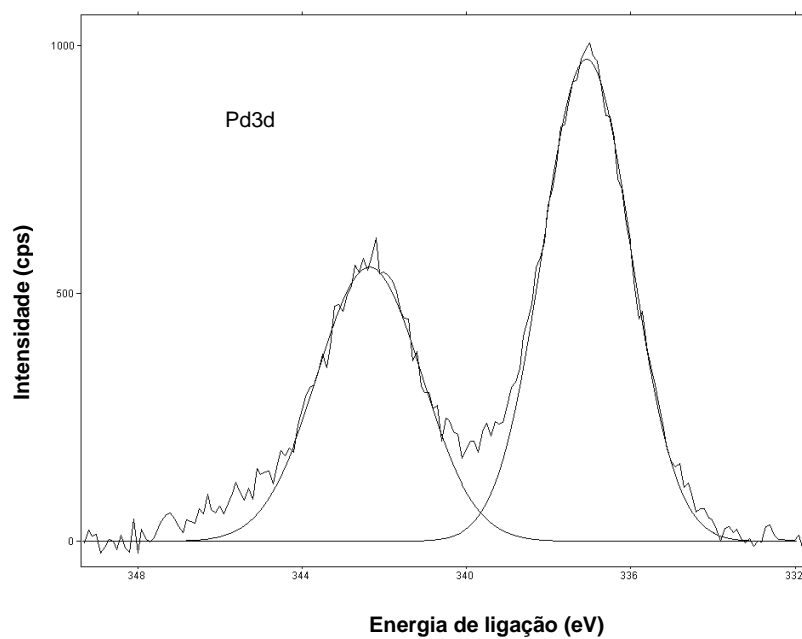


Figura A7. Decomposição de picos do espectro de XPS na região Pd3d referente à amostra Pd/MCM-41.

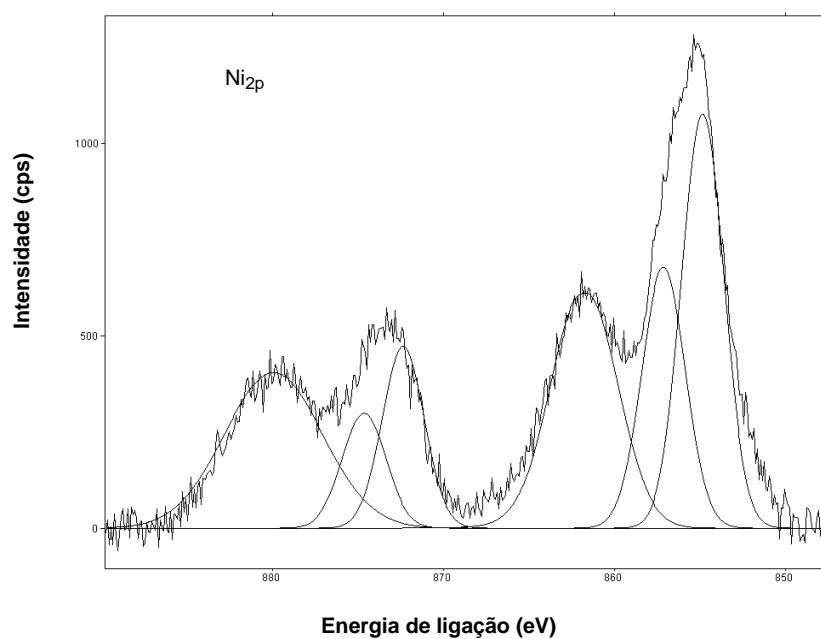


Figura A8. Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ni2p referente à amostra Pd-Ni/MCM-41.

