

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

TESE DE DOUTORADO

COMBUSTÃO CATALÍTICA DE METANO USANDO PALÁDIO
SUPORTADO EM PENEIRAS MOLECULARES

↓
Juan Alberto Chavez Ruiz

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Co-orientador: Dr. Marco André Fraga

Campinas / SP

Março / 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP R859c
V	EX
TOMBO BC	65155
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	03/08/05
Nº CPD	

Bib. id. 359864

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

R859c Ruiz, Juan Alberto Chavez
Combustão catalítica de metano usando paládio suportado em peneiras moleculares / Juan Alberto Chavez Ruiz. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore
Co-orientador: Marco André Fraga

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Combustão catalítica. 2. Metano. 3. Gás natural. 4. Paládio. I. Pastore, Heloise de Oliveira . II. Fraga, Marco André. III. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

DEDICATÓRIA

À minha esposa, ***Vanusa S. O. Ruiz***

**Mesmo as tarefas mais difíceis
se tornam fáceis se nosso objetivo
é altruísta e nossa motivação é honesta
(DJUNA BARNES)**

**Faça o que puder, com o que tiver, onde estiver.
(THEODORE ROSSEVELT)**

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. **Heloise O. Pastore**, em primeiro lugar, por ter me aceito no seu grupo de pesquisa e acreditado sempre no meu trabalho; depois, por estar diariamente sempre a disposição em orientar o trabalho. Meu muito obrigado.
- Ao Dr. **Marco A. Fraga**, pelo apoio técnico-científico apresentando sugestões que levaram a conclusão da tese de doutorado e, principalmente, pelas palavras de força e incentivo durante o tempo que trabalhamos juntos. Muito obrigado.
- Aos **técnicos** do Instituto de Química da UNICAMP pelo serviço que prestam, em especial para **Raquel, Helena, Claudia, Vanessa, Cássia e Fabiana**. Obrigado.
- Ao **Artur Mascarenhas**, pelo apoio técnico nas medidas iniciais de quimissorção de hidrogênio. À **Érica e Guilherme** pelas medidas de ressonância magnética nuclear e principalmente pela amizade. Obrigado.
- Ao **Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (2001-2005)** pelo agradável convívio nessa jornada tão árdua e pela descontração tão importante no ambiente de trabalho. Obrigado.
- A **toda a equipe** do laboratório de catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (LACAT-INT), por terem sido muito receptivos e prestativos.
- Aos **companheiros de pesquisa** do laboratório de processamento do gás no CTGAS, por onde passei alguns meses, pelo incentivo e apoio sincero na metade da tese. Obrigado.
- Aos **colegas dos outros laboratórios do IQ** com os quais pratiquei um pouco de esportes como fonte de descontração e estímulo.
- Ao **Márcio** do Rio de Janeiro pela sua amizade e apoio.
- Aos meus **familiares e amigos**, que mesmo distantes não pouparam sua torcida e apoio incondicional para alcançar este objetivo. Muchas Gracias.
- À **coordenação de pós-graduação** (CPG) pelo apoio.
- Ao órgão de fomento à pesquisa, **FAPESP**, pelo apoio financeiro.

CURRÍCULO RESUMIDO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Pós-Graduação:

Doutor em Ciências na área de Química Inorgânica, pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas/SP, 2001/**2005**

Título: Combustão catalítica de metano usando paládio suportado em peneiras moleculares. Órgão de fomento: FAPESP

Mestre em Físico-Química, pelo Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, 1999/**2000**.

Título: Preparação, caracterização e avaliação catalítica de lantânio suportado em paligorsquita. Órgão de fomento: CAPES

Graduação: Engenheiro Químico, pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, 1994/**1998**.

PUBLICAÇÕES

1) RUIZ, J A C; RUIZ, V S O; AIROLDI, C; PASTORE, H O. Thermochemistry of n-alkylamines interaction with ETS-10 titaniunsilicate. **Thermochimica Acta**, v. 411, n. 2, p.133-138, 2004.

2) RUIZ, J A C; RUIZ, V S O; AIROLDI, C; PASTORE, H O. Total acidity calculation for ETS-10 by calorimetry, thermogravimetry and elemental analysis. **Applied Catalysis A-General**, v.261, n. 1, p. 87-90, 2004.

3) RUIZ, J A C; VITOR SOBRINHO, E; MELO, D M A; MARTINELLI, A E; ZINNER, L B; MELO, M A F. Determination of relative acid strength of La/paligorskyte by n-butylamine. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 171, p.217-220, 2003.

4) RUIZ, J A C; MELO, D M A; SOUZA, J R; ROJAS, L A. Determination of Total Acid in Paligorskite Chemically Modified by n-Butylamine Thermodesorption. **Materials Research**, Brasil, v. 5, n. 2, p. 173-178, 2002.

5) RUIZ, J A C; VITOR SOBRINHO, E; MELO, D M A; MELO, M A F; MARTINELLI, A E. Preparation and Characterization of Lanthanum Paligorskite Clays as Acid Catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1-2, p. 352-355, 2002.

6) RUIZ, J A C; MELO, D M A; MELO, M A F; VITOR SOBRINHO, E; SCHMAL, M. Preparation and Characterization of Terbium on Paligorskite Clay as Acid Catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, p. 345-349, 2000.

CONGRESSOS

- 1) RUIZ, J A C; FRAGA, M A; PASTORE, H O. Avaliação catalítica do Pd suportado em MCM-41 na combustão do metano. In: 13º Congresso Brasileiro de catálise e 3º Congresso de catálise do Mercosul, 2005, Foz de Iguaçu - PR. Submetido.
- 2) CÔNSUL, J M D; PERALTA, C A; RUIZ, J A C; PASTORE, H O; BENVENUTTI, E; BAIBICH, I M. Catalisadores de paládio suportados sobre MCM-41 para decomposição de NO. In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de catálise do Mercosul, 2005, Foz de Iguaçu - Santa Catarina. Submetido.
- 3) RUIZ, J A C; FRAGA, M A; PASTORE, H O. Pd/MCM-41: catalysts for methane combustion. In: 19TH NORTH AMERICAN CATALYSIS SOCIETY MEETING, 2005, Philadelphia - Pennsylvania.
- 4) RUIZ, J A C; FRAGA, M A; PASTORE, H O. Activity of palladium supported in modified Al-MCM-41 in the catalytic combustion of methane. In: XII BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2004, São Carlos - SP. p. 349
- 5) RUIZ, J A C; RUIZ, V S O; AIROLDI, C; PASTORE, H O. Cálculo da Acidez Total do Titanossilicato ETS-10 por Calorimetria, Termogravimetria e Análise Elementar. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2002, Poços de Caldas - MG. p. 85.
- 6) RUIZ, J A C; RUIZ, V S O; AIROLDI, C; PASTORE, H O. Termoquímica da interação de n-alkilaminas com o titanossilicato ETS-10. In: 25º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de caldas - MG. p. QI 134
- 7) RUIZ, J A C; VITOR SOBRINHO, E; MELO, D M A; MELO, M A F. Preparation and characterization of Lanthanum Palygorsquite Clay as Acid Catalyst. In: RARE EARTH -2001 BRAZIL, 2001, Campos do Jordão - SP. p.162.
- 8) RUIZ, J A C; SOUZA, J R; VITOR SOBRINHO, E; MELO, D M A; QUINTELLA, S A. Adsorção de n-butilamina em Zeólita Y desaluminizada. In: III ENCONTRO NORTE/NORDESTE DE CATÁLISE, 2000, Maceió - AL.
- 9) RUIZ, J A C; SOUZA, J R; ROJAS, L A; MELO, D M A; VITOR SOBRINHO, E. Análise da acidez de catalisadores de La/paligorsquita por termodessorção de n-butilamina. In: III ENCONTRO NORTE/NORDESTE DE CATÁLISE, 2000, Maceió - AL.
- 10) RUIZ, J A C; SILVA JUNIOR, U G; SOUZA, J R; SILVA, A O; MELO, M A F. Modificações de Propriedades Físico-químicas de uma Vermiculita do Estado da Paraíba. In: 14 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2000, São Pedro - SP. **Anais do Congresso.**

RESUMO

Título: Combustão catalítica de metano usando paládio suportado em peneiras moleculares

Aluno: Juan Alberto Chavez Ruiz

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Co-orientador: Dr. Marco André Fraga

Palavras Chaves: Combustão catalítica, metano, gás natural, paládio, peneira molecular.

A participação do gás natural na geração de energia vem crescendo significativamente nos últimos anos, tanto no Brasil como no mundo. O seu uso na combustão gera menor emissão de poluentes quando comparado aos outros combustíveis fósseis. Isto é muito importante numa época em que países do mundo inteiro concentram esforços para atender a meta do protocolo de Kyoto. Neste sentido o governo brasileiro vem incentivando o uso do gás natural visando atingir, em 2010, uma participação de até 12 % deste combustível na matriz energética do país.

Esta Tese teve como objetivo determinar a utilidade das peneiras moleculares como suporte de catalisadores de paládio, na reação de combustão catalítica de metano com fins de geração de energia em baixas temperaturas. Para isso, foram sintetizadas peneiras moleculares micro e mesoporosas do tipo ETS-10, (Si e Al)-MCM-41 e *meso*-SAPO. As estabilidades térmicas dessas peneiras moleculares indicaram que para a reação de interesse, somente o MCM-41 seria útil, tanto puramente silícico (Si-MCM-41) como com alumínio (Al-MCM-41). Também foram estudados os efeitos causados por aditivos como cério, lantânio e zircônio, introduzidos por impregnação nos suportes antes da impregnação do paládio.

A estrutura dos suportes do tipo MCM-41 apresentaram uma boa estabilidade térmica até 900 °C e o suporte a base de silicato demonstrou ser mais estável do que o Al-MCM-41. A caracterização realizada permitiu verificar a presença de óxido de paládio (PdO) nos catalisadores.

Os catalisadores de ambas as séries Si-MCM-41 e Al-MCM-41 foram ativos na reação de interesse. O paládio suportado na série Si-MCM-41 apresentou maior atividade que quando suportado na série Al-MCM-41. Este fato pode estar relacionado com a diferença no caráter hidrofílico/hidrofóbico do suporte. A acidificação dos suportes antes da impregnação do paládio melhorou performance catalítica enquanto que a presença de aditivos não apresentaram a melhora esperada, o que pode estar relacionado ao fato que os aditivos na superfície do suporte dificultem a interação do paládio com o MCM-41. De fato, os catalisadores Pd/H-Si-MCM-41 e Pd/H-Al-MCM-41 mostraram-se mais eficientes para a ativação da combustão de metano.

ABSTRACT

Title: Catalytic combustion of methane by palladium-supported molecular sieves

Author: Juan Alberto Chavez Ruiz

Advisor: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Co-Advisor: Dr. Marco André Fraga

Key words: Catalytic combustion, methane, natural gas, palladium, molecular sieves.

The participation of the natural gas in energy generation has grown significantly in the last years in Brazil as well as in the world. Its use in the combustion generates emission pollutants in lower degrees when compared to other fossil fuels. This is very important in times when the goals of the Kyoto's protocol have to be achieved. In this sense, the Brazilian government encourages the use of the natural gas aiming at achieving, in 2010, a participation of up to 12% of this fuel in the energy matrix of the country.

This Thesis had the objective to study the feasibility of the use of molecular sieves as supports for palladium catalysts, in the reaction of catalytic combustion of methane, for energy generation at lower temperatures. For that, micro and mesoporous molecular sieves of the kind of ETS-10, (Si and Al)-MCM-41 and *meso*-SAPO were prepared. The thermal stabilities of these molecular sieves indicated that for the reaction of interest, only the MCM-41 would be useful, either as purely silicate (Si-MCM-41) or as aluminosilicate (Al-MCM-41). Also the effects caused by additives such as cerium, lanthanum and zirconium, introduced by impregnation in the supports before the impregnation of the palladium were studied.

MCM-41 structure presented good thermal stability until 900 °C and the silicate composition (Si-MCM-41) showed to be more stable than the Al-MCM-41. The presence of palladium oxide (PdO) in the catalysts was also observed during characterization.

The catalysts of both series Si-MCM-41 and Al-MCM-41 were active in the reaction of interest. Palladium supported in Si-MCM-41 presented better activity than when supported in the Al-MCM-41. This fact can be related with the difference in the hydrophilic/hydrophobic character of the support. The acidification process in the MCM-41 supports before palladium impregnation got better the catalytic performance, while the presence of additives in the mesoporous supports did not improve the catalytic performance as expected, probably due to the fact that the additives in the supports surface made the interaction between palladium and MCM-41 more difficult. In fact, Pd/H-Si-MCM-41 and Pd/H-Al-MCM-41 catalysts showed to be more efficient for the activation of the methane combustion.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxv
LISTA DE TABELAS.....	xxxi
LISTA DE FIGURAS.....	xxxiii
1.- Introdução.....	1
2.- Revisão da Literatura.....	3
2.1- Matriz energética do Brasil.....	3
2.2- O gás natural.....	5
2.3- A combustão catalítica.....	9
2.3.1.- Combustão Catalítica no Tratamento de Gases de Exaustão.....	11
2.3.2.- Combustão Catalítica na Geração de Energia.....	12
2.3.3.- O Sítio Ativo.....	15
2.3.4.- Os suportes.....	20
2.3.4.1.- Peneiras moleculares utilizadas como suporte.....	20
2.4.- Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas.....	25
2.4.1.- Titanossilicato microporoso (ETS-10).....	29
2.4.2.- Silicato e aluminossilicato mesoporoso (MCM-41).....	31
2.4.3.- Silicoaluminofosfato mesoporoso (<i>meso</i> -SAPO).....	38
3.- Objetivos.....	40
4.- Parte experimental.....	41
4.1.- Síntese de Peneiras Moleculares.....	43
4.1.1.- Titanossilicato microporoso (ETS-10).....	43
4.1.1.1.- Primeiro Método.....	43
4.1.1.2.- Segundo Método.....	44
4.1.2.- Peneiras moleculares mesoporosas (MCM – 41).....	44
4.1.2.1.- Síntese do silicato de tetrametilamônio.....	44
4.1.2.2.- Aluminossilicato mesoporoso (Al-MCM – 41).....	45
4.1.2.2.1.- Primeiro Método.....	45
4.1.2.2.2.- Segundo Método.....	45
4.1.2.3.- Silicato mesoporoso (Si-MCM-41).....	46
4.1.3.- Silicoaluminofosfato mesoporoso (<i>meso</i> -SAPO).....	47
4.2.- Impregnação de cério, lantânio e zircônio.....	48
4.3.- Impregnação de paládio.....	49
4.4.- Avaliação Catalítica.....	49
4.5.- Caracterização.....	50
4.5.1.- Difração de Raios – X (DRX).....	50
4.5.2.- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.5.3.- Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
4.5.4.- Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	51
4.5.5.- Adsorção de Nitrogênio.....	52
4.5.6.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis.....	52
4.5.7.- Análise Elementar.....	52
4.5.8.- Redução à Temperatura Programa com Metano (TPR).....	53

5.- Resultados e Discussões.....	54
5.1.- Os suportes.....	54
5.1.1.- Titanossilicato microporoso (ETS – 10).....	54
5.1.1.1.- Primeiro Método.....	54
5.1.1.1.1.- Difração de raios – X (DRX).....	54
5.1.1.2.- Segundo Método.....	57
5.1.1.2.1.- Difração de raios – X (DRX).....	57
5.1.1.2.2.- Análise Termogravimétrica (TGA).....	58
5.1.1.2.3.- Difração de raios-X com aquecimento.....	58
5.1.1.2.4.- Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si (RMN).....	61
5.1.1.2.5.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis.....	62
5.1.2.- Aluminossilicato mesoporoso (Al-MCM – 41).....	64
5.1.2.1.- Primeiro Método.....	64
5.1.2.2.- Segundo Método.....	65
5.1.2.2.1.- Difração de raios – X (DRX).....	65
5.1.2.2.2.- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	66
5.1.2.2.3.- Análise Térmica (TGA).....	67
5.1.2.2.4.- Adsorção de Nitrogênio.....	70
5.1.3.- Impregnação dos Aditivos nas Peneiras Moleculares Mesoporosas (MCM-41).....	71
5.1.3.1.- Difração de raios – X (DRX).....	72
5.1.3.2.- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	73
5.1.3.3.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis.....	75
5.1.3.4.- Ressonância magnética nuclear (RMN).....	77
5.1.3.4.1.- Núcleo ²⁹ Si.....	77
5.1.3.4.2.- Núcleo ²⁷ Al.....	79
5.1.4.- Silicoaluminofosfato mesoporoso (<i>meso</i> -SAPO).....	80
5.1.4.1.- Difração de raios – X (DRX).....	80
5.1.4.2.- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	82
5.1.4.3.- Análise Termogravimétrica (TGA).....	83
5.1.4.4.- Ressonância magnética nuclear (RMN).....	84
5.1.4.5.- Adsorção de nitrogênio.....	86
5.1.4.6.- Difração de Raios-X de <i>meso</i> -SAPO impregnado com aditivos.....	88
5.1.5.- Conclusões Parciais.....	89
5.2.- Os catalisadores.....	90
5.2.1.- Difração de raios – X (DRX).....	90
5.2.2.- Composição Química.....	93
5.2.3.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-Vis.....	95
5.2.4.- Isotermas de Adsorção de N ₂	96
5.2.5.- Análise Termogravimétrica.....	100
5.2.6.- Redução à Temperatura Programada.....	102
5.2.7.- Testes catalíticos.....	105
6.- Conclusões.....	112

7.- Sugestões para trabalhos futuros	114
8.- Referências	115
ANEXOS	120

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
$4V/A_{\text{BET}}$	Diâmetro de Poros
A_{BET}	Área específica segundo o método Brunauer-Emmett-Teller
a_0	Parâmetro de Cella Unitária
AFI	Aluminophosphate Five
Al-MCM-41	Aluminossilicato mesoporoso do tipo MCM-41
AIPO	Aluminafosfato
Ce-ETS-10	Cério Impregnado na estrutura do ETS-10
CMC_1	Critical Micelle Concentration 1.
CMC_2	Critical Micelle Concentration 2.
CTA^+	Cátion cetiltrimetilamônio.
CTAB / CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio / Hexadeciltrimetilamônio.
$d_{(100)}$	Distância interplanar para o plano (100) do MCM-41
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-vis
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Derivada de Primeira Ordem da Termogravimetria
E	Espessura das paredes entre os poros
E_a	Energia de ativação
EIAPO	Elementoaluminafosfato
EIAPSO	Elementossilicoaluminafosfato
ETS-10	Engelhard Titanosilicate Structure 10
ETS-4	Engelhard Titanosilicate Structure 4
FSM-16	Folded Sheet Material - 16
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo.
GNL	Gás Natural Liquefeito.