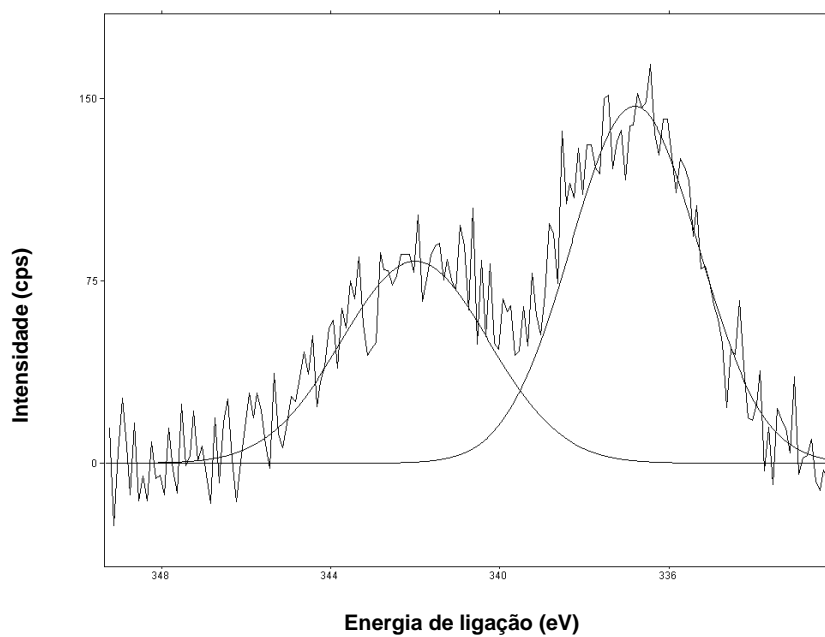


Figura A9. Decomposição de picos do espectro de XPS na região Pd3d referente à amostra Pd-Ni/MCM-41.

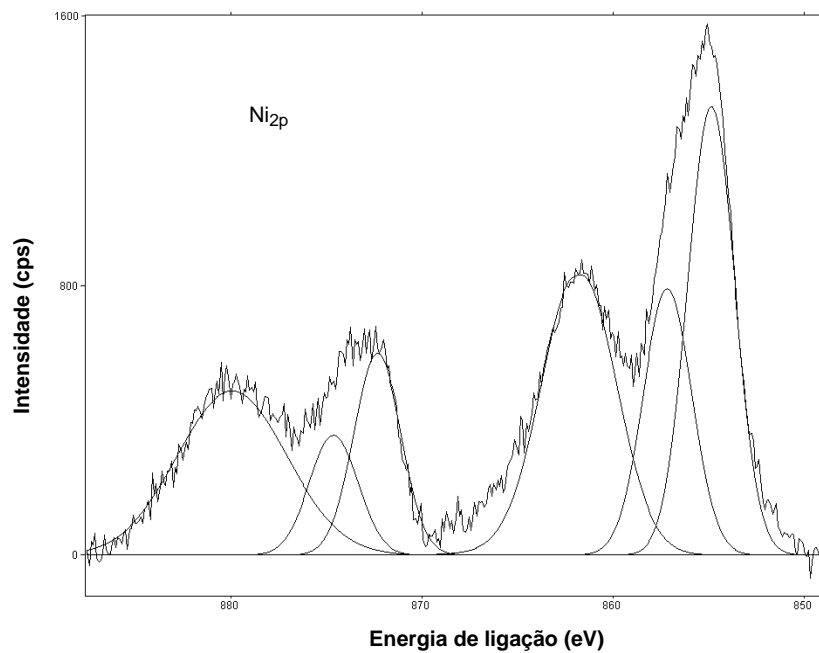


Figura A10. Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ni2p referente à amostra Ni/CeO₂-MCM-41.