GNV	Gás Natural Veicular.
ICP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCT	Liquid Crystal Templating.
M41S	Mobil 41: Synthesis (família de silicas mesoporosas com estruturas hexagonal, cúbica e lamelar).
MCM-41	Mobil Composition of Matter - 41 (membro da família M41S com estrutura hexagonal)
MCM-48	Mobil Composition of Matter - 48 (membro da família M41S com estrutura cúbica)
MeAIPO	Metaloaluminofosfato.
MeAPSO	metalosilicoaluminofosfato
<i>meso</i> -AIPO	Aluminofosfato mesoporoso.
<i>meso</i> -SAPO	Silicoaluminofosfato mesoporoso.
MFI	Mobil Five
MOR	Mordenita
MTG	Methanol to Gasoline Conversion.
MTO	Methanol to Olefine Conversion
OIE	Oferta Interna de Energia.
Pd/MCM-41	Catalisador de Paládio suportado no silicato ou aluminossilicato mesoporoso.
Pd/5%Ce/MCM-41	Catalisador de paládio suportado no silicato ou aluminossilicato mesoporoso com 5% de aditivo cério.
Pd/10%Ce/MCM-41	Catalisador de paládio suportado no silicato ou aluminossilicato mesoporoso com 10% de aditivo cério.
Pd/5%La/MCM-41	Catalisador de paládio suportado no silicato ou aluminossilicato mesoporoso com 5% de aditivo lantânio.
Pd/5%Zr/MCM-41	Catalisador de paládio suportado no silicato ou aluminossilicato mesoporoso com 5% de aditivo zircônio.
-r _{CH4}	Taxa de consumo de metano

RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
SAPO	Silicoaluminofosfato.
Si-MCM-41	Silicato mesoporoso do tipo MCM-41
SLC	Silicatropic Liquid-cristaline.
SSZ-24	Socall Structure of zeolite - 24
T _{n%}	Temperatura na qual ocorre n% de conversão de metano
TGA	Termogravimetria
TMAOH	Hidróxido de Tetrametilamônio
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Frequência de Turnover
TPD	Dessorção à Temperatura Programada.
TPO	Oxidação à Temperatura Programada.
TPR	Redução à Temperatura Programada.
TS-1	Titanosilicate Structure Nº 1.
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural.
V	Volume de poros
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil - 5.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições típicas do gás natural.	-	7
Tabela 2: Definição dos tamanhos de poros de peneiras moleculares.		28
Tabela 3: Cátions metálicos que ocupam sítios tetraédricos.		28
Tabela 4: Reagentes utilizados durante a Tese.		41
Tabela 5: Condições de síntese do ETS-10		43
Tabela 6: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P .		51
Tabela 7: Fases obtidas nas sínteses de Al-MCM-41 realizadas pelo primeiro método.		64
Tabela 8: Parâmetros texturais do Al-MCM-41 e do Si-MCM-41.		71
Tabela 9: Parâmetros texturais obtidos para <i>meso</i> -SAPO.		87
Tabela 10: Resultados da análise elementar dos catalisadores.		94
Tabela 11: Resultados obtidos das análises de adsorção de N_2 para os catalisadores suportados nas séries de Al-MCM-41 e Si-MCM-41.		99
Tabela 12: Propriedades catalíticas do Pd suportado para a combustão de metano.		110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda de energia do Brasil no período de 1970 a 2002.	3
Figura 2: Comparativo da Oferta Interna de Energia no Brasil e no Mundo.	4
Figura 3: Representação do gás natural associado e não associado.	6
Figura 4: Unidade de processamento do gás natural – UPGN.	6
Figura 5: Uso do gás natural no Brasil até 2002.	8
Figura 6: Evolução do número de artigos publicados sobre a combustão catalítica de metano no período de 1970 – 2004.	10
Figura 7: Esquema do combustor convencional para geração de energia.	12
Figura 8: Emissão de poluentes em função da razão ar/combustível (A) e da temperatura (B).	13
Figura 9: Esquema do combustor catalítico para geração de energia.	14
Figura 10: Análise térmica realizada por Farrauto e colaboradores.	16
Figura 11: Esquema de dissociação do metano na coexistência do sítio Pd-PdO.	18
Figura 12: Classificação das peneiras moleculares de acordo com a composição química.	26
Figura 13: Representação da estrutura do titanossilicato ETS-10 na projeção 100 no plano yz.	30
Figura 14: Sistema tridimensional de canais do ETS-10.	31
Figura 15: Representação das fases da família M41S, (a) Hexagonal, (b) Cúbica, e (c) Lamelar.	32
Figura 16: Representação esquemática do mecanismo LCT.	33

- Figura 17:** Representação esquemática do mecanismo proposto pelo grupo de Davis. 34
- Figura 18:** Representação esquemática do mecanismo proposto pelos grupos de (A) Stucky e (B) Inagaki. 35
- Figura 19:** Representação do mecanismo cooperativo. 36
- Figura 20:** Mecanismo proposto por Zhou e Klinowski visto na direção dos poros. Os pequenos círculos representam os ânions silicato. 38
- Figura 21:** Difratoograma de ETS-10 com variação do tempo de tratamento hidrotérmico (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h. ETS-4 (0) e Anatase (*). 54
- Figura 22:** Variação da razão molar de Si/Ti (5,6; 7,6; 9,6; 11,6) e do tempo de tratamento hidrotérmico (I) 24 h e (II) 48 h na síntese de ETS-10. (0)ETS-4, (*)Anatase. 55
- Figura 23:** Difratoogramas de raios-X de ETS-10 com razão molar Si/Ti de 7,6 (a) recém sintetizada, (b) calcinada. Anatase (*) e ETS-4 (0). 56
- Figura 24:** Difratoogramas das amostras de ETS-10 com tratamento hidrotérmico por (a) 24 h e (b) 48 h. 57
- Figura 25:** Curvas de perda de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura do ETS-10. 58
- Figura 26:** Difratoogramas das amostras de ETS-10 com tratamento hidrotérmico de (I) 24 h e (II) 48 h, e com aquecimento (a) recém-sintetizada, (b) 200 °C, (c) 320 °C, (d) 500 °C, (e) 550 °C, (f) 600 °C, (g) 650 °C, (h) 700 °C, (i) 750 °C, (j) 800 °C, (k) 900 °C, (l) após resfriamento até a temperatura ambiente. 59
- Figura 27:** Difratoogramas de raios-X das amostras ETS-10: (a) amostra calcinada, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério, (d) 5 % de lantânio, (e) 10 % de lantânio, (f) 5 % de zircônio, (g) 10 % de zircônio. 61

- Figura 28:** Espectro de RMN de ^{29}Si do ETS-10 com razão Si/Ti = 5,5. (a) ETS-10, ETS-10 impregnado com 5% de (b) cério, (c) lantânio e (d) zircônio 62
- Figura 29:** Espectros de reflectância difusa UV-vis das amostras de (a) ETS-10, ETS-10 impregnadas com (b) 10 % de lantânio, (c) 10 % de zircônio (d) 5 % de cério, (e) 10 % de cério. 63
- Figura 30:** Difratoograma de raios-X da amostra de Al-MCM-41 sintetizada pelo segundo método (a) recém-sintetizada, (b) extraída, (c) calcinada. 65
- Figura 31:** Espectros de infravermelho da amostra de Al-MCM-41 sintetizada pelo segundo método (a) recém-sintetizada, (b) extraída, (c) calcinada. 67
- Figura 32:** Curvas de perda de massa e suas respectivas derivadas em função da temperatura em atmosfera de (A) argônio e (B) ar sintético. 68
- Figura 33:** Curvas de perda de massa (A) e suas derivadas (B) das amostras (a) recém sintetizada, (b) extraída e (c) calcinada. 69
- Figura 34:** Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em (a) Al-MCM-41 e (b) Si-MCM-41. 70
- Figura 35:** Difratoogramas de raios-X das amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41: amostras (a) calcinadas, (b) acidificadas, impregnadas com (c) 5 % de cério, (d) 10 % de cério, (e) 5 % de lantânio, (f) 10 % de lantânio, (g) 5 % de zircônio, (h) 10 % de zircônio. 72
- Figura 36:** Espectros de infravermelho das amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41: amostras (a) calcinadas, (b) acidificadas, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério, (d) 5 % de lantânio, (e) 10 % de lantânio, (f) 5 % de zircônio, (g) 10 % de zircônio. 74
- Figura 37:** Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41: (A) (a) amostras calcinadas, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério. (B) (a) 10 % de lantânio, (b) 10 % de zircônio. 75

- Figura 38:** Espectro de RMN de ^{29}Si de (a) Al-MCM-41, Al-MCM-41 77
impregnado com (b) 5% de cério, (c) 5% de lantânio, (d) 5% de zircônio.
- Figura 39:** Espectro de RMN de ^{29}Si de (a) Si-MCM-41, Si-MCM-41 78
impregnado com (b) 5% de cério, (c) 5% de lantânio, (d) 5% de zircônio.
- Figura 40:** Espectro de RMN de ^{27}Al do (A) Al-MCM-41, Al-MCM-41 79
impregnado com (B) 5% de cério, (C) 5% de lantânio, (D) 5% de zircônio.
- Figura 41:** Difratoograma de raios -X de *meso*-SAPO (a) recém-sintetizada, 80
(b) extraída, (c) extraída e calcinada.
- Figura 42:** Difratoograma de raios -X de *meso*-SAPO (I) recém-sintetizada, 81
(II) extraída e calcinada, onde (a) – (h) são as diversas sínteses.
- Figura 43:** Espectros de infravermelho de *meso*-SAPO (a) recém- 82
sintetizada, (b) extraída, (c) extraída e calcinada.
- Figura 44:** Curvas de perda de massa e sua respectiva derivada em função 84
da temperatura do *meso*-SAPO, em atmosfera de argônio.
- Figura 45:** Espectro de RMN de ^{29}Si do *meso*-SAPO. 85
- Figura 46:** Espectro de RMN de ^{27}Al do *meso*-SAPO. 85
- Figura 47:** Espectro de RMN de ^{31}P do *meso*-SAPO. 86
- Figura 48:** Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em *meso*-SAPO. 87
- Figura 49:** Difratoogramas de raios-X das amostras *meso*-SAPO: (a) 88
calcinada, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério, (d) 5 % de
lantânio, (e) 10 % de lantânio, (f) 5 % de zircônio, (g) 10 % de zircônio.
- Figura 50:** Difratoogramas dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) 90
Si-MCM-41 em (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41,
(d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. * =
 CeO_2 .

Figura 51: Difratogramas ampliados dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41 em (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. * = CeO₂ e 0 = PdO. 91

Figura 52: Difratogramas de raios-X das amostras de Pd/Al-MCM-41 e Pd/Si-MCM-41 em diversas temperaturas. 93

Figura 53: Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras de (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. 96

Figura 54: Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41, (B) Si-MCM-41. (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. Os símbolos cheios significam adsorção e os símbolos vazios significam dessorção. 97

Figura 55: Distribuição de poros dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: Distribuição de poros dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (■) Pd/MCM-41, (●) Pd/5%Ce/MCM-41, (★) Pd/10%Ce/MCM-41, (◆) Pd/5%La/MCM-41, (◆) Pd/5%Zr/MCM-41. 98

Figura 56: Curvas de perdas de massa das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. 101

Figura 57: Medidas de redução à temperatura programada (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41. (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. 103

Figura 58: Conversão de metano em função do tempo das séries de catalisadores (A) Al-MCM-41, (B) Si-MCM-41. 105

Figura 59: Conversão do metano em função da temperatura das séries de 109 catalisadores (A) Al-MCM-41, (B) Si-MCM-41.

Figura 60: Gráficos de Arrhenius dos catalisadores das séries (A) Al-MCM- 111 41 e (B) Si-MCM-41: (■) Pd/MCM-41, (●) Pd/H-MCM-41, (▲) Pd/5%Ce/MCM-41, (★) Pd/10%Ce/MCM-41, (◆) Pd/5%La/MCM-41, (◆) Pd/5%Zr/MCM-41.

1.- Introdução

Em todo o mundo existe um aumento da demanda de energia. Para suprir esta necessidade, o gás natural apresenta-se como uma excelente fonte de energia alternativa. Atualmente o gás natural vem sendo utilizado em turbinas de combustão a gás na geração de energia e, mais recentemente, cresceu seu uso como combustível automotivo.

No Brasil, assim como no mundo inteiro, a participação do gás natural também vem crescendo significativamente nos últimos anos, pois o seu uso na combustão gera menor emissão de poluentes como CO, CO₂, NO_x e particulados, quando comparado aos outros combustíveis fósseis. O governo brasileiro está incentivando o uso do gás natural com a finalidade de atingir em 2010 uma participação de até 12 % deste combustível na matriz energética do país.

O gás natural, que tem como maior componente o metano, após a combustão é transformado em H₂O e CO₂. Na geração de uma determinada quantidade de energia em função do tempo (kW/h), o processo de combustão do metano apresenta emissão de CO₂ 30% menor do que outros combustíveis fósseis. Isto é muito importante numa época em que países do mundo inteiro concentram os esforços para atender a meta do protocolo de Kyoto, que busca diminuir o efeito estufa. Apesar da quantidade de metano residual liberado na atmosfera ser muito menor do que a do CO₂, procura-se promover a sua oxidação completa, pois este é 21 vezes mais danoso que o CO₂ como gás contaminante, e aumenta ainda mais o efeito estufa. Neste sentido, o estudo da combustão catalítica do metano tenta resolver o problema transformando o metano completamente em CO₂ e H₂O a baixas temperaturas.

Desde a década de 1960 sabe-se que o paládio é o catalisador mais ativo para a oxidação completa de metano. Muitos autores tentam desde então entender e explicar qual é o mecanismo da atividade do paládio suportado, principalmente em alumina, sílica, óxidos metálicos, aluminatos, entre outros.

Outros tipos de suportes de paládio utilizados são os aluminossilicatos, silicoaluminofosfatos, mordenita e ferreirita com estruturas microporosas. A partir

desses trabalhos a proposta foi trabalhar com suportes microporoso (ETS-10) e mesoporosos (Si-MCM-41, Al-MCM-41 e *meso*-SAPO). O ETS-10 foi escolhido por apresentar poros com dimensões parecidas ao zeólito ZSM-5 que é bastante pesquisado como suporte na reação de interesse. No caso das peneiras moleculares mesoporosas, foram escolhidos materiais com o mesmo arranjo estrutural (MCM-41), mas com diferentes composições químicas para verificar se essas variações nas paredes amorfas dos materiais influenciavam na reação da combustão de metano e porque isso ocorre.

Esta Tese se divide numa parte introdutória, onde são apresentados um enfoque sobre a matriz energética do Brasil e seu incentivo ao uso de gás natural, assim como aspectos específicos da combustão catalítica na geração de energia. O papel do sítio ativo na reação e a participação e efeitos dos suportes são descritos, focalizando em especial o uso das peneiras moleculares como suportes, seguida de uma introdução sobre os aspectos básicos de peneiras moleculares micro e mesoporosas utilizadas nesta Tese, com ênfase no MCM-41 que foi o material escolhido para realizar os testes catalíticos.

Na parte experimental são descritos os procedimentos de síntese, modificação dos suportes e preparação dos catalisadores, assim como sua respectiva caracterização e avaliação de desempenho na combustão do metano.

Os resultados foram divididos em duas partes. A primeira, denominada de “os suportes”, apresenta a discussão das sínteses das peneiras moleculares, assim como sua caracterização. A partir destes resultados foram definidos os catalisadores que seriam utilizados para estudar a combustão do metano. A segunda parte, que foi denominada de “os catalisadores”, prioriza a discussão sobre a realização de testes de combustão do metano e a caracterização dos catalisadores.

2.- Revisão da Literatura

2.1- Matriz energética do Brasil

A energia extraída da natureza não se encontra nas formas mais adequadas para os respectivos usos finais, necessitando, na maioria dos casos, passar por processos de transformação (refinarias de petróleo, usinas hidrelétricas, carvoarias, etc). Esta energia que movimenta a indústria, o transporte, o comércio e demais setores econômicos do Brasil denominada de **consumo final** no balanço energético nacional, chega ao local de consumo por processos que envolvem perdas de energia. A somatória do consumo final e as perdas de energia no processo de transformação, transporte e armazenamento dão origem à Oferta Interna de Energia (OIE) [1].

No período de 1970 a 2002 nota-se um distanciamento entre o consumo final e a OIE, isto indica que houve um aumento de perdas de energia na interface de produção de energia e consumo final. Neste período existem duas *performances* negativas nos anos de 1981 e 1990 referentes à crise de petróleo de 1979 e ao plano econômico do governo Collor de Melo, respectivamente, como mostra a Figura 1.

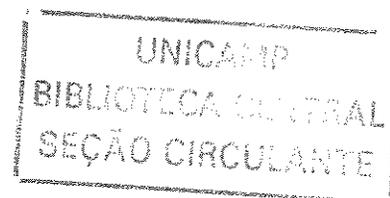
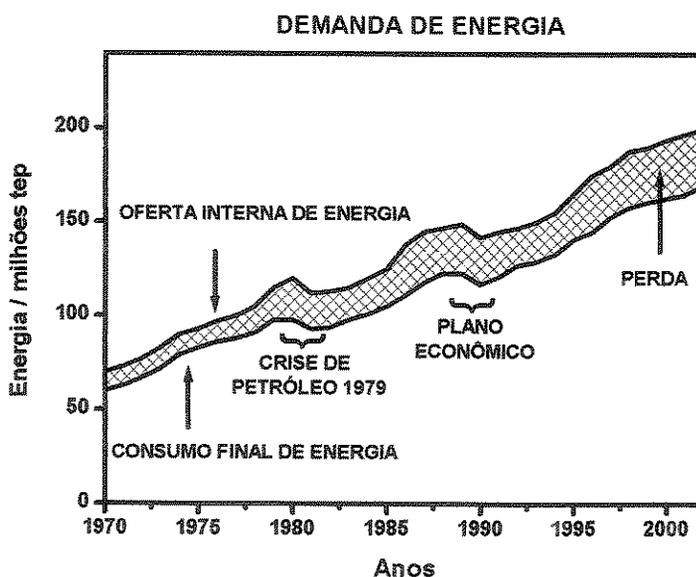


Figura 1: Demanda de energia do Brasil no período de 1970 a 2002 [1]

No Brasil, cerca de 41% da OIE tem origem em fontes renováveis (biomassa e hidrelétricas), enquanto que no mundo essa taxa é de 13,3%. Os outros 59% do OIE vêm de fontes fósseis e outras não renováveis, como mostra a Figura 2. No Brasil sempre houve diversos programas no setor de energia que tentaram diminuir a dependência de energia importada e enfatizar a utilização de fontes renováveis. Entre esses programas estão o desenvolvimento do parque gerador de energia elétrica desde a década de 50, o programa de produção de álcool combustível (Proálcool) criado em 1975 pelo decreto 76.593 e o desenvolvimento da exploração e produção nacional de petróleo que no período entre 1979 e 2002 passou de 170 mil para 1500 mil barris por dia, incluindo gás natural liquefeito (GNL). A produção de carvão mineral foi impulsionado pela indústria metalúrgica no início da década de 80, mantendo participação constante a partir de 1985.

OFERTA INTERNA DE ENERGIA

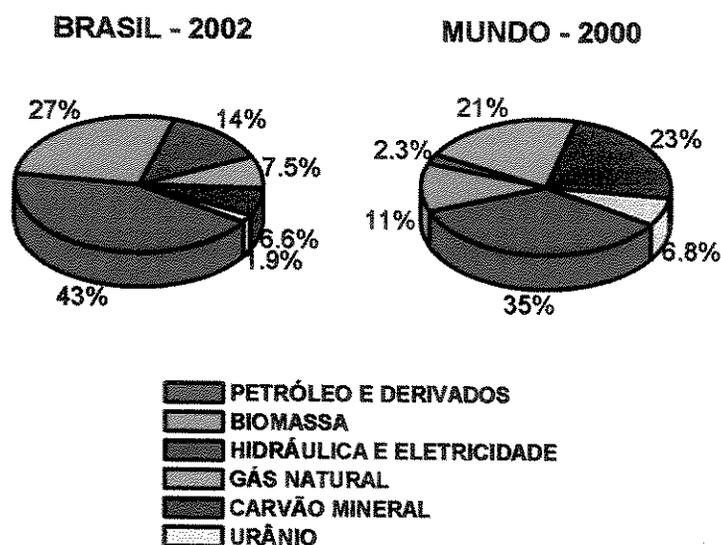


Figura 2: Comparativo da Oferta Interna de Energia no Brasil e no Mundo [1].

O gás natural é a fonte de energia que vem apresentando crescimento significativo nos últimos anos, isto tem representado melhorias em termos de eficiência energética e de qualidade do meio ambiente, uma vez que o gás natural

veículos passou a contribuir, também, para a redução do consumo de derivados do petróleo. Até 2002 a participação do gás natural na OIE chegou a 7,5%, resultado da sua crescente utilização na indústria, no transporte e na geração de energia elétrica [1]. Portanto, o Brasil caminha na direção da matriz energética mundial, onde há uma maior participação do gás natural e uma menor participação de energia hidráulica, entretanto, mantendo sua situação privilegiada em termo de utilização de fontes renováveis de energia [1]. A meta do governo é que o gás natural represente cerca de 12% da matriz energética nacional em 2010 [2].

2.2- O gás natural

O gás natural vem se constituindo, cada vez mais, numa alternativa viável para utilização como matéria prima na produção de insumos químicos e no consumo como combustível na geração de energia. A existência de gás natural abundante em localidades remotas desperta o interesse de produtores, sempre que este material é valorizado comercialmente. Por isso existe incentivo e esforço em desenvolver novas tecnologias como os processos catalíticos de uso direto ou indireto do metano, uma vez que todos os produtos gerados são de grande interesse das indústrias químicas e petroquímicas [3].

O gás natural é um combustível fóssil extraído de poços subterrâneos e é encontrado na natureza de duas formas, como exemplifica a Figura 3. O gás associado é aquele que no reservatório está dissolvido no óleo ou sob a forma de pequenas camadas de gás. O gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de pequenas quantidades de óleo. Neste caso, só a produção de gás se justifica comercialmente, enquanto que a produção de óleo não é viável [2].

De todo o gás natural produzido no Brasil, o associado representa 77%. A sua maioria está distribuída nos estados do Rio de Janeiro (48,3%) e no Amazonas (20,3%) [2]. O gás não-associado corresponde a 23% e se localiza nos estados da Bahia (49%), São Paulo (30%) e Alagoas (21%) [4]. A partir desses dados, podemos observar que a expansão do uso de gás natural no Brasil é

dependente da exploração de petróleo, já que a grande maioria do gás ocorre associado, o que se torna um importante fator limitador ao seu uso.

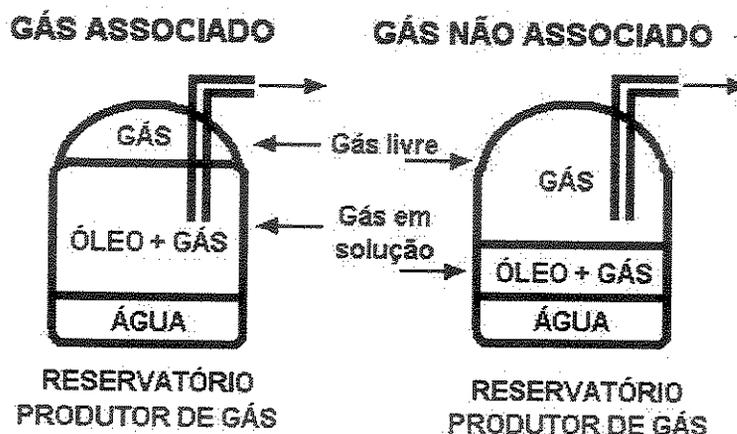


Figura 3: Representação do gás natural associado e não associado [5].

A composição do gás natural pode variar de um campo para outro, por estar associado ou não ao óleo e por ter sido processado em unidades industriais denominadas de Unidades de Processamentos de Gás Natural - UPGN como mostra a Figura 4.

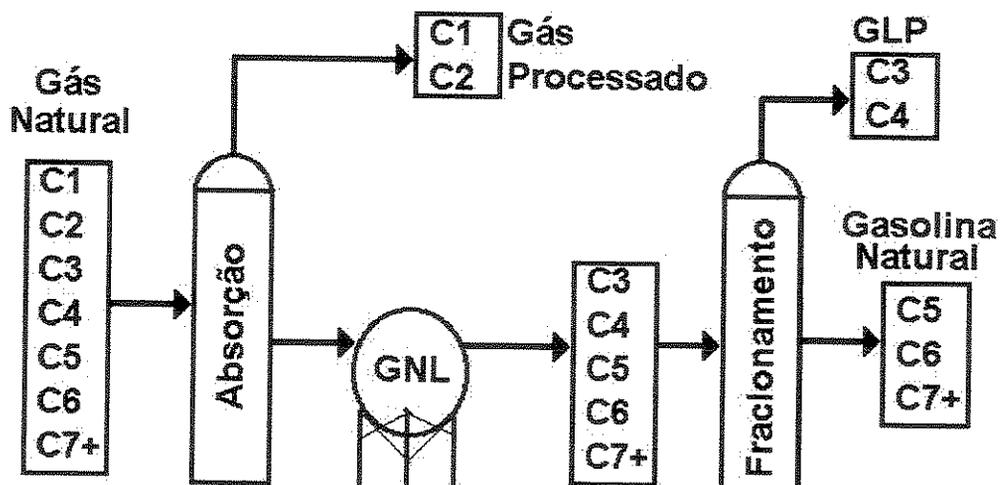


Figura 4: Unidade de processamento do gás natural – UPGN [3]. GNL = Gás Natural Liquefeito e GLP = Gás Liquefeito de Petróleo.

Nesta fase o gás natural é desidratado e fracionado, gerando as correntes: metano e etano (que formam o gás processado ou residual); propano e butano (que formam o GLP - gás liqüefeito de petróleo ou gás de cozinha); e um produto na faixa da gasolina, denominado C5+ ou gasolina natural.

A Tabela 3 mostra as diferentes composições do gás natural associado, não associado e após passar pela primeira etapa de separação, da unidade de processamento do gás natural.

Tabela 1: Composições típicas do gás natural [3].

Elementos	Associado	Não Associado	Processado
Metano	81,57	85,48	88,56
Etano	9,17	6,26	9,17
Propano	5,13	3,06	0,42
i-Butano	0,94	0,47	----
n-Butano	1,45	0,85	----
i-Pentano	0,26	0,20	----
n-Pentano	0,30	0,24	----
Hexano	0,15	0,21	----
Heptano e superiores	0,12	0,06	----
Nitrogênio	0,52	0,53	1,20
Dioxido de carbono	0,39	0,64	0,65
Total	100	100	100
Densidade	0,71	0,69	0,61
Riqueza (% mol C)	8,35	5,09	0,42
Poder Cal. Inf. (kcal.m ⁻³)	9,916	9,583	8,621
Poder Cal. Sup. (kcal.m ⁻³)	10,941	10,580	9,549

O gás natural é composto predominantemente por uma mistura de hidrocarbonetos leves (CH₄ e C₂H₆) que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. Normalmente apresenta baixos teores de contaminantes como hidrocarbonetos mais complexos, dióxido de carbono,

água, gás sulfídrico e nitrogênio [2]. A produção de poluentes como óxidos de nitrogênio (NO, NO₂) a partir do nitrogênio presente no gás natural não são tão significativos quando comparado a outro combustível fóssil.

O uso do gás natural no Brasil é apresentado na Figura 5. Podemos observar que 26% do mesmo é utilizado no próprio sistema de produção, em processos conhecidos como reinjeção e “gas lift”, os quais, tem o objetivo de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório, o que significa que essa quantidade de gás natural poderia ser aplicado de uma forma mais nobre como seria o caso de geração de energia (14%), automotivo (4,7%), entre outros.

Atualmente, o beneficiamento do gás natural por catálise heterogênea pode ser representado da seguinte forma [6]:

Conversão direta	Conversão indireta (Rota via gás de síntese)
# Oxidação completa	# Síntese de Fischer Tropsch
# Oxidação parcial	# Conversão do metanol para mistura de álcoois
# Oxidação acoplativa	# Conversão de metanol em gasolina (MTG)
# Redução acoplativa	# Conversão de metanol em olefinas (MTO)



USO DO GÁS NATURAL - 2002

(*) Industrial: Consumo em refinarias, na exploração e produção de petróleo

Figura 5: Uso do gás natural no Brasil até 2002 [1].

2.3- A combustão catalítica.

A combustão ou queima é um dos processos mais antigos conhecidos pela humanidade. No início da década de 1970, dois eventos particulares deram o alerta que impulsionou a pesquisa nesta área. O primeiro foi o aumento dos problemas causados pelo ar poluído, que levou ao desenvolvimento de novas técnicas de redução da emissão de poluentes para a atmosfera, os quais são gerados na queima de qualquer tipo de combustível. O segundo foi o resultado da crise de energia de 1973, que forçou a investigar processos de combustão mais eficientes dos diversos tipos de combustíveis disponíveis. Ambas as situações levaram ao aprimoramento de técnicas e processos na área de **combustão catalítica** [7], com dois principais objetivos:

1. Alcançar os menores níveis possíveis de emissão de poluentes comparativamente ao processo de queima convencional.
2. Manter uma combustão estável ou sustentar a combustão com concentrações baixas de combustível no ar.

Na queima de óleos pesados que contêm grandes quantidades de enxofre, nitrogênio e metais como níquel e vanádio, são emitidas grandes quantidades de poluentes como óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) e óxidos de nitrogênio (NO e NO_2). Devido a estes poluentes, surgiram combustíveis alternativos como óleo pesado destilado, óleos residuais, óleo de biomassa, dentre outros. Mesmo assim, estes combustíveis não resultaram na diminuição significativa da emissão de NO_x na atmosfera.

Com a introdução de catalisadores heterogêneos em alguma etapa da combustão, foi possível diminuir a temperatura de combustão e, desta forma, observou-se que a quantidade de NO_x emitido também diminuía. [7].

Devido ao potencial econômico e vantagens ambientais, assim como sua relativa abundância, o gás natural está sendo muito usado como combustível na obtenção de energia e para motores automotivos.

A combustão total do gás natural, que tem como maior componente o metano, leva à formação de CO_2 e H_2O . A emissão de CO_2 , de fato, merece atenção devido à sua contribuição para o efeito estufa e todos os esforços feitos

procuram atender a meta estabelecida no protocolo de Kyoto [2]. Entretanto, deve-se ressaltar que na geração de uma mesma quantidade de energia num intervalo de tempo (kW/h), a emissão de CO₂ na combustão do metano é 30% menor quando comparada a qualquer outro combustível fóssil.

Uma outra questão que deve ser considerada nos processos de combustão é a emissão do metano residual, ou seja, do metano não queimado, pois é reconhecido que esse gás é cerca de 21 vezes mais danoso que o CO₂ no que diz respeito ao efeito estufa. Neste sentido, o estudo da combustão catalítica é fundamental, pois centra-se na busca de catalisadores ativos a baixas temperaturas capazes de garantir a total oxidação do metano [8].

O desenvolvimento da combustão catalítica é um grande aliado no cumprimento de normas reguladoras de emissão de poluentes. Estas legislações foram inicialmente implementadas nos Estados Unidos e Japão e hoje são implementadas em todo o mundo. A importância da combustão catalítica de metano (gás natural) pode ser acompanhada pelo crescente número de estudos e publicações em revistas especializadas, de acordo com pesquisa realizada na “*web of science*” [9], como mostra a Figura 6.

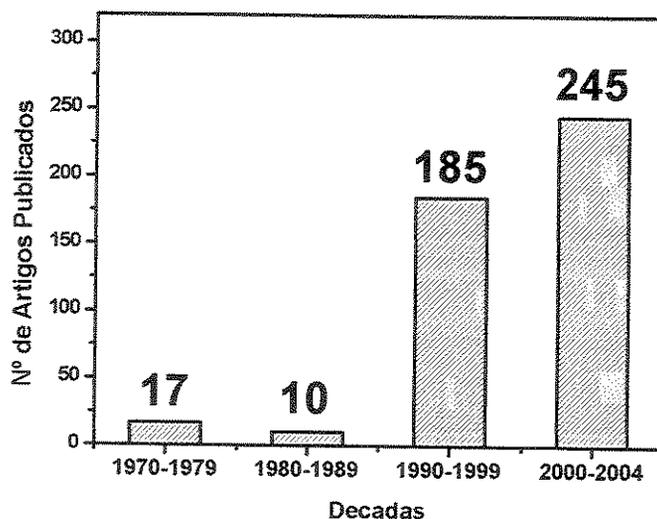


Figura 6: Evolução do número de artigos publicados sobre a combustão catalítica de metano no período de 1970 – 2004 [9].

Um dos desafios está na alta estabilidade do metano, que torna difícil a sua oxidação e exige temperaturas mais elevadas para iniciar a combustão. Além disso, sua oxidação é altamente exotérmica, o que provoca o aparecimento de instabilidade e pontos quentes no leito catalítico. Por outro lado, dentre os hidrocarbonetos, este é o que consegue sustentar a reação com menores concentrações de combustível no ar, quando comparado à maioria dos combustíveis usados na atualidade [10]. De uma forma geral, a combustão catalítica pode ser dividida em duas categorias: a combustão no tratamento de gases de exaustão e na geração de energia.

2.3.1.- Combustão Catalítica no Tratamento de Gases de Exaustão.

Esta categoria tem como objetivo principal, eliminar traços de compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos residuais ou outros compostos orgânicos presentes nos gases de exaustão de processo químicos, petroquímicos e automotivos [7].

Geralmente, os gases de exaustão contêm vapores de formaldeído, benzeno, tolueno e xilenos, assim como etanol, butanol, entre outros, com concentração média de 100 ppm. Estes gases podem ser queimados e eliminados com 99 % de eficiência em catalisadores à base de paládio na faixa de temperatura entre 200 a 500 °C. Para isto, esses gases são pré-aquecidos em trocadores de calor e passam pelo catalisador para sua completa combustão, onde é recuperado o calor gerado através de caldeiras. O gás de exaustão limpo é então enviado para a atmosfera [7].

Uma grande aplicação da combustão catalítica de gases de exaustão está no tratamento das emissões provenientes do uso de GNV. É certo que o uso do GNV apresenta grandes vantagens, como a maior razão H/C encontrada dentre os combustíveis fósseis, o que significa uma combustão muito mais limpa do que os combustíveis tradicionais como a gasolina e o diesel. Além disso, as quantidades de emissões de gases poluentes, como NO_x , SO_x e particulados, são bem menores. Testes realizados na Europa utilizando as frotas de ônibus mostram que

quando se utilizava diesel como combustível havia emissão de 5g de NO_x por kWh, enquanto que com GNV eram produzidos menos de 2g NO_x por kWh [11].

Na utilização de GNV, em contrapartida, é fato que ocorre emissão de CH_4 que não foi completamente queimado, gerando um impacto ambiental que deve ser considerado cuidadosamente [8, 12].

No Brasil, com o crescente uso do GNV em grandes centros urbanos, medidas neste sentido foram elaboradas para diminuir a emissão de poluentes gerados pelo uso deste combustível. Para que um automóvel possa usar GNV o mesmo deve passar por uma transformação adequada certificada pelo Inmetro e cumprir determinados requisitos como a de possuir um sensor de controle de emissão de poluentes.

2.3.2.- Combustão Catalítica na Geração de Energia.

Este processo geralmente é aplicado em combustores de turbinas a gás que atuam na geração de energia. Outras aplicações podem ser consideradas, como é o caso de aquecedores domésticos. O sistema de combustor catalítico foi proposto pela primeira vez por W. C. Pfefferle na década de 1970 e, com o tempo, ganhou grande interesse mundial [7]. Os principais componentes da turbina a gás convencional são o compressor de ar, a câmara de combustão e a turbina (Figura 7).

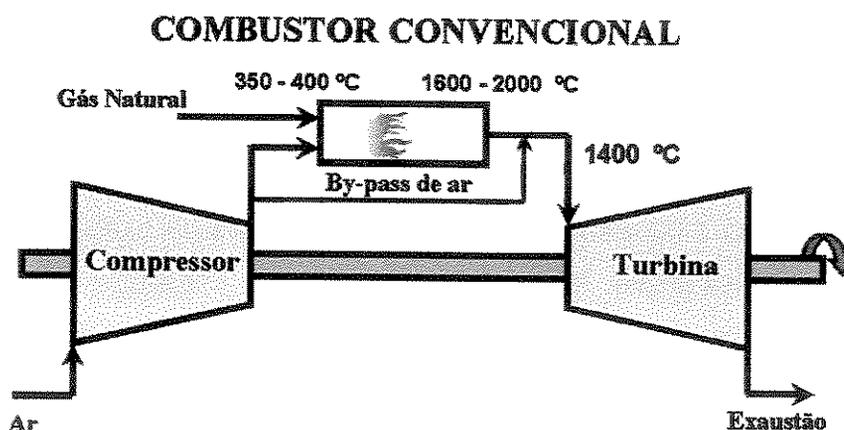


Figura 7: Esquema do combustor convencional para geração de energia [7].

O compressor libera o ar comprimido o qual é misturado com o combustível (gás natural) a ser queimado na câmara de combustão. A energia do gás de combustão quente é convertida em energia mecânica através da expansão na turbina. A energia mecânica pode ser transformada em eletricidade, utilizando um alternador. Existem algumas restrições com respeito à temperatura máxima na entrada da turbina, que é controlada pela injeção de uma quantidade extra de ar (*by pass* de ar) entre a câmara de combustão e a turbina.

Os gases tóxicos emitidos pelas turbinas a gás são o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). O CO é um agente poluidor bem conhecido e quando está em grandes concentrações é altamente venenoso. Os hidrocarbonetos (HC), assim como o metano, apresentam um grande potencial para o efeito estufa. Os óxidos de nitrogênio (geralmente 95% de NO e 5% de NO_2) são formados a partir de duas fontes, a primeira fonte é o nitrogênio presente no ar fornecido para a combustão e a segunda é a oxidação de nitrogênio presente no combustível. Esses óxidos têm sido identificados como a causa para problemas ambientais e de saúde [13].

A Figura 8 apresenta a dependência da produção de poluentes de acordo com a razão ar/combustível, assim como a variação da concentração de NO_x em função da temperatura.

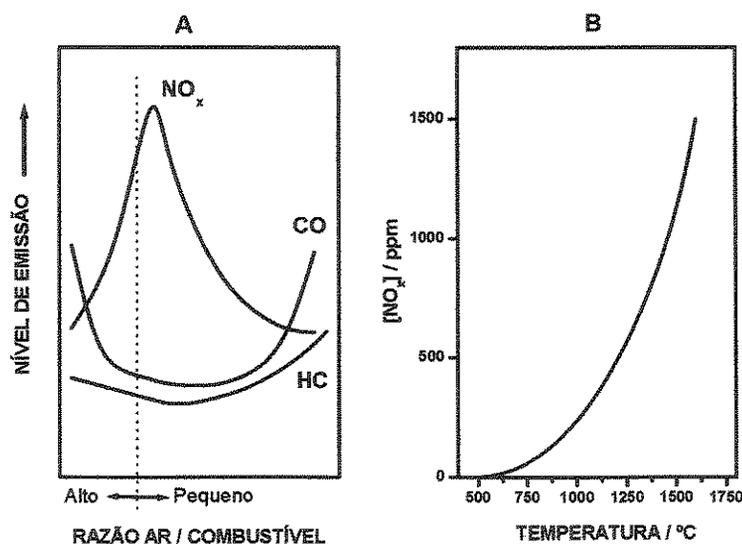


Figura 8: Emissão de poluentes em função da razão ar/combustível (A) e da temperatura (B) [7].

Os produtos indesejáveis como CO e HC resultam geralmente de uma combustão incompleta, enquanto a formação de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) depende das diversas condições de reação, como razão ar/combustível (Figura 8A) e a temperatura (Figura 8B). Neste último caso, sua formação é favorecida devido as elevadas temperaturas atingidas na câmara de combustão (1600-2000 °C), a qual opera em condições adiabáticas.

Os métodos para controlar a emissão de poluentes em turbinas a gás podem ser divididos em dois tipos: em métodos primários, que consistem em controlar a combustão para diminuir a produção desses poluentes, e em métodos secundários, que removem os poluentes do fluxo de gás emitido na atmosfera.

Dentre as soluções primárias, a principal proposta é introduzir catalisadores em alguma etapa da combustão, realizando a oxidação na superfície do catalisador heterogêneo, de modo a diminuir a energia de ativação do processo e, desta forma, controlar e estabilizar a combustão, assim como manter uma maior eficiência com menor produção de poluentes.

A Figura 9 mostra um ciclo aberto de uma turbina a gás equipado com um combustor catalítico. O catalisador estabiliza a combustão em misturas com razão ar-combustível pequenas (2,5% de metano em ar ou O₂/CH₄ = 4) com conseqüente diminuição da temperatura de combustão (T < 1400°C).

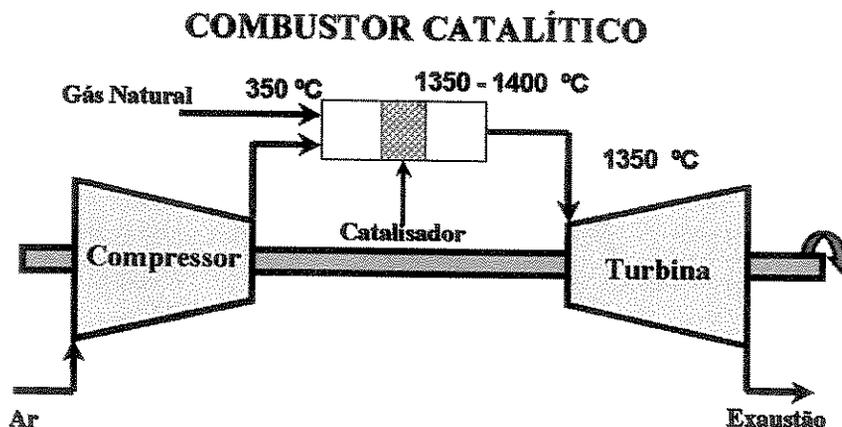


Figura 9: Esquema do combustor catalítico para geração de energia [7].

Assim, esta técnica, além de dispensar a necessidade de resfriamento dos gases de combustão para a turbina, evita quase completamente a formação térmica de NO_x que necessita de uma temperatura igual ou maior que $1500\text{ }^\circ\text{C}$, por esta razão o nível de emissão é menor que no combustor convencional. Claramente, a combustão catalítica é uma das alternativas mais promissoras para a redução das emissões de gases poluentes.

2.3.3.- O Sítio Ativo

Desde 1961 sabe-se que o paládio é o metal mais ativo para a oxidação completa do metano [14]. Muitos autores tentam desde então entender e explicar qual é a fase efetivamente ativa na reação, as quais podem ser o paládio metálico (Pd^0), o cátion paládio (Pd^{2+}) ou a combinação de ambos ($\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$).

Farrauto e colaboradores [15] estudaram a decomposição do PdO pela determinação das temperaturas de decomposição e reoxidação dos sistemas sob atmosfera oxidante. Os autores propuseram um mecanismo que considera que inicialmente o PdO altamente disperso se decompõe em Pd metálico, o qual aglomera em temperaturas acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$. No resfriamento sob atmosfera oxidante ($T < 650\text{ }^\circ\text{C}$) ocorre uma redispersão de PdO novamente formado, assim como o aparecimento de espécies PdO_x - Pd . Aquecendo-se novamente até $785\text{ }^\circ\text{C}$ há a decomposição apenas das espécies PdO_x , e acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ todas as espécies são convertidas em Pd metálico com maior grau de aglomeração. Este fato elimina a possibilidade de que o mecanismo redox aconteça em altas temperaturas e indica que o sítio ativo presente na combustão catalítica em baixas temperaturas é o PdO .

A temperatura de decomposição obtida por esses pesquisadores foi de 800 a $850\text{ }^\circ\text{C}$, o que está de acordo com o obtido por outros pesquisadores [16, 17] para os dois tipos de PdO (suportado e não suportado, respectivamente). Ao resfriar o sistema observaram que o Pd metálico começa a ganhar massa em temperaturas abaixo de $650\text{ }^\circ\text{C}$ referente à quimissorção de oxigênio no Pd metálico (Figura 10). Esses resultados são coerentes aqueles obtidos por Sekisawa e colaboradores [18] por medidas de redução à temperatura

programada (TPR) onde mostraram que a atividade catalítica na combustão do metano diminui com a transformação de PdO para Pd metálico.

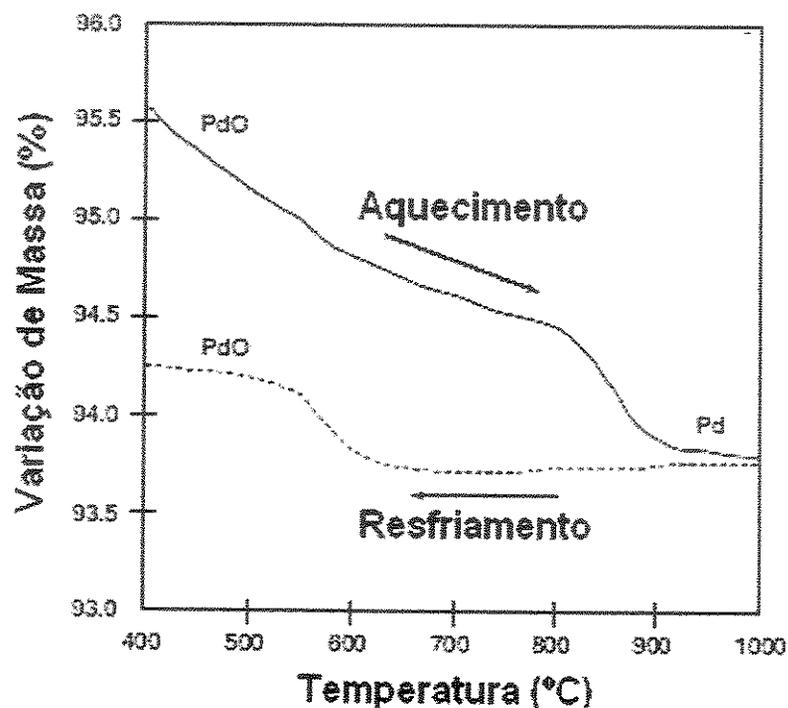


Figura 10: Análise térmica realizada por Farrauto e colaboradores [15].

McCarty, em 1995 [19], motivado com a histerese do ciclo de redução e reoxidação apresentada por Farrauto [15] e pelos resultados de Sekisawa [18], resolveu estudar a cinética de decomposição do PdO no sistema PdO/Pd/Al₂O₃, combinando medidas de decomposição e oxidação à temperatura programada. Essa combinação mostrou que a desativação pode começar antes da decomposição e, até mesmo, enquanto o catalisador está adsorvendo oxigênio. Na ausência de metano a decomposição ocorre no ponto de equilíbrio e a formação do sítio ativo PdO é dependente dos tratamentos prévios realizados nos catalisadores.