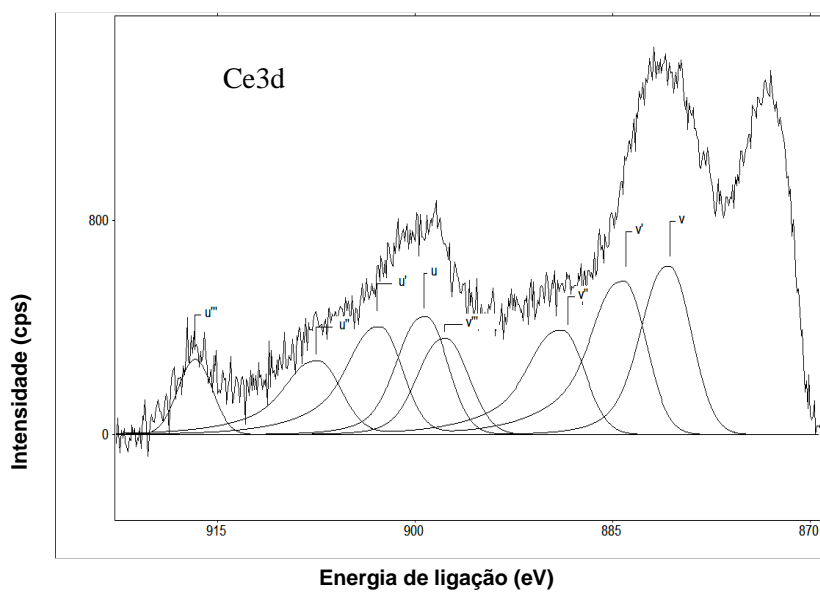


Figura A11. Decomposição de picos do espectro de XPS na região Ce3d referente à amostra Ni/CeO₂-MCM-41.

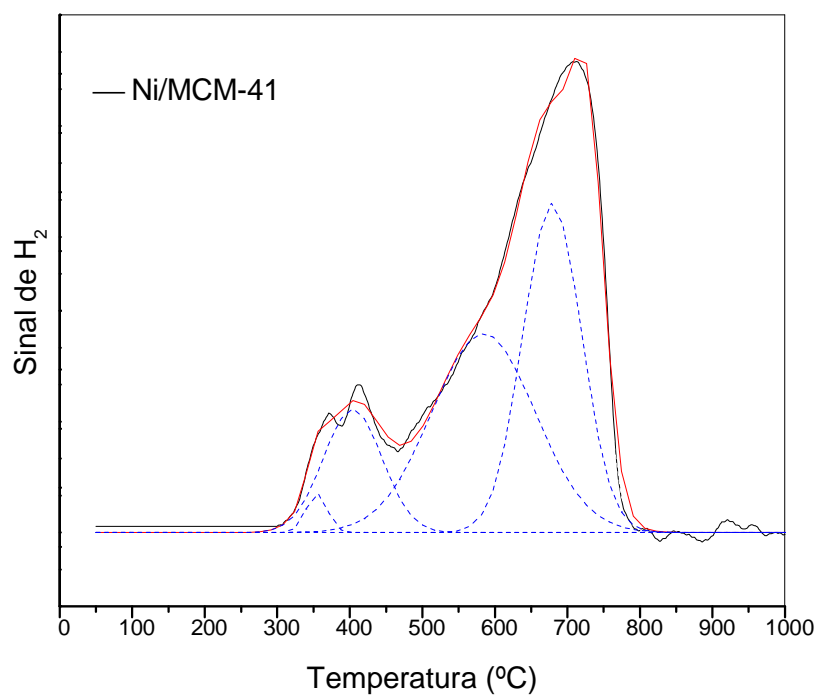


Figura A12. Decomposição da curva de TPR da amostra Ni/MCM-41.