Outros autores [20-23] sugeriram que na combustão do metano, a formação e atividade de PdO obtido por diferentes tratamentos de oxidação de Pd suportado, dependem da reestruturação dos cristalitos do PdO. Entretanto, todos esses estudos incluindo o do McCarty [19] não podem determinar a natureza do

sítio ativo a partir das medidas de velocidades relativas. Já Briot e Primet [24] concluíram que as diferenças nas velocidades de combustão e na morfologia da partícula de PdO mássico estão relacionadas ao tamanho dos cristálitos de Pd medidos após a redução. McCarty também concorda com Farrauto [15] no sentido de que muitas das mudanças na atividade catalítica são dependentes da temperatura e independente do tempo de re-estruturação do sítio catalítico, provavelmente devido à formação de complexos superficiais metaestáveis como PdO₂ ou Pd(OH)₂, os quais decompõem entre 350 e 550 °C. Estes complexos superficiais, podem ser mais ativos para a oxidação do metano do que o PdO mássico. Sendo que a identidade do complexo varia, dependendo da morfologia do cristal e do tamanho das partículas do metal.

Muller e colaboradores em 1996 [25] sugeriram que a reação de combustão de metano tem um mecanismo parcial via mecanismo Mars–Van Krevelen. No entanto, a reação completa é determinada por uma reação intermediária entre os processos de adsorção do reagente e o mecanismo redox sofrido pelo PdO. Num trabalho posterior [26], esse grupo conclui que a quebra da ligação C-H do metano adsorvido é uma reação superficial normal, onde a formação da ligação C-O é amplamente controlada pelo mecanismo redox envolvendo uma camada de oxigênio adsorvido.

Por outro lado, Iglesia e colaboradores [27] propuseram um mecanismo de reação, onde o sítio catalítico é considerado como sendo uma vacância de oxigênio ou um sítio de paládio insaturado, o qual é coordenado na superfície dos cristálitos de PdO representado por Pd-PdO. Anos depois, esses autores concluíram que o mecanismo completo é semelhante ao mecanismo de redução–oxidação de Mars–Van Krevelen (Figura 11), onde os átomos de C na fase gasosa, ou o CH₄ fisissorvido, interage com um sítio de paládio insaturado na superfície do cristálito de PdO. Os átomos de hidrogênio são retirados seqüencialmente das moléculas de metano adsorvidos pelas espécies vizinhas de PdO, para formar grupos de hidroxilas superficiais (PdOH), mostrando, desta forma, a necessidade da coexistência de Pd metálico em contato atômico com PdO_x, durante a oxidação de metano [28].

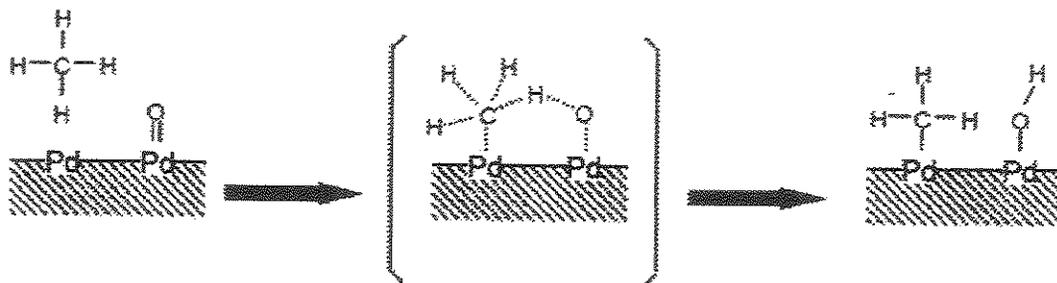


Figura 11: Esquema de dissociação do metano na coexistência do sítio Pd-PdO [29].

Na mesma época, Iglesia e colaboradores [29] confirmaram que a camada de oxigênio é mais eficiente do que o oxigênio na fase gasosa, e que o mecanismo usado para explicar os resultados sugeriam um processo onde a dissociação do oxigênio molecular adsorvido é a etapa determinante da reação.

Pfefferle e colaboradores [30] investigaram o mecanismo de reação da combustão catalítica de metano em baixas temperaturas usando isótopos de oxigênio (^{18}O) na mistura reacional injetada. Para isso, utilizaram a técnica de injeção por pulsos no leito do catalisador (PdO/ZrO_2) e monitoraram a distribuição do isótopo de oxigênio nos produtos da reação (CO_2 e H_2O). As reações foram realizadas em condições cinéticas onde não há limitações de difusão. Os autores confirmaram que o suporte (ZrO_2) apresenta elevada mobilidade para os átomos de oxigênio em temperaturas moderadas e altas. Portanto, o oxigênio pode ser trocado entre as espécies de PdO e o suporte e, desta forma, influenciar na distribuição dos átomos de oxigênio nos produtos da reação. O mecanismo de reação sugerido por Pfefferle e colaboradores [30] consiste nos seguintes passos:

1. A molécula de metano é ativada possivelmente através da reação com um par de Pd-O superficial, segundo o mecanismo proposto por Broclawik [31] com formação de íon Pd^{2+} ligado a um grupo metila e a uma hidroxila.
2. O grupo metila, é então, rapidamente oxidado para CO_2 , gerando mais hidroxilas superficiais.
3. O CO_2 é rapidamente dessorvido, gerando uma vacância de oxigênio.

4. Se a pressão parcial do oxigênio sobre o catalisador é alta, a vacância de oxigênio deveria absorver oxigênio da fase gasosa, do contrário, a vacância seria preenchida por oxigênio do bulk.
5. A recombinação das hidroxilas durante a oxidação de metano gera mais vacâncias de oxigênio, que são parcialmente completadas por oxigênio da fase gasosa e parcialmente equilibrada por oxigênio do bulk.
6. Entre as injeções dos reagentes, o oxigênio da superfície troca com o bulk, então ^{18}O da fase gasosa migra para o interior das camadas.

Em baixas temperaturas este processo é equilibrado, já em altas temperaturas um gradiente é desenvolvido entre a superfície e o bulk. Estudando catalisadores suportados ou não, o mecanismo continua sendo o mesmo, entretanto o suporte contribui significativamente no fornecimento de oxigênio para o catalisador, o que explica o bom desempenho apresentado por catalisadores suportados em CeO_2 e ZrO_2 .

A diferença na distribuição do ^{18}O nos produtos de reação não é devido a mecanismos diferentes para oxidar o H e C como foi sugerido por Muller [25], isto ocorre porque a velocidade de dessorção relativa da água formada no processo é mais lenta quando comparada à velocidade de dessorção do CO_2 e à velocidade do ^{18}O em equilíbrio com a superfície e o bulk.

As hidroxilas superficiais que resultam da dissociação do metano na superfície do PdO impedem o armazenamento de oxigênio para os catalisadores. Se o tempo de residência dessas hidroxilas for grande, e em seguida houver dessorção de água, a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa vai ser baixa para conseguir preencher as vacâncias, diferente do que ocorreria na etapa 4 do mecanismo proposto por Pfefferte e colaboradores [30] e, conseqüentemente, a superfície do catalisador (PdO) será reduzida (Pd^0). Com o aumento da temperatura, a velocidade de dessorção de água aumenta, isto significa um menor tempo de residência das hidroxilas, favorecendo o armazenamento de oxigênio, portanto, o efeito inibidor da água na atividade do catalisador PdO para a

combustão de metano pode ser explicado parcialmente pelo mecanismo proposto acima.

2.3.4.- Os suportes

Na literatura é possível encontrar diversos tipos de suportes com diferentes estabilidades térmicas: por exemplo aluminatos [32], óxidos mistos como as perovskitas [33], alumina [34-36], sílica [37], óxidos metálicos [38], peneiras moleculares [39], entre outros. A seguir são apresentados alguns estudos com peneiras moleculares, usadas como suportes de sistemas para combustão de metano.

2.3.4.1.- Peneiras moleculares utilizadas como suporte

Alguns grupos pesquisam as peneiras moleculares como suportes de metais e óxidos na preparação de catalisadores, os quais apresentam atividade na combustão catalítica [8]. As vantagens destes suportes são:

- Podem ser preparados com diversas razões Si/Al, mantendo a estrutura e modificando as propriedades de acidez e troca iônica.
- Apresentam elevada área superficial interna (Ex. 250 - 1100 m² g⁻¹).
- Diferentes tipos de sistemas de canais mono, bi e tridimensionais, onde se localizam os sítios ativos, e que podem facilitar o controle da distribuição e tamanho das partículas.

Em 1993, Takashima foi um dos primeiros pesquisadores a relatar o uso de zeólitos com razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 210 como suporte de metais nobres como Pd, Rh e Pt para a reação de combustão catalítica na purificação de gases de exaustão, contendo traços de metano, a baixas temperaturas [40]. Desde então, muitos pesquisadores estudaram a deposição de Pd em diferentes estruturas zeolíticas como ZSM-5 [8, 39, 41-44], mordenita [8, 39, 41], ferrierita [8, 45] e silicoaluminofosfatos (SAPO) [43, 46, 47].

Okumara e colaboradores [39] estudaram o paládio suportado em zeólitos com estruturas do tipo MFI e MOR nas suas formas ácidas com diferentes razões

molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ou seja, variando o número de sítios ácidos, pois os autores consideram que a atividade do paládio é dependente dessa variação.

A atividade do Pd/HMOR foi muito maior que do Pd/HMFI na mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, o que indica que a estrutura do suporte influencia diretamente na atividade do catalisador, pois ela determina os locais dos sítios ácidos, disponibilizando-os em maior ou menor grau.

No caso dos catalisadores oxidados, a quantidade de sítios ácidos necessários para manter a dispersão do PdO na estrutura do tipo MOR foi menor que para o MFI, isto é, para cada estrutura existe uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ específica para obter o melhor desempenho na combustão de metano.

Outro fator a ser considerado é o tipo de sítio ácido. Provavelmente a acidez das estruturas MOR e MFI (calor de adsorção de amônia = 145 e 130 kJ/mol, respectivamente) seja a origem da diferença de atividade entre os catalisadores, proporcionando a manutenção da maior dispersão do PdO em HMOR do que em HMFI através da interação ácido-base entre os sítios ácidos dos zeólitos e o PdO básico.

Esta interação também influencia no tamanho dos cristalitos PdO, que é inversamente proporcional à dispersão, na atividade inicial e na durabilidade dos sítios ativos, evitando a desativação principalmente por sinterização. Nessas estruturas, a forma ácida mostra maior estabilidade dos sítios ativos do que os zeólitos na forma sódica.

A relação da atividade catalítica na combustão do metano com o número de sítios ácidos (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) para o caso do paládio suportado em HMOR cresce na ordem apresentada abaixo :

Nº de Sítios Ácidos	⇒	Maior	Menor	Intermediária
Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	⇒	15	65	30
Atividade e Dispersão	⇒	PdO disperso	< PdO aglomerado	<< mistura Pd / PdO

Li e Armor [8] estudaram Na-ZSM-5, Na-mordenita e H-ferrierita. Nestes materiais foram realizadas trocas catiônicas com Pd nas porcentagens de 3,4; 5,6

e 7,7 %, respectivamente, e foram testados na reação de combustão catalítica do metano. Para comparar os resultados, os autores prepararam γ -alumina com 4,2% de Pd impregnado, usando nitrato de paládio. Os catalisadores foram calcinados sob atmosfera de ar a 450 °C.

Os zeólitos apresentaram maior atividade que o PdO/Al₂O₃ e foi sugerido que a elevada dispersão do PdO foi a responsável pelos resultados obtidos. Nos estudos de redução à temperatura programada com CO como agente redutor, a temperatura de redução do Pd/ZSM-5 foi de 157 °C, a qual é uma temperatura menor do que a observada no caso do PdO/Al₂O₃ (225 °C). Diferentes forças de ligação do Pd-O foram sugeridas para explicar a drástica diferença de atividade catalítica e, de acordo com os autores, uma camada extra de oxigênio adsorvido presente nos zeólitos favoreceu a oxidação completa de metano em temperaturas menores.

Maeda e colaboradores [42] fizeram modificações nas razões molares Si/Al de mordenita e ZSM-5, assim como trocas iônicas dos cátions de compensação de carga da rede, Na⁺ por H⁺, antes de depositar 0,5% em massa de Pd por duas rotas diferentes, usando PdCl₂ na impregnação e Pd(NH₃)₄Cl₂ na troca iônica. Em seguida, os materiais foram calcinados a 500 °C sob fluxo de nitrogênio. A atividade catalítica foi aumentada com estes novos suportes carregados com Pd por troca catiônica, mas apresentaram desativação com o tempo, já os suportes impregnados com Pd não sofrem essa contínua desativação. Mais uma vez, a desativação do paládio introduzido por troca iônica pode ter sido causada pela sinterização do Pd altamente disperso no suporte zeolítico, enquanto que o paládio impregnado, estabilizado em partículas maiores, interage melhor com o suporte dentro dos canais.

Muitos trabalhos mostram que o paládio nos poros zeolíticos de ZSM-5 e mordenita é instável e tende a se hidrolisar na presença de vapor de água a temperaturas altas e agregar em grandes partículas de PdO, as quais são localizadas fora do cristal zeolítico [48-52]. A formação do PdO fora dos canais zeolíticos segue a reação:



É previsível que o principal problema destes catalisadores seja a estabilidade do elevado grau de dispersão do PdO no interior dos zeólitos. Este efeito seria reduzido se fosse utilizados zeólitos com elevado teor de Si, pois desta forma sua capacidade de troca catiônica seria reduzida.

Em um trabalho recente [53] usou-se o funcional de densidade na modelagem das propriedades estruturais e eletrônicas do PdO/H-ZSM-5, para relacionar os sítios ácidos do H-ZSM-5 e a dispersão do PdO à atividade de combustão catalítica, utilizando dados experimentais e teóricos baseados em modelos computacionais. O estudo confirmou que o Pd está coordenado com quatro átomos de oxigênio no catalisador, em uma estrutura quadrado planar, e que a ligação entre o próton ácido e o átomo de oxigênio do PdO forma o PdOH⁺, conservando a elevada acidez do catalisador, o que também pode contribuir para a conservação da elevada dispersão de PdO. Os autores atribuem aos sítios ativos a tarefa de ativar o metano através da quebra da ligação C-H.

Recentemente, Wierzchowski e Zatorski [54] introduziram Sn e Cu no zeólito ZSM-5 por processos de troca iônica, após os catalisadores serem submetidos a calcinações em diferentes temperaturas (600, 815 e 1000 °C) antes de serem testados na reação de combustão catalítica do metano. Os autores observaram que o Cu/ZSM-5 calcinado a 815 °C apresentou três vezes menos atividade do que a amostra calcinada a 600 °C. Esta mesma amostra tem a estrutura colapsada na calcinação a 1000 °C. A redução seguida de re-oxidação não aumenta a atividade. Os autores concluíram que os sítios de Cu e os sítios ácidos de Brønsted são necessários para a atividade catalítica, e que os catalisadores ficam menos ativos após desidroxilação do material, durante a calcinação. Estas hidroxilas não podem ser recuperadas com o tratamento de redução.

A introdução de Sn aumenta a temperatura na qual ocorre a desidroxilação, proporcionando maior resistência térmica e mantendo por mais tempo os sítios que ativam a conversão do metano, os autores acreditam que sejam os sítios ácidos de Brønsted. Fica claro que, tanto o Sn como o Cu não são tão ativos como o Pd, o qual é o metal que apresenta os melhores resultados para esta reação.

Takita e colaboradores [43] prepararam catalisadores do tipo Pd/SAPO(-5, -11 e -34) por troca iônica de Pd. As amostras foram calcinadas e reduzidas a 450°C e a atividade catalítica foi comparada com a do PdO/Al₂O₃ e outros catalisadores de paládio suportados em zeólitos. De acordo com os resultados obtidos em diferentes temperaturas para as conversões de 10, 30, 50 e 90% de metano, o Pd/HY e o Pd/Na-SAPO-5 foram os mais ativos na região de baixas temperaturas, enquanto que Pd/HY e Pd/H-SAPO-5 foram mais ativos na região de altas temperaturas. Os autores consideraram o Pd/H-SAPO-5 o mais ativo da série dos SAPO e seu desempenho foi atribuído a boa dispersão do Pd no suporte. Isto significa que H-SAPO-5 pode estabilizar o Pd nos poros estruturais, mantendo um alto grau de dispersão.

Posteriormente os mesmos autores [46] confirmaram os resultados apresentados acima ao publicar dados mostrando que Pd/H-SAPO-5 era menos ativo que os catalisadores Pd/Na-SAPO-5 e Pd/Al₂O₃ em temperaturas menores que 420 °C e mais ativo em temperaturas maiores de 420 °C. Isto sugere que a atividade no caso dos catalisadores Pd/Na-SAPO-5 e Pd/Al₂O₃ é controlado pelo processo de transferência de massa. A elevada estabilidade térmica do SAPO-5 e o tamanho de partículas de paládio foram novamente demonstrados por sua resistência a altas temperaturas (1000 °C). A estabilidade térmica do SAPO-5 e as dimensões de partículas, que se mantêm durante a reação, são responsáveis pela manutenção da atividade do catalisador.

Com relação ao trabalho desenvolvido nesta tese, foi encontrado na literatura um estudo realizado por Shi e colaboradores [55, 56] que consiste em modificar o H-ZSM-5 pela introdução de aditivos a base de lantanídeos, zircônio e alumínio antes da impregnação do paládio, em comparação com Pd/H-ZSM-5, Pd/γ-Al₂O₃ e Pd/SiO₂. Os catalisadores que apresentaram melhores atividades catalíticas foram os catalisadores modificados com zircônio e cério na respectiva ordem. Outro ponto positivo da presença dos aditivos foi proporcionar ao suporte catalítico maior resistência térmica e hidrotérmica que foi comprovada por testes catalíticos a 370 °C por 60 e 40 h, respectivamente, na presença e ausência de 4% de vapor de água. Os resultados mostraram que na presença de água o

catalisador sem aditivo diminui a conversão catalítica de 70 para menos de 20 % em aproximadamente 12 h de reação, enquanto que nas amostras com zircônio como aditivo, a conversão de metano diminui de 100% para aproximadamente 75 % nas 18 primeiras horas e mantém esta conversão até o final das 60 h de teste. No caso do suporte modificado com cério, a queda da conversão foi de 90 % para 70%, aproximadamente, nas primeiras 12 h de reação, a qual foi mantida durante o tempo restante de teste que durou 40 h.

Pelo que foi apresentado até este ponto pode-se ressaltar que o Pd impregnado em peneiras moleculares mostra maior estabilidade do que quando é incluído nos poros por troca catiônica. A acidez do suporte influencia na performance do catalisador, e permanece no suporte quando se introduz o catalisador por impregnação. No caso da introdução do paládio por troca iônica, dependendo da quantidade do metal, a acidez pode ser parcialmente ou completamente perdida, porque o paládio substituirá os prótons dos sítios ácidos. Uma boa interação entre os sítios ácidos e o metal, assim como elevada dispersão metálica nos poros zeolíticos promove uma maior estabilidade do catalisador, retardando a sinterização das espécies metálicas.

A modificação do suporte pela introdução de aditivos como o zircônio e o cério nas peneiras moleculares microporosas proporcionou maior estabilidade térmica e hidrotermica aos catalisadores e ajudou a aumentar a velocidade de reação diminuindo a temperatura de ignição do metano.

2.4.- Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

Em 1932, McBain propôs o termo peneira molecular para descrever uma classe de materiais que exibiam propriedades de adsorção seletiva [57], sugerindo que para um material ser considerado uma peneira molecular, este deveria ser capaz de separar componentes de uma mistura com base nas diferenças de tamanho e forma das moléculas. Com as recentes descobertas de novos materiais, a família das peneiras moleculares pode ser representada por: silicatos, metalossilicatos, metaloaluminatos, aluminofosfatos, silicoaluminofosfatos e metaloaluminofosfatos, bem como os zeólitos, como mostra a Figura 12.

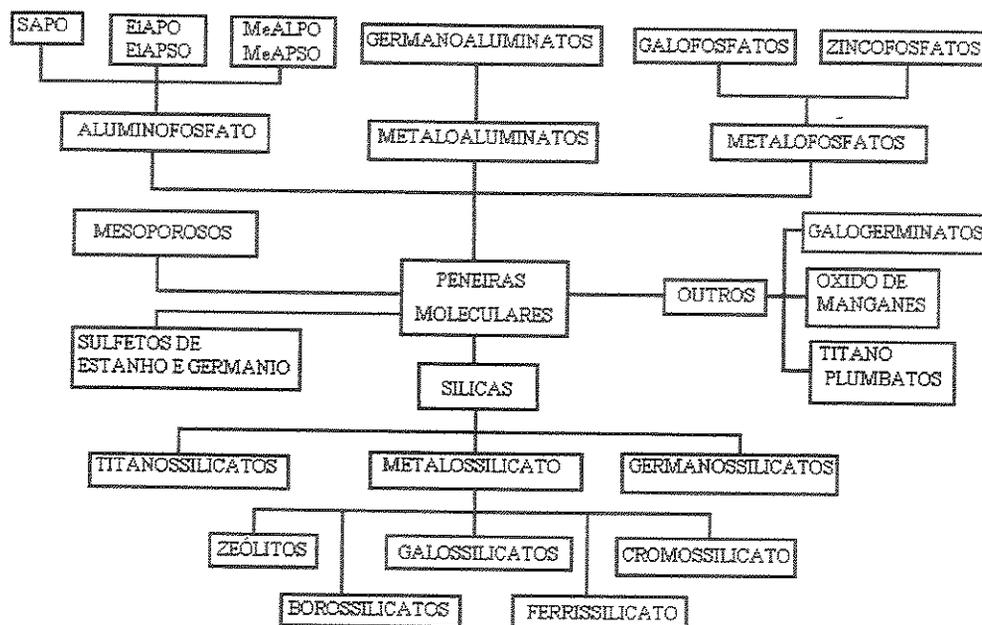


Figura 12: Classificação das peneiras moleculares de acordo com a composição química [58].

A evolução histórica do desenvolvimento das peneiras moleculares ocorreu na seguinte ordem cronológica [59-71]:

- 1756** ⇒ Cronstedt descobre os zeólitos naturais (em grego, *zeo* = que ferve, *lithos* = pedra);
- 1845** ⇒ Síntese hidrotérmica de quartzo a partir de gel de sílica por Schafhautle;
- 1862** ⇒ St. Claire fez a primeira síntese (hidrotérmica) de zeólito: a levinita;
- 1925** ⇒ Wiegel e Steinhoff observaram o efeito de seletividade de tamanho na chabazita;
- 1930** ⇒ Primeira determinação da estrutura do zeólito feita por Taylor e Pauling;
- 1932** ⇒ McBain introduziu o conceito de peneira molecular;
- 1940's** ⇒ Novas estruturas de peneiras moleculares (zeólitos A e X – razão molar Si/Al = 1- 1,5) foram sintetizadas por Barrer, enquanto Milton e colaboradores desenvolviam o método de síntese com tratamento hidrotérmico (baixa temperatura – 373 K e pressão autogerada);

1950's ⇒ Síntese de zeólitos com razão molar Si/Al intermediária (2 - 5), por exemplo; zeólitos naturais como erionita, chabazita e mordenita; e zeólitos sintéticos como zeólito Y, L e ômega;

1960's ⇒ Síntese de zeólitos com razão molar Si/Al elevada (10 – 100), por exemplo, zeólito Y, mordenita; iniciou-se o uso dos zeólitos como catalisadores no craqueamento de petróleo (1962); e a descoberta da seletividade da forma das peneiras moleculares (1968);

1970's ⇒ Preparação de ZSM-5, silicalita (SiO_2) e metalossilicato com estrutura MFI;

1980's ⇒ Em 1982, Wilson e colaboradores relataram a síntese de peneiras moleculares do tipo aluminofosfatos (AlPO_4 's) e, dois anos depois, Lok e colaboradores (1984) sintetizaram os silicoaluminofosfatos (SAPO's) e os metaloaluminofosfatos (MeAlPO's). Taramasso e colaboradores reportaram pela primeira vez em 1983, o titanossilicato TS-1;

1990's ⇒ A partir do TS-1 surge uma nova classe de titanossilicatos contendo arranjo cristalino microporoso que foi reportado por Kuznicki *et al*, em 1989 e 1992. Pesquisadores da *Mobil Corporation* sintetizaram em 1992 a família M41S de peneiras moleculares.

As peneiras moleculares são de interesse particular pela sua importância nas aplicações industriais em catálise e como materiais adsorventes devido a sua estrutura rígida e porosa. Estas estruturas, formadas por canais e cavidades de dimensões bem definidas, promovem propriedades como troca iônica, capacidade de adsorção e difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino [72] e também possuem grande potencialidade tecnológica para aplicação em dispositivos, utilizando materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters, materiais com propriedades ópticas não-lineares, entre outros [60].

De acordo com a classificação de tamanho de poros recomendados pela IUPAC [73], as peneiras moleculares podem ser classificadas, *a priori*, em três

categorias principais, como mostrado na Tabela 1. Entretanto, ainda não foi descoberta uma peneira molecular que apresente macroporos.

Tabela 2: Definição dos tamanhos de poros de peneiras moleculares.

Tamanho de Poro / nm	Definição	Exemplos	Diâmetro de Poro / nm
> 50	Macroporoso	---	---
2 – 50	Mesoporoso	MCM-41	1,5 - 10
< 2	Microporoso		
	<i>Poros Ultra grandes</i>	Cloverita	0,60x1,32
	<i>Poros grandes</i>	Faujasita	0,74
	<i>Poros Médios</i>	ZSM-5	0,53x0,56
	<i>Poros Pequenos</i>	CaA	0,42

A estrutura de uma peneira molecular é baseada em uma extensa rede tridimensional formada por tetraedros TO_4 onde $T = Si^{4+}$ ou Al^{3+} . Além desses elementos arranjados tetraedricamente que definem os zeólitos, outros cátions também podem ocupar estes sítios. Estes cátions não necessitam ser isoeletrônicos ao Si^{4+} e/ou Al^{3+} , mas devem ter a habilidade de ocupar sítios estruturais tetraédricos. Cátions que atualmente são conhecidos por ocupar tais sítios dentro das estruturas das peneiras moleculares, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 3: Cátions metálicos que ocupam sítios tetraédricos.

Tipos de Sítios Tetraédricos	Cátion Metálico
$(M^{+2}O_2)^{2-}$	$Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$
$(M^{+3}O_2)^{1-}$	$Al^{3+}, B^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+},$
$(M^{+4}O_2)^0$	$Si^{4+}, Ge^{4+}, Mn^{4+}, Ti^{4+}$
$(M^{+5}O_2)^{1+}$	P^{5+}

As peneiras moleculares são sintetizadas pelo método hidrotérmico estático ou agitado, a pressão autógena, a partir de géis reativos, contendo as fontes de

Si, Al, P, metal e um agente orgânico, geralmente uma amina ou um cátion de amônio quaternário, a uma temperatura entre 373 e 473 K por períodos que variam de horas até dias.

As peneiras moleculares zeolíticas mostram uma carga global negativa na estrutura. Contudo existem peneiras moleculares que não apresentam nenhuma carga, como por exemplo, a silicalita (MFI) e o SSZ-24 (AFI) que contêm somente Si^{+4} nos sítios tetraédricos e, portanto, possuem uma estrutura neutra, sem capacidade de troca iônica, e que exibem um alto grau de hidrofobicidade [74].

A carga global das peneiras moleculares do tipo aluminofosfato também é zero. Isto é resultado dos tetraedros alternados de $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{PO}_4]^+$ presentes na estrutura [74]. Os aluminofosfatos não possuem capacidade de troca iônica, mas exibem uma modesta hidrofiliidade devido à natureza polar das ligações Al-O-P.

2.4.1.- Titanossilicato microporoso (ETS-10)

As substituições isomórficas em zeólitos induziram à descoberta de novos tipos de sólidos cristalinos, entre os quais estão os titanossilicatos. O TS-1 é um catalisador eficiente para muitas reações de oxidação em meio aquoso [67]. O titânio na estrutura do TS-1 está coordenado com quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica, fazendo com que o sólido TS-1 não tenha carga estrutural [75], a fórmula da cela unitária do TS-1 é $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, onde x varia preferencialmente entre 0,01 e 0,025 [67].

Há outros tipos de estruturas de titanossilicatos como o ETS-4 e o ETS-10, que são novos materiais microporosos inorgânicos de titanossilicato, potencialmente importantes pela sua composição de elementos nobres e podem ser utilizados nas reações de reforma de n-hexano em aromáticos, onde o produto da reação com maior seletividade foi o benzeno [76]. O ETS-10 foi sintetizado pela primeira vez por Engelhard [68, 77]. Estudos recentes revelaram que o uso ou não de templates e/ou sementes influencia muito no tamanho e morfologia dos cristais de ETS-10 obtidos [78, 79]. Em geral, a faixa de dimensão dos cristais é de 3-5 μm , sendo, muitas vezes de morfologia irregular [79].

Um modelo da estrutura do cristal de ETS-10 foi proposto por Anderson e colaboradores [80], como mostra a Figura 13. A estrutura consiste de átomos de titânio conectados octaédricamente a outros quatro átomos de silício e dois átomos de titânio através de ions O^{2-} . Os átomos de silício estão coordenados tetraedricamente a outros grupos SiO_4 através dos íons O^{2-} [75, 76, 80-84]. Neste material a carga da unidade TiO_6 é de -2 , a qual é balanceada por cátions extra-estruturais como Na^+ , K^+ e H^+ .

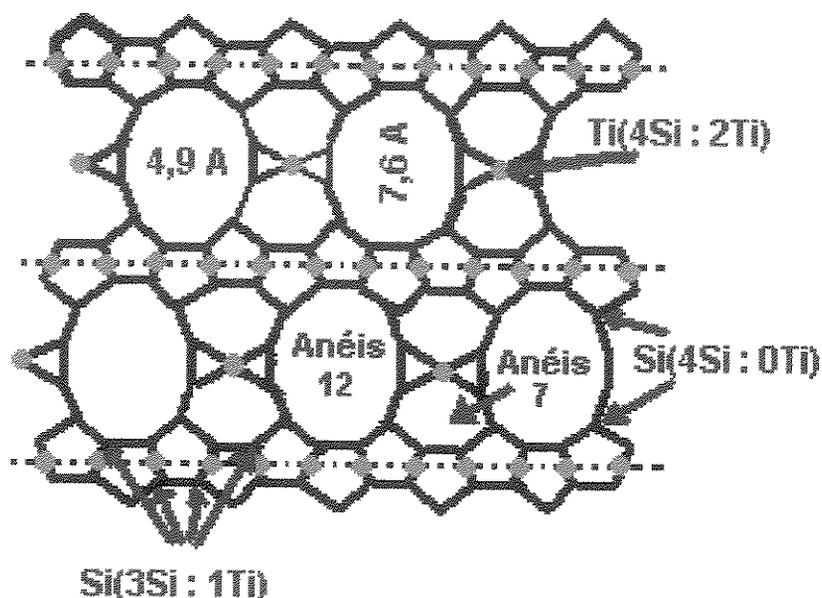


Figura 13: Representação da estrutura do titanossilicato ETS-10 na projeção 100 no plano yz [80].

A estrutura porosa consiste de anéis de 12, 7, 5 e 3 membros [82] e tem um sistema tridimensional de canais (Figura 14) cujo diâmetro de poro mínimo é definido pela abertura do anel de 12 membros e exibe um considerável grau de desordem [81-83].

A fórmula da cela unitária do ETS-10 anidro é $M_{2/m}TiSi_5O_{13}^{m+}$, onde M é o cátion de carga m [76]. A dupla carga negativa em $[TiO_6]^{2-}$ faz da estrutura do ETS-10 única entre as peneiras moleculares, lhe confere alta hidrofiliabilidade, elevada capacidade de adsorção de moléculas polares e capacidade de troca iônica similar à do zeólito Y [75, 76, 79].

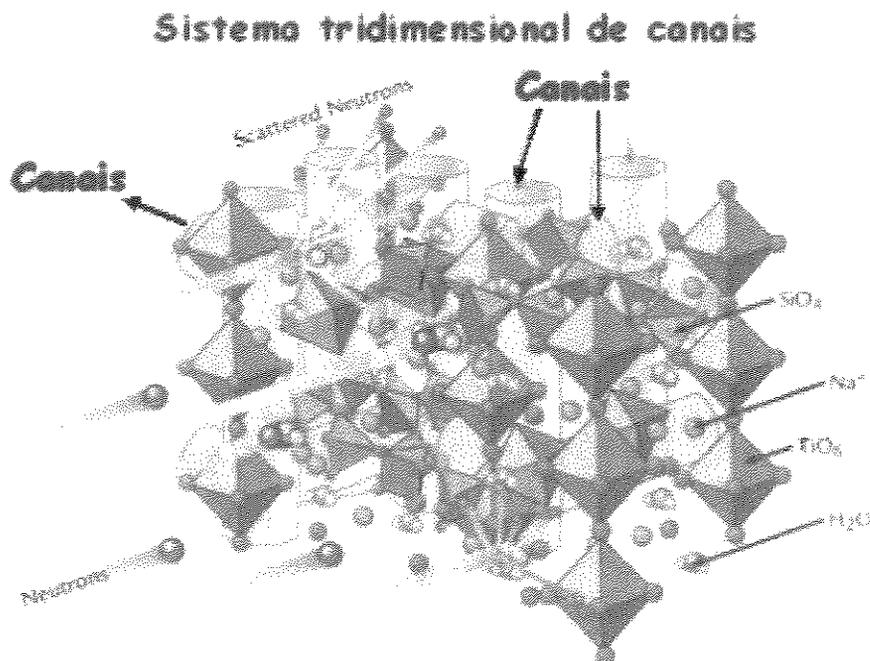


Figura 14: Sistema tridimensional dos canais do ETS-10 [85].

Já que os átomos de titânio são encontrados somente nos pequenos canais compostos por anéis de 7 membros (Figura 13), as moléculas de água que estão nos canais maiores, compostos de anéis de 12 membros, não fazem ligações tão fortes com a estrutura como nos aluminossilicatos convencionais. A carga negativa da rede que provoca uma interação eletrônica induzida nos canais formados pelos anéis de 12 membros, entre a água e a estrutura, não são tão fracas como nos silicatos, onde não há centros de cargas [81, 83]. O reflexo desses fenômenos é que as temperaturas de desidratação necessárias para o titanossilicato ETS-10 são menores que os aluminossilicatos, mas não são tão baixas como nos silicatos.

2.4.2.- Silicato e aluminossilicato mesoporoso (MCM-41)

Em 1990, Yanagisawa e colaboradores [86] relataram a síntese de materiais mesoporosos com características semelhantes ao MCM-41, por intercalação de cátions de alquiltrimetilamônio de cadeias longas (tipicamente C_{16}) entre as lamelas do silicato hidratado kanemita. Após o processo de calcinação,

para remover a parte orgânica, foi obtido o material mesoporoso. As lamelas do silicato condensaram numa forma estrutural monodimensional com poros uniformes e periódicos. Análise de RMN de ^{29}Si indicou que grande parte das espécies Q^3 foram convertidas em espécies Q^4 durante os processos de intercalação e calcinação. Os dados de difração de raios-X somente mostraram um pico intenso centrado a baixo ângulo. Desafortunadamente, este dado não foi avaliado como um resultado importante, e foi conseqüentemente ignorado.

Em 1992 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram silicatos mesoporosos com uma estrutura de poros ordenados, em condições alcalinas, que foram denominados de família M41S (*Mobil 41: Synthesis*). A novidade deste trabalho foi a utilização de surfactantes como direcionadores estruturais, no lugar de espécies catiônicas menores usadas anteriormente [70, 71].

De acordo com os pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* existem três tipos de fases estruturais de silicatos e aluminossilicatos pertencentes à família M41S, que estão mostrados na Figura 15. As condições de síntese determinam a obtenção da fase hexagonal conhecida como MCM-41, da fase cúbica conhecida como MCM-48 e da fase lamelar termicamente instável, conhecida como MCM-50 [87].

O MCM-41, o membro mais pesquisado desta família, apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos monodimensionais com diâmetro variando entre 1,5 e 10 nm. Também apresenta boa estabilidade térmica (até 700 °C), altos valores de área superficial e volume de poros, além de viabilizar o acesso de moléculas grandes ao interior dos poros. Estas características vêm tomando o MCM-41 um material promissor na área de catálise, adsorção e química fina [70, 71].

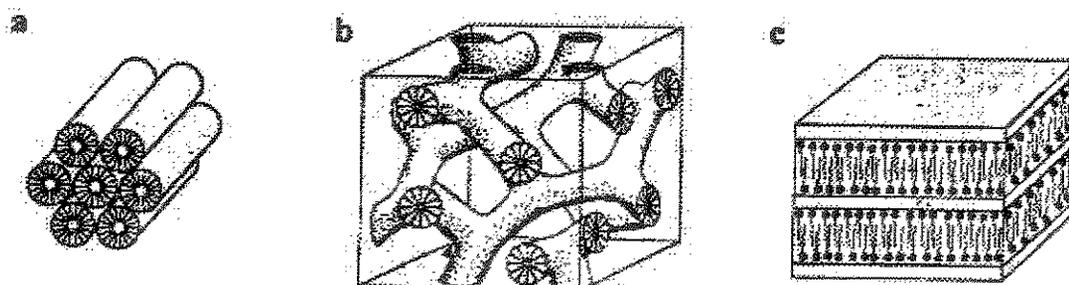


Figura 15: Representação das fases da família M41S, (a) Hexagonal, (b) Cúbica, e (c) Lamelar [88].

No processo de síntese, a interação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e de espécies de silicatos em fase aquosa, cumprem um papel muito importante na formação da estrutura mesoporosa. Diversas propostas surgiram na tentativa de esclarecer o mecanismo de formação das estruturas da família M41S, as mesmas serão apresentadas a seguir.

Beck e colaboradores [70, 71], propuseram o mecanismo do LCT, baseado na semelhança entre as estruturas da família M41S e as fases líquido-cristalinas apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água (fase liotrópica). A menor concentração na qual as moléculas do surfactante se agregam na forma de micelas isotrópicas esféricas é denominada de concentração micelar crítica (CMC_1). Aumentando a concentração do surfactante, inicia-se o processo de agregação das micelas até atingir o CMC_2 , para formar as micelas tubulares. Existem três fases líquido-cristalinas principais com estruturas hexagonal, cúbica e lamelar.

A fase hexagonal resulta do empacotamento das micelas tubulares, a fase lamelar corresponde a formação de bicamadas de surfactante e a fase cúbica pode ser considerada como uma estrutura bicontinua. Dois mecanismos foram postulados para a formação de materiais da família M41S (Figura 16).

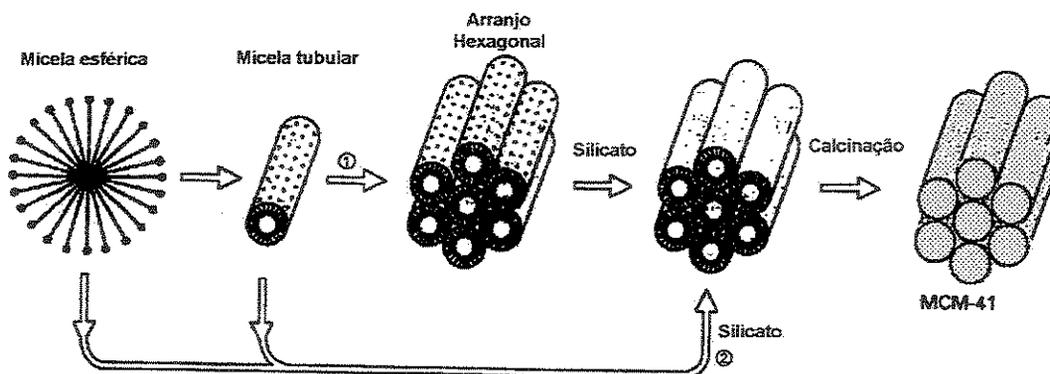


Figura 16: Representação esquemática do mecanismo LCT.

O primeiro mecanismo começa com a formação da fase líquida-cristalina liotrópica do surfactante, as micelas tubulares são arranjadas na estrutura do respectivo membro da família M41S seguido da polimerização dos ânions de silicato e aluminossilicatos na superfície desses agregados, como mostra a Figura

16 (1). No segundo caso, a elevada sensibilidade da estrutura líquido-cristalina formada pelo surfactante, pode também interagir diretamente com as espécies de silicato através da interação com as partes catiônicas das moléculas do surfactante, resultando na organização de micelas de surfactantes enclatratadas pelos ânions inorgânicos para formar a estrutura mesoporosa (Figura 16 (2)).

Duas falhas são observadas no caso do primeiro mecanismo do LCT, que estão relacionadas ao pH alto utilizado na síntese, cuja condição não favorece a polimerização dos silicatos, e às baixas concentrações dos surfactantes na ausência da fase inorgânica, que são menores do que as concentrações mínimas que levariam à formação de fases líquido-cristalinas com estruturas da família M41S.

Um ano depois Davis e colaboradores [89], usando RMN para o núcleo ^{14}N , concluíram que a fase líquido-cristalina não está presente no decorrer da síntese de MCM-41, conseqüentemente, essa fase não pode ser o agente direcionador da estrutura na síntese de materiais mesoporosos. A partir disto, os autores propuseram o mecanismo de organização dos materiais tubulares pelo surfactante que, por sua vez, é organizado pelo silicato como mostra a Figura 17.

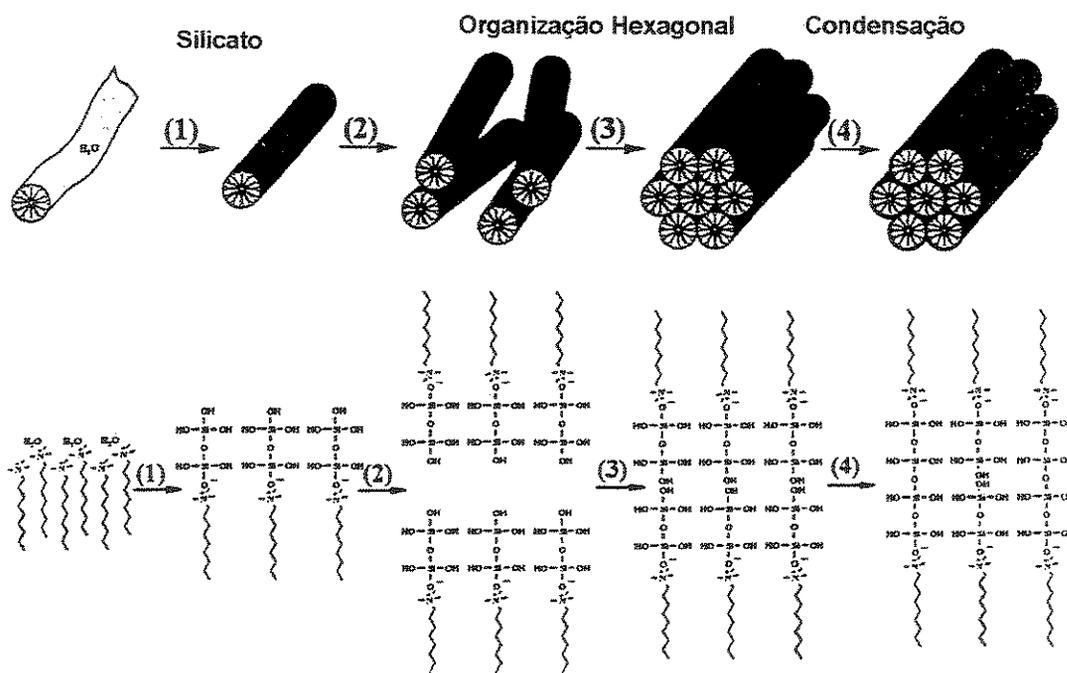


Figura 17: Representação esquemática do mecanismo proposto pelo grupo de Davis [89].