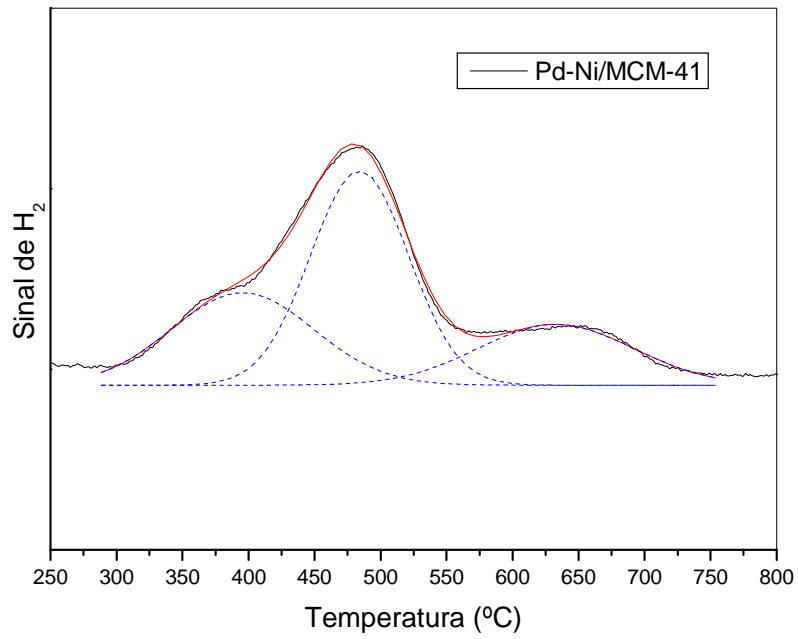


Figura A13. Decomposição da curva de TPR da amostra Pd-Ni/MCM-41, em temperaturas superiores a 250°C.

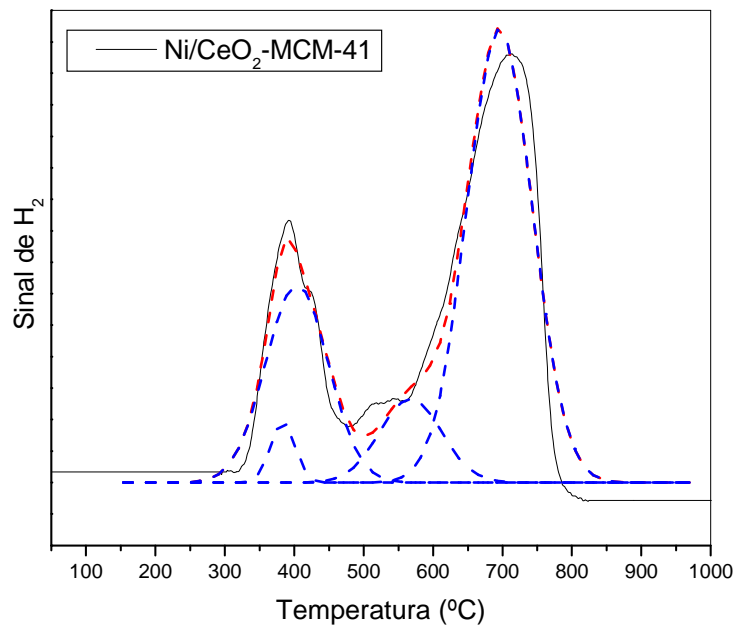


Figura A14. Decomposição da curva de TPR da amostra Ni/CeO₂-MCM-41.

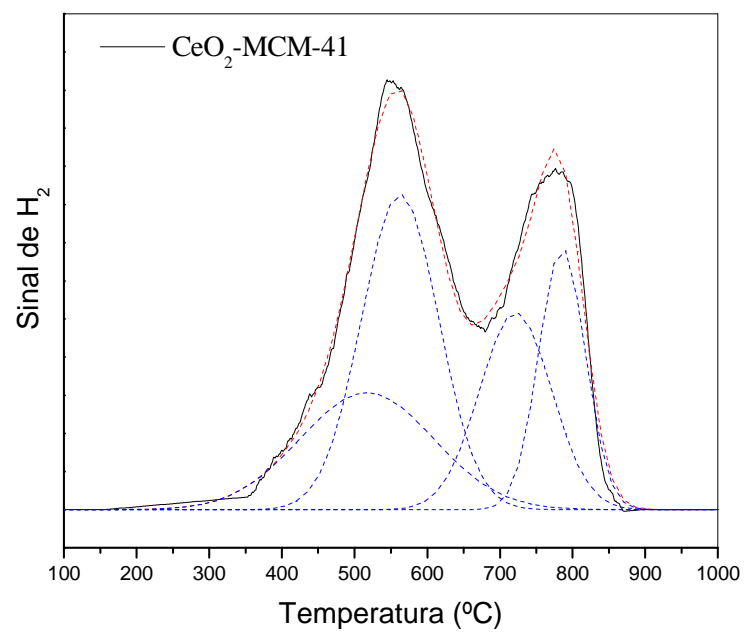


Figura A15. Decomposição da curva de TPR da amostra CeO₂-MCM-41.