O mecanismo inicia com o surfactante na forma de micelas tubulares em equilíbrio com água, interagindo com espécies de silicatos (1) e ordenando-se aleatoriamente (2), a reação continua através de um empacotamento espontâneo dos tubos (3) e finaliza com a condensação do resto das espécies de silicatos (4) até a calcinação do compósito orgânico/inorgânico.

Um outro modelo foi proposto por Stucky e colaboradores [90, 91], Eles sugerem que a condensação inicial das espécies de silicato ocorre por atrações eletrostáticas entre o silicato aniônico e as cabeças catiônicas do surfactante, reduzindo a densidade de carga e provocando uma curvatura nas lamelas para manter a densidade de carga balanceada, obtendo desta forma, a fase hexagonal (Figura 18A).

Modelo semelhante foi também proposto por Inagaki e colaboradores [92], baseado no trabalho do grupo de Yanagisawa [86], que consiste na incorporação do surfactante por troca iônica com o ion Na^+ presente na fase interlamelar nas camadas flexíveis de silicato de sódio da kanemita, resultando na curvatura da camada ao redor do surfactante e finalmente condensando na mesoestrutura hexagonal FSM-16 (FSM=*Folded Sheet Material*), à qual o MCM-41 é similar (Figura 18B).

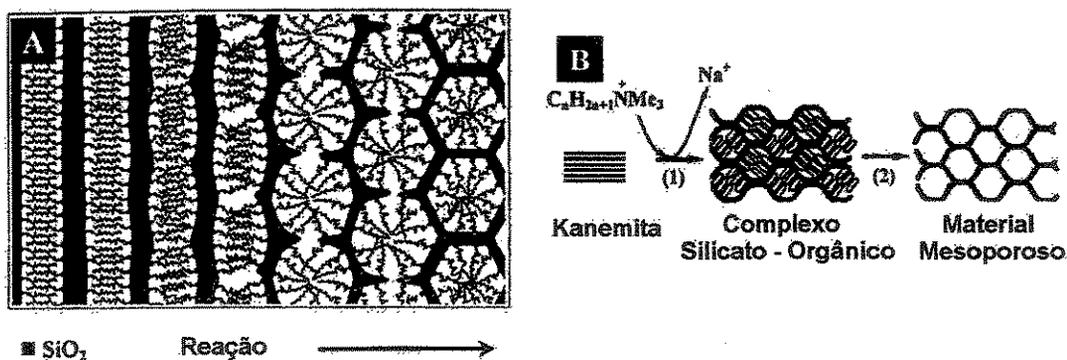


Figura 18: Representação esquemática do mecanismo proposto pelos grupos de (A) Stucky [90, 91] e (B) Inagaki [92].

O mecanismo mais aceito também foi proposto por Stucky e colaboradores [93, 94], que sugeriram um processo dinâmico influenciado pela troca iônica dos ânions silicatos com os contra-íons (haletos) do surfactante, formando assim, a fase líquido-cristalina silicatrópica (SLC) com fortes interações entre os pares iônicos do silicato e do surfactante. Essa interação induz a formação dos cilindros e o arranjo silicato/micela para formar a fase mesoporosa. Isto significa que, antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e cilíndricos.

Com a adição da fonte de sílica, ocorre a troca iônica, gerando estruturas orgânico - inorgânicas, agregados micelares - precursores de sílica, que se organizam numa mesofase silicatrópica, cuja existência antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (Figura 19).

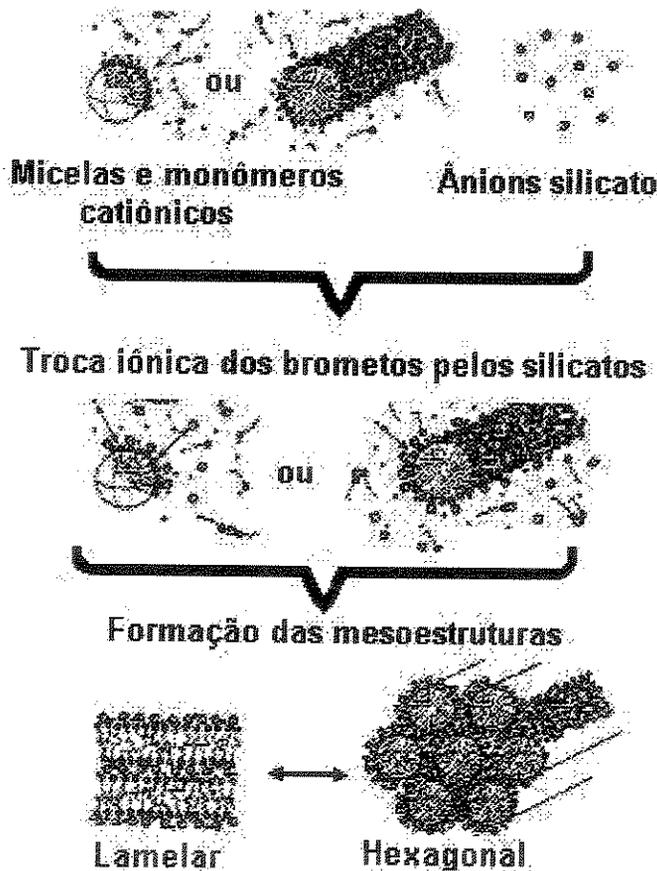


Figura 19: Representação do mecanismo cooperativo [93, 94].

Cheng e colaboradores [95] aventaram a hipótese de que as micelas do surfactante têm um papel importante na formação do sólido e catalisam a hidrólise do silicato e sua subsequente polimerização, pois a peneira molecular só se forma na presença de surfactante e acima da concentração micelar crítica (CMC) do mesmo. Além disso, na presença do surfactante, a taxa de polimerização do silicato é muito maior do que em sua ausência.

Já Vautier-Giongo e colaboradores [96] observaram a precipitação da peneira molecular MCM-41 a partir de soluções de CTAB bastante diluídas (0,023 % em massa), muito menor do que as concentrações necessárias para formar a fase líquida cristalina (0,1 a 0,5 % em massa), isto significa que a CMC do cloreto de cetiltrimetilamônio é muito reduzida na presença de silicato de tetrametilamônio e que as micelas cilíndricas estão presentes quando o silicato é o contra íon, indicando que é o silicato que força a organização do cátion cetiltrimetilamônio em arranjos cilíndricos. Ambos os grupos mostram que de fato ocorre o mecanismo cooperativo na formação de estruturas mesoporosas da família M41S em baixas concentrações de surfactante.

Zhou e Klinowski [97] propuseram um mecanismo para a formação dos canais de MCM-41 fundamentado nas evidências obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Isto é, ao iniciar a síntese aparecem materiais com tamanho e distribuição de poros que não são uniformes, ou seja, a distância poro-poro é maior quando ele está próximo à superfície da partícula e menor conforme se aproxima do interior da partícula, porém em tempos maiores de síntese a distância poro-poro se torna uniforme. Isto pode ser explicado pelo fato das espécies de silicato entrarem no canal do agregado surfactante/silicato perpendicularmente à superfície, enquanto que o surfactante se aproxima pelo eixo dos poros (Figura 20).

Uma explicação mais simples leva em consideração o fato de que a parte mais interna do material se formou primeiro, está na temperatura de reação por um tempo mais longo e, portanto, já atingiu o máximo de polimerização possível naquelas condições de reação. As partes mais externas das partículas são as

últimas a serem formadas, conseqüentemente, as paredes ainda não condensaram o máximo possível, e o material apresenta poros maiores

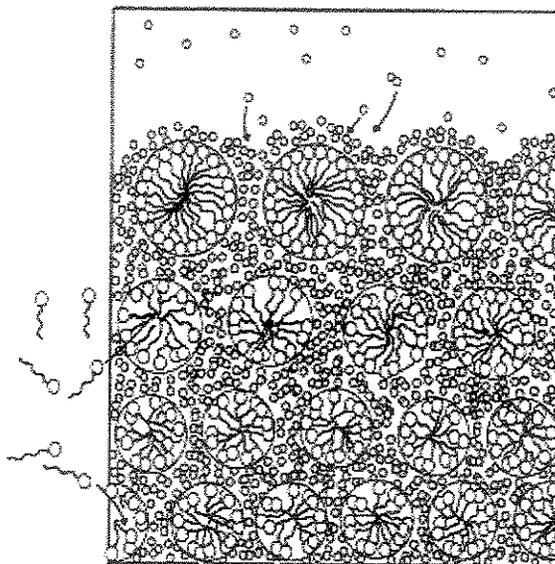


Figura 20: Mecanismo proposto por Zhou e Klinowski visto na direção dos poros. Os pequenos círculos representam os ânions silicato [97].

2.4.3.- Silicoaluminofosfato mesoporoso (*meso-SAPO*)

Existe um enorme interesse no desenvolvimento de peneiras moleculares com mesoporosidade semelhante à do MCM-41, mas com composições variadas de óxidos. São poucos os relatos de síntese do silicoaluminofosfato mesoporoso, e eles foram precedidos pelos relatos da síntese dos aluminofosfatos mesoporosos. Os primeiros *meso-AIPO* tinham estrutura lamelar e foram descritos pela primeira vez na literatura por Sayari e colaboradores [98]. Estes materiais foram preparados por tratamento hidrotérmico, com dodecilamina como direcionador, alumina e ácido fósfórico como fontes de alumínio e fósforo.

No ano seguinte, Zhao e colaboradores [99] mostraram a obtenção de silicoaluminofosfato mesoporoso a partir de hidróxido de alumínio, ácido fosfórico e cloreto de cetiltrimetilamônio como direcionador. Este grupo foi o primeiro a introduzir o silício nos aluminofosfatos mesoporosos e confirmou a presença do arranjo hexagonal na estrutura, semelhante ao MCM-41.

Chakraborty e colaboradores [100, 101] também relataram a obtenção de peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfato mesoporoso e observaram que a substituição de silício na estrutura de aluminofosfatos cria propriedades ácidas no material, tornando o catalisador ativo para reações envolvendo catálise ácida.

Masson e Pastore também realizaram estudos sobre aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoporosos [102], onde foram variados parâmetros como concentração do agente direcionador, tempo de síntese, temperatura do tratamento hidrotérmico entre outras. Um grande avanço obtido neste trabalho foi o tratamento pós-síntese sem o colapso da estrutura por um procedimento alternativo de extração em Soxhlet em meio básico, utilizando uma mistura de n-butilamina em etanol para a eficiente remoção do agente direcionador.

Oliveira e Pastore [103] sintetizaram aluminofosfato (AIPO) e silicoluminofosfatos (SAPO) mesoporosos a partir de sais solúveis de alumínio, ácido fosfórico e soluções diluídas de brometo de hexadeciltrimetilamônio. Este método foi utilizado neste trabalho e está descrito na parte experimental.

3.- Objetivos

Determinar a utilidade das peneiras moleculares como suportes de catalisadores a base de paládio, para a reação de combustão catalítica de metano com fins de geração de energia em baixas temperaturas.

Sintetizar peneiras moleculares micro e mesoporosas do tipo ETS-10, (Si e Al)-MCM-41 e *meso*-SAPO, e determinar as mais estáveis química e termicamente adequadas à reação de combustão.

Estudar os efeitos causados por aditivos como cério, lantânio e zircônio, introduzidos por impregnação nos suportes antes da impregnação do paládio e avaliar a atividade catalítica do catalisador com suportes modificados.

4.- Parte experimental

A Tabela 4 contém os compostos utilizados nas diversas etapas do trabalho, desde a síntese, modificação dos suportes, preparação dos catalisadores, testes catalíticos, abertura de amostras, entre outras.

Tabela 4: Reagentes utilizados durante a tese.

Composto	Fabricante	Composição / Concentração	Função
Sílica Aerosil 200	Degusa	---	Fonte de Si (Al)-MCM-41
Metassilicato de sódio pentahidratado.	Nuclear	SiO ₂ 28% Na ₂ O 29%	Fonte de Si (Al,Si)-MCM-41
Tetraetilortossilicato	Aldrich	98 +%	Fonte de Si: Al-MCM-41 e <i>meso</i> -SAPO
Silicato de sódio	Aldrich	SiO ₂ 28,92% NaOH 11,03%	Fonte de Si ETS-10
Isopropóxido de Alumínio	Aldrich	98 +%	Fonte de Al Al-MCM-41
Sulfato de Alumínio octadecaidratado	Merck	51 – 59 %	Fonte de Al <i>meso</i> -SAPO
Ácido Fosfórico	Merck	85 %	Fonte de P <i>meso</i> -SAPO
Tricloreto de titânio	Merck	14,5 – 15,5 % de TiCl ₃ em HCl	Fonte de Ti ETS-10
Óxido de titânio	Riedel de Haën	99 %	
Brometo de cetiltrimetilamônio	Alfa Aesar	99+%	Direcionador: (Al,Si)-MCM-41 <i>meso</i> -SAPO
Ácido acético	Merck	98 %	Ajuste de pH (Al,Si)-MCM-41
			Continua..

... Continuação			
Composto	Fabricante	Composição / Concentração	Função
Hidróxido de tetrametilamônio	Alfa Aesar	99,99%	Ajuste de pH <i>meso</i> -SAPO
Cloreto de potássio	Cinética Química Ltda	99,5 %	Fonte de K ETS-10
Hidróxido de sódio	Pro analysis, EKA Nobel	99 %	Fonte de Na ETS-10
Cloreto de sódio	Química Fina Ltda.	99 %	Fonte de Na ETS-10
Ácido Clorídrico	Merck	37 %	Para preparar solução de extração
Heptano	Synth	99,99 %	
Etanol	Mallinckrodt	99,9 %	
Isopropilamina	Avocado	98 %	
Nitrato de Cério (III)	Alfa Aesar	99,5%	Aditivos dos suportes
Nitrato de Lantânio	Vetec	99%	
Sulfato de Zircônio	Alfa Aesar	98+%	
Acetato de Paládio	Aldrich	98 %	Fonte de Pd
Ácido Fluorídrico	Merck	48 %	Para realizar abertura de amostra
Ácido Nítrico	Quimex	65 %	
Ácido Clorídrico	Merck	37 %	
Ácido Perclórico	Aldrich	70 %	
Carbeto de Silício	Aldrich		Diluyente do catalisador
Mistura 5%CH ₄ /N ₂	White Martins		Gases para teste catalítico
Hidrogênio			
Ar sintético			
Nitrogênio			
Hélio			

4.1.- Síntese de Peneiras Moleculares

As sínteses das diversas peneiras moleculares foram realizadas com diversos métodos, para determinar o mais adequado e reprodutível. Na realização das sínteses alguns parâmetros são importantes, como, por exemplo, as razões molares dos respectivos óxidos presentes na mistura reacional de cada peneira molecular.

4.1.1.- Titanossilicato microporoso (ETS-10)

4.1.1.1.- Primeiro Método

O procedimento de síntese utilizado neste primeiro método é uma adaptação do método de Anderson *et. al.* [104], que consistiu na diluição de 21,67 mL de silicato de sódio em 40 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se lentamente 2,10 g de hidróxido de potássio, 2,61 g de fluoreto de potássio e 8,41 g de cloreto de sódio. Essa mistura foi vigorosamente agitada até a obtenção de uma solução. A fonte de titânio (anatase) foi adicionada lentamente nas quantidades necessárias para obtenção das razões molares mostradas na Tabela 5. A composição da mistura reacional era: $2,93\text{Na}_2\text{O}:1,41\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2:\text{X SiO}_2:124\text{H}_2\text{O}$, onde $X = 5,6; 7,6; 9,6; 11,6$.

Tabela 5: Condições de síntese do ETS-10.

Tratamento	Razão Molar Si/Ti			
	5,6	7,6	9,6	11,6
Hidrotérmico / h				
24	X	X	X	X
48	X	X	X	X
72	X			
96	X			

A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos até formação de um gel homogêneo, então foi medido o pH do gel (pH = 11,0 – 11,5). O tratamento hidrotérmico estático foi realizado em autoclaves de Teflon revestida de aço na

temperatura de 200 °C pelo tempo indicado na Tabela 5. Os produtos foram lavados com água destilada, secos em dessecador e classificados em peneira de abertura de 0,50 mm.

4.1.1.2.- Segundo Método

Basicamente foi realizado o procedimento de síntese de Southon e Howe [105], que consistiu em dissolver 1,49 g de hidróxido de sódio em 8 mL de água destilada, a seguir foi adicionado 6,71 mL de silicato de sódio sob forte agitação até uma completa homogenização. Em seguida, adicionou-se lentamente 0,33 g de cloreto de sódio, 0,91 g de cloreto de potássio, nessa ordem, e em cada caso esperou-se uma dissolução completa (aproximadamente 15-20 minutos). Essa mistura foi vigorosamente agitada até a obtenção de uma solução e em seguida 7 mL da solução ácida de tricloreto de titânio foram adicionados gota a gota, a mistura foi mantida sob agitação por 1 h até formação de um gel homogêneo, então foi medido o pH do gel (pH = 9,0 – 10,0) e ajustado em 10,4 adicionando gota a gota sob agitação uma solução de hidróxido de sódio (0,5 mol L⁻¹). Foi utilizado 80 mg de ETS-10 puro como semente em cada autoclave. A composição do gel nesta síntese foi: 4,8Na₂O:0,75K₂O:TiO₂:5,5SiO₂:140H₂O. O tratamento hidrotérmico estático foi realizado em autoclaves de Teflon revestidas de aço a 200°C por 48 h. Os produtos foram lavados com água destilada, secos em dessecador e classificados em peneira de abertura de 0,50 mm.

4.1.2.- Peneiras moleculares mesoporosas (MCM – 41)

4.1.2.1.- Síntese do silicato de tetrametilamônio

O procedimento foi realizado de acordo com o publicado por Plaisted e Ray [106]. Foram pesados 33,0 g de sílica pirolisada (Aerosil 200 Degusa) num béquer de polipropileno. Adicionou-se lentamente 100 mL de água destilada e, em seguida 178,6 mL de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, 99,99%, solução 25%). Aqueceu-se a suspensão a 90 °C em banho de silicone por 5 h. Esfriou-se a solução à temperatura ambiente e depois manteve-se a mesma na ausência de luz durante uma noite. Após isto, a solução foi resfriada à ~6 °C por 24 h na

geladeira. O produto recristalizado foi filtrado e lavado com acetona. O produto foi recristalizado utilizando-se uma quantidade mínima de água destilada fervente. O produto final é branco, cristalino, com cristais de hábito cúbico.

4.1.2.2.- Aluminossilicato mesoporoso (Al-MCM – 41)

4.1.2.2.1.- Primeiro Método

Para esta síntese foi utilizada um dos procedimentos de nosso grupo [107]. Preparou-se uma suspensão de 18,2081 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) em 37 mL de água destilada com antecedência de 24 h. A seguir, dissolveu-se silicato de tetrametilamônio em uma quantidade correspondente a 50% da quantidade de silício necessária na síntese, em 66,6 mL de água destilada. A esta solução foi adicionado 0,6803 g de isopropóxido de alumínio. A solução foi agitada até reação completa da fonte de alumínio. A seguir foi adicionada lentamente a suspensão de CTABr, seguida do restante de água destilada perfazendo o total necessário na síntese. Esperou-se a homogeneização da mistura, então adicionou-se vagorosamente 3,02 g de sílica Aerosil 200 (correspondente aos outros 50% da fonte de silício) até que um gel homogêneo fosse obtido, então mediu-se o pH do gel (pH = 11,5 – 12,5). A composição do gel reacional era: 0,0167 Al₂O₃: 1 SiO₂: 0,5 CTABr: 100 H₂O. O gel foi envelhecido por 4 h na temperatura de 74-76 °C sob agitação, novamente mediu-se o pH do gel (pH = 11,0 – 12,0), em seguida foi transferido para as autoclaves e estas levadas para o tratamento hidrotérmico estático por 66 h a temperatura de 150 °C. Após o tratamento hidrotérmico estático, as autoclaves foram resfriadas e mediu-se o pH novamente. O material foi filtrado e lavado com água destilada para retirar o excesso de direcionador, seguido de secagem ao ar e em dessecador sobre sílica gel com indicador e finalmente classificado em peneira de 0,50 mm de abertura.

4.1.2.2.2- Segundo Método

Foi utilizado um método também desenvolvido no nosso grupo [107]. Para isso, preparou-se uma suspensão de 10,1138 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) em 20,5 mL de água destilada com antecedência

de 24 h. A síntese foi iniciada com a dissolução de 11,3136 g de silicato de sódio pentaidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 37 mL de água destilada. A esta solução foi adicionado 0,360 g de isopropóxido de alumínio. A solução foi agitada até a reação completa da fonte de alumínio. A seguir foi adicionada lentamente a suspensão de CTABr, seguida do restante de água destilada. Esperou-se a homogeneização da mistura e o pH do gel foi ajustado em 10,8 com ácido acético, adicionado gota a gota, sob agitação. A composição do gel reacional foi: Na_2O : 0,0167 Al_2O_3 : SiO_2 : 0,5 CTABr: 100 H_2O . O gel foi envelhecido na temperatura de 74-76 °C por 4 h sob agitação, em seguida transferido para as autoclaves e estas levadas para o tratamento hidrotérmico estático por 66 h a temperatura de 150 °C. A seguir as autoclaves foram resfriadas e o material foi retirado, filtrado e lavado com água destilada para retirar o excesso de direcionador, seguido de secagem ao ar e em dessecador sobre sílica gel com indicador e finalmente classificado em peneira de 0,50 mm de abertura.

4.1.2.3.- Silicato mesoporoso (Si-MCM-41)

O material foi preparado exatamente como o segundo método de síntese do Al-MCM-41, porém sem a adição de alumínio. A composição do gel reacional é: Na_2O : SiO_2 : 0,5 CTABr: 100 H_2O .

Para ambos os casos (Al-MCM-41 e Si-MCM-41) a extração do direcionador foi feita em um sistema de extração Soxhlet com uma mistura de HCl 0,30 mol L^{-1} em solvente 50/50 de etanol/heptano com duração de 40 h. A amostra foi pesada (tipicamente 3,00 g) em papel de filtro pregueado e, em seguida, colocada no extrator Soxhlet. O extrator foi acoplado a um balão de fundo redondo contendo a solução de extração (67 mL de solução/1 g de amostra). O sistema foi aquecido em banho de silicone a 100 °C, sob agitação. Após o período de extração, a amostra foi seca ao ar e classificada em peneira de abertura de 0,50 mm.

A calcinação de Al-MCM-41 e Si-MCM-41 foi realizada em um forno tubular (EDGCON 5P) e consistiu em aquecer o sólido de 30-500 °C a uma taxa de 1 °C min⁻¹, sob fluxo de argônio seco, mantendo esta temperatura por 10 h na mesma atmosfera. Após esse procedimento, trocou-se o fluxo de argônio para oxigênio seco, este foi mantido por mais 20 h, na mesma temperatura. Durante o resfriamento do forno, o fluxo de oxigênio foi mantido.

O procedimento de acidificação dos suportes Al-MCM-41 e Si-MCM-41 foi realizado num sistema de refluxo (60 °C por 24h) utilizando-se uma solução de hidróxido de amônio 0,03 mol L⁻¹, na razão de 10mL de solução por grama de peneira molecular. Esta etapa foi repetida por mais duas vezes, para garantir a troca completa nas amostras.

4.1.3.- Silicoaluminofosfato mesoporoso (*meso*-SAPO)

Para sintetizar o SAPO mesoporoso foi utilizado o método de Oliveira e Pastore [103]. A síntese consiste em dissolver 18,053 g de sulfato de alumínio octadecahidratado em 70 mL de água destilada e em diluir 4,6 mL de ácido fosfórico concentrado em 60 mL de água destilada. A solução de ácido foi adicionada à solução de sulfato de alumínio. Após homogeneizar a solução resultante, adicionou-se 4,6 mL de tetraetilortosilicato e agitou-se a solução por 3 h. A seguir, adicionou-se lentamente 19,76 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio sólido e, após homogeneização do gel, foi ajustado o pH em 10,5, adicionando gota a gota uma solução de hidróxido de tetrametilamônio 25 % m/m. Este gel foi envelhecido por 24 h à temperatura ambiente sob agitação lenta e, finalmente, transferido para autoclaves. A composição do gel reacional era: Al₂O₃: 1,27 P₂O₅: 0,762 SiO₂: 2 CTABr: 7,35 TMAOH: 409,6 H₂O. O tratamento hidrotérmico estático foi realizado a 70 °C por 48 h. As autoclaves foram resfriadas e mediu-se o pH novamente. O produto foi filtrado e lavado com água destilada até retirar o excesso de direcionador, seguido de secagem ao ar e em dessecador para depois ser classificado em peneira de abertura de 0,50 mm.

A extração do direcionador foi feita em um sistema de extração Soxhlet com uma mistura de isopropilamina $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol, com duração de 30 h. A amostra foi pesada (tipicamente 2,00 g) em papel de filtro pregueado e, em seguida, colocada em um extrator Soxhlet. O extrator foi acoplado a um balão de fundo redondo que continha a solução de extração (100 mL/1 g de amostra). O sistema foi aquecido em banho de silicone a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sob agitação. Após o período de extração, a amostra foi seca ao ar e classificada em peneira de abertura de 0,10 mm.

O procedimento de calcinação foi realizado em forno tubular (EDGCON 5P), com rampa de aquecimento de $1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob o fluxo de argônio, a amostra foi aquecida de 30 até $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e permaneceu nesta temperatura por 5 h, novamente aumentou-se a temperatura na mesma razão de aquecimento até $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, foi mantida nesta temperatura por mais 5 h, finalmente a temperatura foi aumentada até $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e trocou-se o fluxo de argônio pelo fluxo de oxigênio deixando-se por 20 h, nesta temperatura. Durante o resfriamento do forno, o fluxo de oxigênio foi mantido.

4.2.- Impregnação de cério, lantânio e zircônio

Para as impregnações de cério, lantânio e zircônio, nas percentagens de 5 e 10% m/m dos metais, foram dissolvidas as respectivas massas dos sais de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água deionizada para o caso de Si-MCM-41 e Al-MCM-41, enquanto que para o caso de meso-SAPO e ETS-10 os sais foram dissolvidos em 25 mL de água deionizada. Em seguida, 6,00 g de peneira molecular foram suspensos num balão de 250 mL nas respectivas soluções. A mistura foi aquecida a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se sob forte agitação por 16 h. A solução foi evaporada até *secura* sob vácuo e aquecimento a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O material foi retirado do balão e classificado em peneira de 0,50 mm de abertura. Finalmente, as amostras foram calcinadas sob fluxo de argônio durante o aquecimento de 30 a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma vez alcançada esta temperatura, o fluxo de

gás foi trocado para oxigênio por mais 5 h com a finalidade de eliminar os ânions dos sais.

4.3.- Impregnação de paládio

A impregnação de paládio foi realizada dissolvendo 0,0422g de acetato de paládio (II) em 2,5 ml de acetona, e suspendendo 2,0 g das peneiras moleculares em 10 mL de acetona. Após dissolução do acetato de paládio, esta solução foi transferida para o balão que continha a suspensão da peneira molecular, deixando sob agitação por 6 h. Em seguida a acetona foi evaporada sob vácuo. Uma vez seca, a amostra era deixada na estufa a 110 °C por uma noite. A calcinação foi realizada numa razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ de 30 até 500 °C sob fluxo de oxigênio seco, deixando o material na mesma temperatura e atmosfera por mais 4 h [108].

4.4.- Avaliação Catalítica

A reação de combustão do metano foi realizada num microreator tubular de leito fixo na forma de “U” (Anexo 1), os reagentes foram adicionados sob fluxo de 100 mL min⁻¹ da mistura reacional de 2,5% em mol de metano e 10% em mol de oxigênio, ambos diluídos em nitrogênio, onde a razão molar do O₂/CH₄ = 4. Os testes foram realizados utilizando-se aproximadamente 0,100 g de amostra misturada mecanicamente com um grama de carvão de silício que foi utilizado como diluente devido à reação ser muito exotérmica. Vale salientar que foi realizado um teste catalítico com o diluente para verificar que a atividade deste material é nula. Um pré-tratamento de ativação do catalisador foi realizado *in situ*, ele consistiu em aquecer o reator numa razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 150 °C, sob fluxo de nitrogênio, mantido nesta temperatura por 30 minutos com a finalidade de secar o material, em seguida, o fluxo de N₂ foi trocado para H₂ e a temperatura foi aumentada na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até atingir 300 °C, deixando-se a esta temperatura e atmosfera por duas horas. Passado esse tempo, a temperatura foi aumentada até 500 °C sob fluxo de N₂, alcançada essa temperatura, foi introduzida a mistura reacional para a etapa final do pré-

tratamento que é ativação e estabilização do sítio catalítico por 20 h. Após o tratamento de ativação, a temperatura foi diminuída até 300 °C para dar início aos testes, cujos incrementos de temperatura foram de 50 °C até chegar a 650 °C.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, num cromatógrafo HP 6890A com detector de condutividade térmica e injeção automática. A separação dos produtos foi obtida em colunas capilares de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,53 mm e espessura do filme de 50 µm no caso do HP-Plot (Molecular Sieve 5A) e de 40 µm para o HP-Plot Q (Divinylbenzene/Styrene Polymer).

4.5.- Caracterização

4.5.1.- Difração de Raios – X (DRX)

Os difratogramas de raios - X foram obtidos no difratômetro Shimadzu XRD 6000, equipado com monocromador de grafite, a partir de radiação Cu K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada por uma tensão de 40 KV e corrente de 30 mA, à temperatura ambiente, e velocidade de varredura de 2° min^{-1} na faixa de $2\theta = 1,5-50^\circ$. Também foram realizadas medidas com aquecimento da amostra *in situ* até 1100 °C.

4.5.2.- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em espectrofotômetro Bomem Michelson MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução e 16 varreduras, em modo de transmissão, empregando pastilhas de KBr com concentração de amostra de aproximadamente 0,5% m/m.

4.5.3.- Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidos em balança termogravimétrica TA Instruments 5100, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 30 a 950 °C, exceto para as amostras de ETS-10 que foram aquecidas até 600 °C, razão de

aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético e de argônio, com massa de aproximadamente 10 mg de sólido.

4.5.4.- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de sólidos foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P para os núcleos ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P . As amostras, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de zircônia. As condições experimentais de análise para cada um dos núcleos estão na Tabela 6.

Tabela 6: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P .

	Amostras	^{29}Si	^{27}Al	^{31}P
Referência		TMS	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	H_3PO_4 85%
Frequência de ressonância (MHz)	<i>meso</i> -SAPO	99,3	130,3	202,4
	(Si,Al)-MCM-41	59,63	78,205	---
	ETS-10	99,36	---	---
Duração do pulso	<i>meso</i> -SAPO	50 ms	50 ms	---
	(Si,Al)-MCM-41	4 μs	4 μs	---
	ETS-10	2,2 μs	---	---
Ângulo ($^{\circ}$)	<i>meso</i> -SAPO	57,4	45,4	---
	(Si,Al)-MCM-41	45	15	---
	ETS-10	45	---	---
Numero de varreduras	<i>meso</i> -SAPO	>400	>50	---
	(Si,Al)-MCM-41	8000	10000	---
	ETS-10	480	---	---
Pausa entre Pulsos (s)	<i>meso</i> -SAPO	10	2	60
	(Si,Al)-MCM-41	10	1	---
	ETS-10	90	---	---

4.5.5.- Adsorção de Nitrogênio

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção acelerada ASAP 2010 Micrometrics, Norcross, GA, a -196 °C. As amostras sofreram evacuação a 120 °C, exceto o *meso*-SAPO que foi evacuado a 25 °C até atingir pressão residual de 10^{-4} Pa. Os volumes e diâmetros de poros foram calculados pelo método de BJH [109] e a área específica BET.

4.5.6.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis foram realizados faixa de 200 a 800 nm, os sólidos foram transferidos para uma cela de quartzo apropriada, prensados manualmente e analisados em um aparelho Cary 500. No caso dos suportes a linha base foi corrigida usando-se sulfato de bário como referência, já no caso dos catalisadores a linha base foi corrigida usando os seus respectivos suportes, isto é, as peneiras moleculares já impregnadas com cério, lantânio e zircônio.

4.5.7.- Análise Elementar

Para realizar a análise elementar, aproximadamente 200 mg dos catalisadores foram calcinados na mufla a 800 °C por 6 horas (No caso de ETS-10, a temperatura foi de 500 °C), aquecidas com uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Massas de aproximadamente 30 mg deste material foram pesadas e colocadas em três cadinhos de Teflon, que foram levados a um banho de areia a 150 °C. Adicionou-se em cada um dos cadinhos 3 mL de HF, 3 mL de HNO₃ e 2 gotas de HClO₄. O procedimento foi repetido por mais duas vezes após a evaporação dos ácidos. O resíduo foi dissolvido em 0,5 mL de água régia quente (3 mL HCL: 1 mL HNO₃) e esperou-se a evaporação do ácido até quase *secura*, este material foi diluído com solução de HNO₃ 1% (v/v) e transportado para um balão de 100mL.

A análise quantitativa das amostras foram realizada por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) em um espectrômetro Perkin-Elmer 300DV.

4.5.8.- Redução à Temperatura Programada com Metano (TPR)

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizadas também num microreator tubular de leito fixo na forma de “U”, e os gases foram adicionados sob fluxo de 30 mL min⁻¹. Nas medidas foram utilizadas aproximadamente 0,100 g de amostra.

Um pré-tratamento foi realizado *in situ* com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de carbonato e ativar a superfície do catalisador, ele consistiu em aquecer o sistema numa razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C, sob fluxo de 5% de Oxigênio diluído em hélio e foi mantido nesta temperatura por 1 hora. Em seguida o sistema foi resfriado sob fluxo de hélio até temperatura ambiente.

Uma vez atingida essa temperatura o fluxo de hélio foi trocado por uma mistura de 5% de metano diluído em hélio, então o sistema foi aquecido novamente na razão de 10 °C min⁻¹ até atingir 600 °C e, durante esse tempo a produção de CO₂ e consumo de CH₄, respectivamente, foram monitorados por um espectrômetro de massa quadropolar Balzers QMS200.

5.- Resultados e Discussões

5.1.- Os suportes

5.1.1.- Titanossilicato microporoso (ETS – 10)

5.1.1.1.- Primeiro Método

5.1.1.1.1.- Difração de raios – X (DRX)

A síntese de ETS-10 foi iniciada com razão molar de Si/Ti igual a 5,6, variando-se o tempo de tratamento hidrotérmico, correspondente à primeira coluna da Tabela 5. A Figura 21 apresenta os difratogramas dos materiais obtidos. Pode-se observar que para o tratamento hidrotérmico de 24 h, o difratograma apresenta picos característicos ao ETS-10 somados aos picos de anatase (*) que não reagiu.

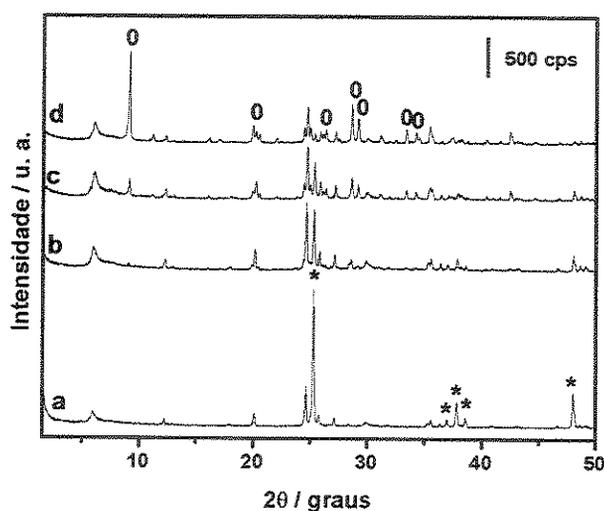


Figura 21: Difratograma de ETS-10 com variação do tempo de tratamento hidrotérmico (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h. ETS-4 (0) e Anatase (*).

Para um tempo de 48 h, observa-se a diminuição da intensidade dos picos de anatase e o aparecimento de picos característicos do ETS-4 (0) em 2θ igual a 8,99; 19,82; 26,06; 26,27; 29,08; 29,66; 33,27 e 34,09°. Um aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para 72 e 96 h, causa aumento da intensidade dos picos correspondentes ao ETS-4 (0) e a fonte de titânio (anatase) é completamente

consumida. O tempo de 48 h de tratamento hidrotérmico fornece um material já com a presença de ETS-4, mas os picos de ETS-10 apresentaram maiores áreas que os picos de anatase em 2θ igual a $24,94$ e $25,27^\circ$, respectivamente. Os resultados também sugerem que a quantidade de anatase na mistura reacional pode estar em excesso, com o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico é possível que esse excesso seja consumido, formando o ETS-4.

Uma vez fixado os tempos de tratamento hidrotérmico em 24 e 48 h e, levando em consideração que a fonte de titânio está em excesso, variou-se a razão molar de Si/Ti na síntese como foi mostrado na Tabela 5. A amostra com 24 h de tratamento hidrotérmico foi utilizada como semente de nucleação e os difratogramas dessas sínteses são apresentados na Figura 22.

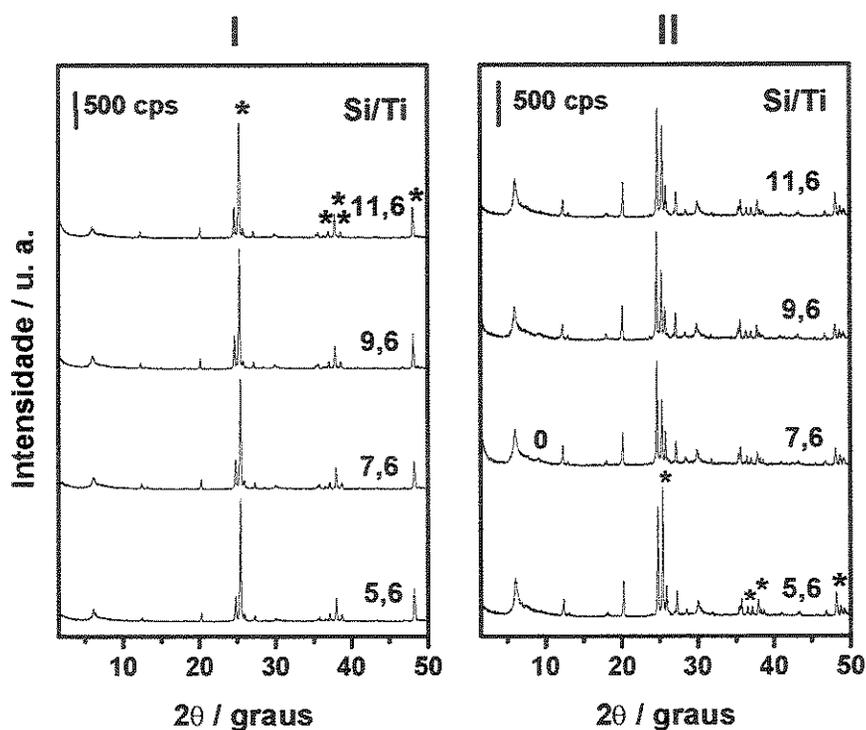


Figura 22: Variação da razão molar de Si/Ti (5,6; 7,6; 9,6; 11,6) e do tempo de tratamento hidrotérmico (I) 24 h e (II) 48 h na síntese de ETS-10. (0)ETS-4, (*)Anatase.

Os difratogramas da Figura 22 mostram que todas as amostras com tratamento hidrotérmico de 24 h são semelhantes entre si e que, no caso do tempo ser 48 h, a fonte de anatase é mais consumida para as razões molares de 7,6; 9,6 e 11,6, neste caso, todos os difratogramas da Figura 22(II) apresentam um pico muito pequeno característico de ETS-4 (0) como contaminante em 2θ igual a $8,99^\circ$.

A amostra com razão molar de Si/Ti igual a 7,6 e tratamento hidrotérmico de 48 h por apresentar menor contaminação por fases indesejadas foi escolhida como semente de nucleação para mais uma tentativa de obtenção de ETS-10, sem contaminação de outras estruturas e com o anatase consumido completamente.

Na Figura 23 apresentam-se os difratogramas de raios-X das amostras sintetizada e calcinada com razão molar de Si/Ti igual a 7,6 e tratamento hidrotérmico de 48 h, usando como semente de nucleação a amostra anteriormente sintetizada nas mesmas condições.

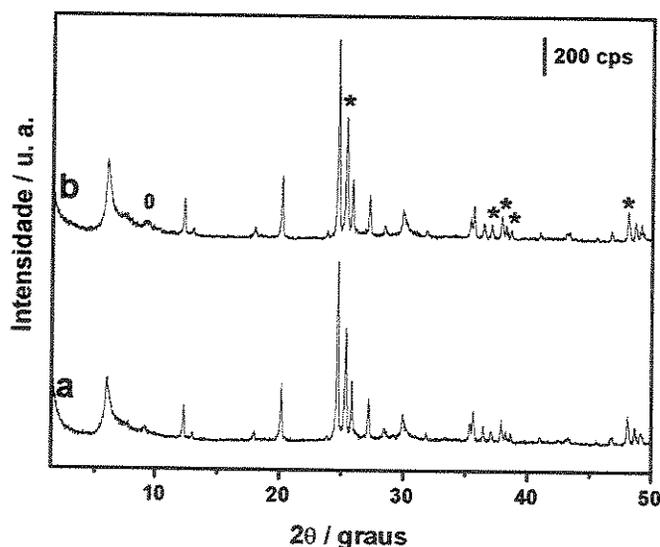


Figura 23: Difratogramas de raios-X de ETS-10 com razão molar Si/Ti de 7,6 (a) recém sintetizada, (b) calcinada. Anatase (*) e ETS-4 (0).

O difratograma após a calcinação mostra que a estrutura foi mantida e que a semente utilizada ajudou a obter a fase ETS-10 com um único sinal de ETS-4

em $8,99^\circ$ que foi mantido após a calcinação, mas a reação não conseguiu consumir toda a fonte de titânio (*).

Apesar das variações nas condições de síntese, não foi possível obter a estrutura do titanossilicato (ETS-10) livre de contaminação, por este motivo este método foi abandonado e partiu-se para a utilização de um outro método descrito na literatura, como será discutido a seguir.

5.1.1.2.- Segundo Método

5.1.1.2.1.- Difração de raios – X (DRX)

A Figura 24 apresenta os difratogramas da síntese de ETS-10 com razão molar de Si/Ti = 5,5 variando-se o tempo de tratamento hidrotérmico em 24 e 48 h (Figura 24 a e b, respectivamente).

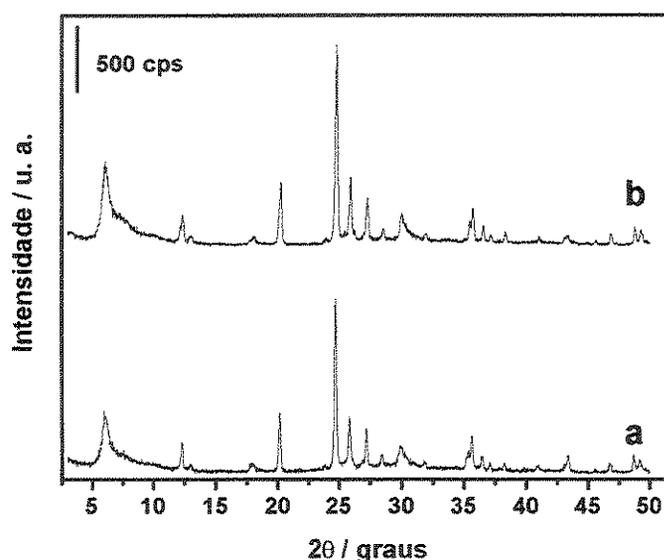


Figura 24: Difratogramas das amostras de ETS-10 com tratamento hidrotérmico por (a) 24 h e (b) 48 h.

Estes difratogramas são muito semelhantes, observam-se os picos característicos ao ETS-10 em 2θ igual a $6,1$; $12,3$; $20,16$; $24,72$; $25,84$; $27,2$; $29,86$; $35,64$; $36,48$; $38,18$; $43,42$; $46,72$ e $48,64^\circ$ [25]; e não existe contaminação com ETS-4 ou anatase.

5.1.1.2.2.- Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 25 apresenta a curva de perda de massa (TG) e a derivada de primeira ordem (DTG), onde pode-se observar que para a amostra ETS-10 há três eventos. A etapa I (30-130 °C) corresponde à saída de água superficial presente nos canais de 12 membros. Na etapa II (130-350 °C) a perda é de água zeolítica de canais e cavidades menores com 7 membros, onde está presente o titânio estrutural com duas cargas negativas que são compensadas por cátions facilmente hidratados como o Na^+ e K^+ . Isto causa o aumento da temperatura de desidratação até 350 °C, ambas etapas estão de acordo com o apresetado por Das e colaboradores [78]. A etapa III (350-530 °C) refere-se a condensação de grupos hidroxila presentes geralmente nos pontos terminais ou nos defeitos da rede.

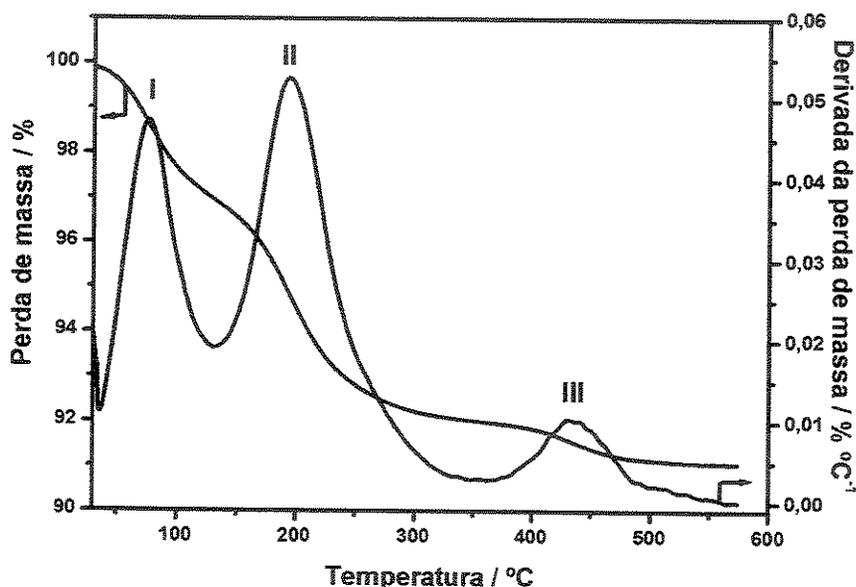


Figura 25: Curvas de perda de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura do ETS-10.

5.1.1.2.3.- Difração de raios-X com aquecimento

Os difratogramas apresentados na Figura 26 foram realizados após aquecimento *in situ* no difratômetro de raios-X, em temperaturas de 200 até 900

°C (Figura 26 I e II curvas b-k) e após resfriamento da amostra (curvas l, Figura 26 I e II).

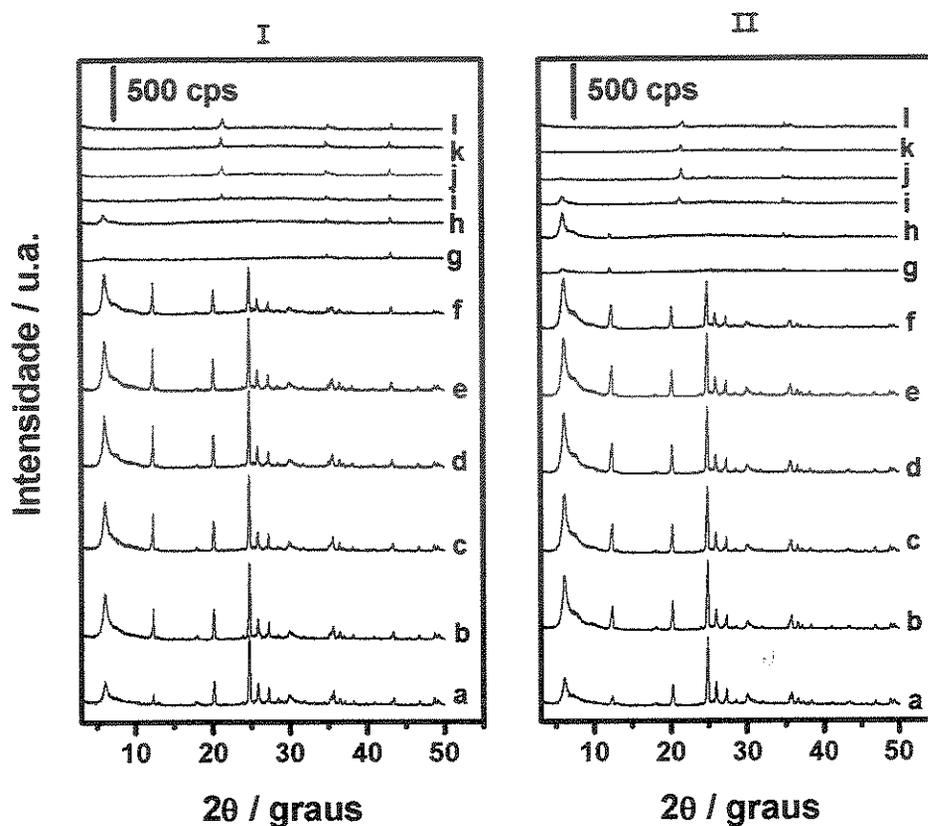


Figura 26: Difratogramas das amostras de ETS-10 com tratamento hidrotérmico de (I) 24 h e (II) 48 h, e com aquecimento (a) recém-sintetizada, (b) 200 °C, (c) 320 °C, (d) 500 °C, (e) 550 °C, (f) 600 °C, (g) 650 °C, (h) 700 °C, (i) 750 °C, (j) 800 °C, (k) 900 °C, (l) após resfriamento até a temperatura ambiente.

As temperaturas de análise foram definidas baseado nos resultados da análise térmica mostrada na Figura 25 e seguiram até temperaturas acima de 600 °C. Isso não foi realizado na análise termogravimétrica porque nessas temperaturas a amostra vitrifica e danifica o suporte de amostras do equipamento. A linha base dos difratogramas nos indica que o material apresenta boa cristalinidade, pois não se observa a presença de halo amorfo na região de 2θ

entre 20-30°. Nos difratogramas medidos *in situ* a 200 °C observa-se o aumento da intensidade dos picos para 2θ abaixo de 25°, isto é devido à desidratação do material, neste caso a saída da água dos canais de 12 membros.

Com o aumento da temperatura até 550 °C (Figura 26 I e II curvas e) observa-se um ligeiro aumento no sinal 12,35° que está relacionada com as etapas (II e III) da perda de massa da Figura 25. Enquanto que na mesma faixa de variação de temperatura o sinal em 24,8° diminui lentamente, indicando que com a saída da água, a estrutura começa a ter modificações na sua organização e é mantida até 600 °C (Figura 26 I e II curvas f).

Na temperatura de 650 °C (Figura 26 I e II curvas g) observa-se o desaparecimento dos picos característicos do ETS-10, o que acontece em temperaturas acima da perda de água zeolítica e condensação de hidroxilas, como se conclui observando a Figura 25.

O primeiro pico é recuperado em 700 °C (Figura 26 I e II curvas h). No caso da amostra com 48 h de tratamento hidrotérmico esse sinal é mais intenso, por este motivo este tempo de tratamento hidrotérmico foi escolhido para realizar todas as sínteses. Acima de 700 °C tem-se a perda total dos sinais característicos da estrutura ETS-10.

Com a definição da metodologia de síntese foi possível realizar várias sínteses de ETS-10 que foram reprodutíveis, isto permitiu fazer uma mistura desses materiais. Esse resultado de estabilidade térmica indica que esse material pode ser usado somente na combustão a baixas temperaturas, ou seja no tratamento de gases de exaustão, não sendo viável seu uso na geração de energia em turbinas a gás.

A Figura 27 apresenta os difratogramas da mistura de ETS-10 (Figura 27a) e das respectivas amostras após impregnação e calcinação (Figura 27 b-g). O difratograma da amostra impregnada com 10 % m/m de zircônio (Figura g) indica que somente essa amostra apresentou modificações estruturais. Isto pode ter sido causado por uma possível tentativa de substituição isomórfica do titânio da rede pelo zircônio. Para todos os outros suportes a estrutura foi mantida.

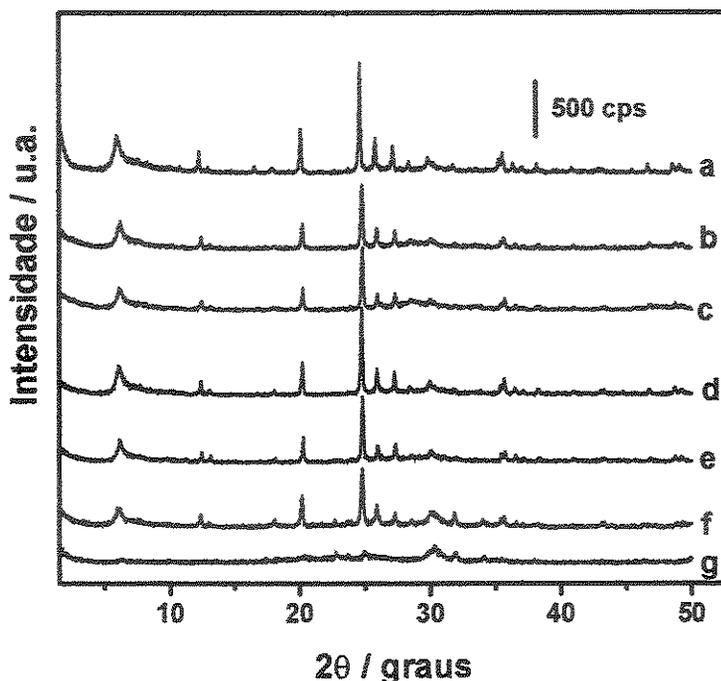


Figura 27: Difratoformas de raios-X das amostras ETS-10. (a) amostra calcinada, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério, (d) 5 % de lantânio, (e) 10 % de lantânio, (f) 5 % de zircônio, (g) 10 % de zircônio.

5.1.1.2.4.- Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN)

Os espectros de RMN de sólido do ^{29}Si na Figura 28 apresentam três sinais, um em -104 ppm que representa a interação do silício tetraédrico com outros quatro átomos de silício na segunda esfera de coordenação (Q^4). Os outros dois deslocamentos químicos em -95 e -96 ppm, são atribuídos ao $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Ti})$. Os sinais concordam com o encontrado na literatura [110].

O espectro do ETS-10 impregnado com 5% zircônio apresenta um sinal em -110 ppm referente à coordenação do tipo Q^4 extra-estrutural, o que sugere a formação de ilhas de silício fora da estrutura. No caso do ETS-10 impregnado com 10% zircônio o sinal em -110 ppm se torna largo e intenso (Anexo 2), indicando a saída do silício da estrutura formando ilhas de silício extra-estruturais, este resultado é coerente com aquele obtido por difração de raios-X (Figura 27g) que

mostrou a destruição da estrutura do suporte ETS-10 quando impregnado com 10 % de zircônio.

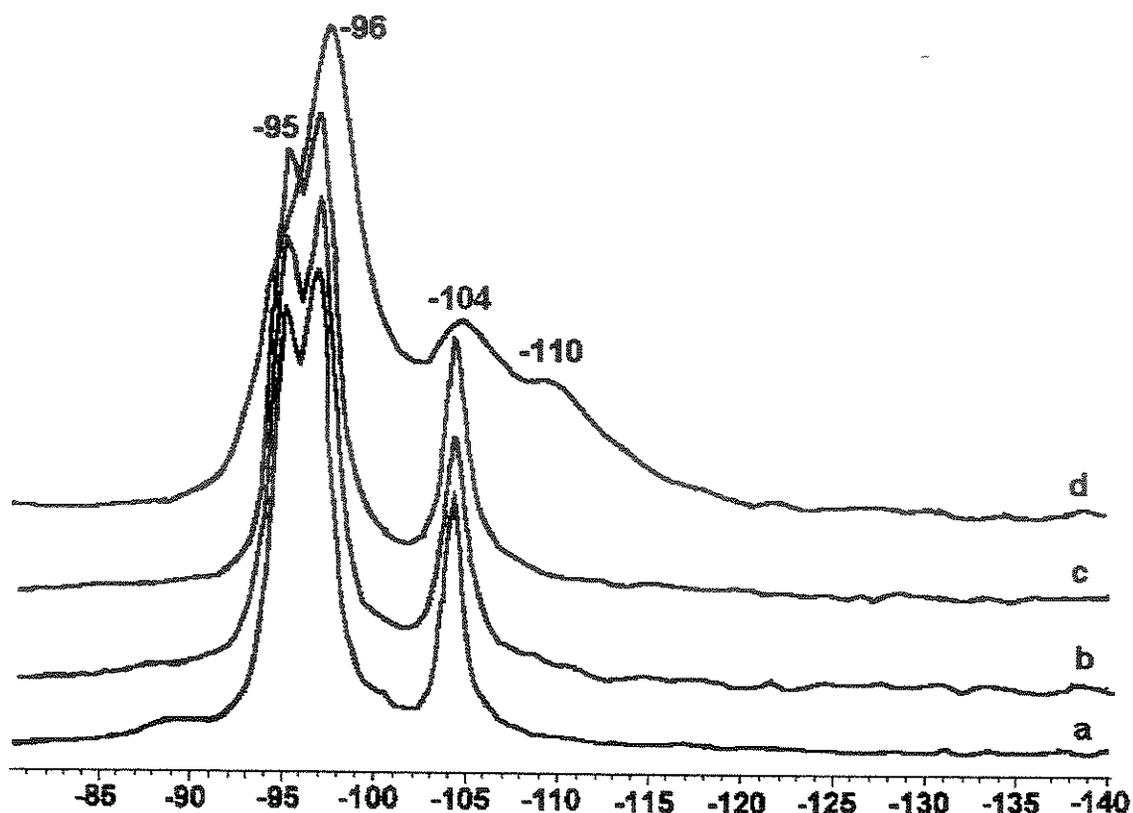


Figura 28: Espectro de RMN de ^{29}Si do ETS-10 com razão Si/Ti = 5,5. (a) ETS-10, ETS-10 impregnado com 5% de (b) cério, (c) lantânio e (d) zircônio.

5.1.1.2.5.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis

Os espectros na região do UV-Vis das amostras de ETS-10 e ETS-10 impregnados com os aditivos cério, lantânio e zircônio são apresentados na Figura 29. A banda de transferência de carga do oxigênio para titânio acontece em 270 nm [25, 111, 112], o que pode ser observado no espectro do ETS-10 (Figura 29a) e são absorções provenientes de átomos de titânio hexacoordenados, da unidade estrutural Ti-O-Ti. Os espectros de ETS-10 impregnados com lantânio e zircônio

apresentam o mesmo comportamento o que sugere que nessas quantidades esses aditivos não afetam a absorção de energia do titânio presente no sólido.

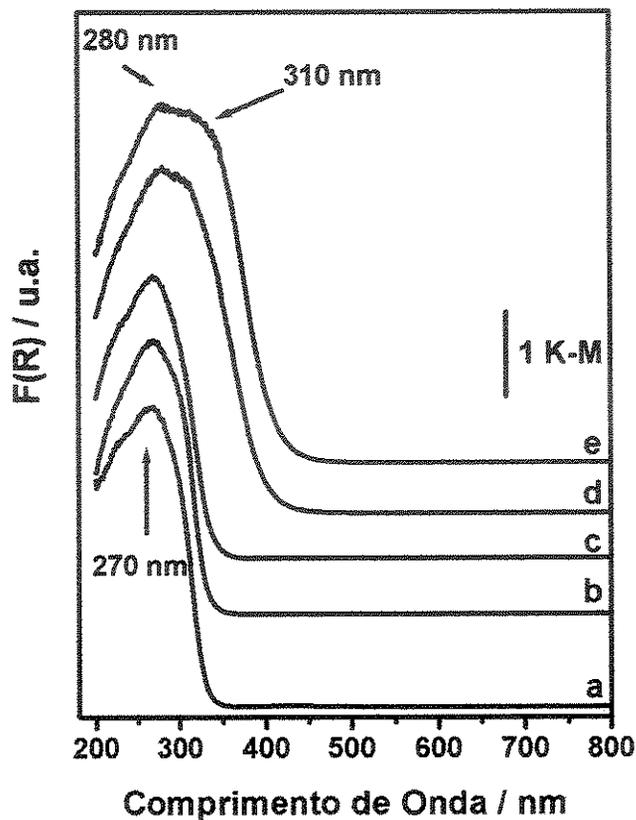


Figura 29: Espectros de reflectância difusa UV-vis das amostras de (a) ETS-10, ETS-10 impregnadas com (b) 10 % de lantânio, (c) 10 % de zircônio (d) 5 % de cério, (e) 10 % de cério.

O deslocamento desta banda para a região próxima a 280 nm nos espectros de Ce-ETS-10 (Figura 29d e 29e) pode ser atribuído ao efeito causado pela somatória das absorções da transferência de carga do oxigênio para o titânio com a do CeO_2 , com isso a banda é alargada apresentando um segundo máximo em 310 nm que representa os sítios de cério isolados com coordenação quatro (CeO_2) [113].

5.1.2.- Aluminossilicato mesoporoso (Al-MCM – 41)

5.1.2.1.- Primeiro Método

Foram realizadas 18 sínteses por este método, a Tabela 7 apresenta as fases mesoporosas obtidas nas sínteses e medidas por difração de raios-X.

Tabela 7: Fases obtidas nas sínteses de Al-MCM-41 realizadas pelo primeiro método.

Amostra	pH antes do TH	pH depois do TH	Fases
1	11,57	11,09	Hexagonal / Lamelar
2	11,94	11,67	Hexagonal / Cúbica
3	11,46	11,29	Hexagonal
4	11,68	11,43	Hexagonal / Lamelar
5	11,68	11,62	Hexagonal / Lamelar
6	11,72	11,24	Lamelar
7	11,63	10,49	Hexagonal / Lamelar
8	11,22	10,35	Lamelar
9	11,77	11,06	Lamelar
10	11,85	11,37	Lamelar
11	11,95	11,66	Lamelar
12	11,74	10,94	Lamelar
13	11,69	10,88	Lamelar
14	11,15	10,09	Hexagonal / Lamelar
15	10,52	9,01	Lamelar
16	10,45	9,96	Lamelar
17	10,87	9,42	Lamelar
18	10,97	9,78	Lamelar

Pode-se observar que só uma amostra foi obtida com fase hexagonal, as outras apresentam misturas de fases. Este método não foi reprodutível na

obtenção da fase hexagonal que é o nosso interesse, por este motivo o mesmo foi abandonado.

5.1.2.2.- Segundo Método

Como a síntese de Si-MCM-41 foi realizada seguindo o mesmo procedimento definido para a síntese do Al-MCM-41 sem a adição da fonte de alumínio, os resultados apresentados a seguir são válidos também para a peneira molecular Si-MCM-41.

5.1.2.2.1.- Difração de raios – X (DRX)

Os difratogramas apresentados na Figura 30, correspondem às amostras recém-sintetizada (Figura 30a), extraída (Figura 30b) e calcinada (Figura 30c) com razão molar Si/Al = 30. Observa-se os picos principais de um material com arranjo hexagonal que são as difrações dos planos (100), (110), (200) e (210), também pode se observar um halo característico das paredes amorfas dos tubos monodimensionais.

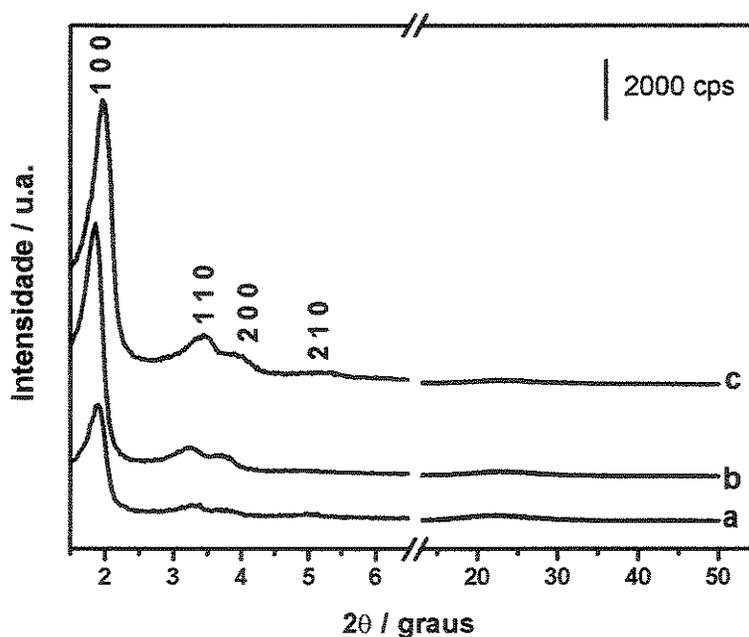


Figura 30: Difratograma de raios-X da amostra de Al-MCM-41 sintetizada pelo segundo método (a) recém-sintetizada, (b) extraída, (c) calcinada.

Os difratogramas indicam que a estrutura foi mantida após os tratamentos de extração e calcinação. Pode-se observar através do aumento na intensidade dos picos, que a organização dos tubos monodimensionais arranjados hexagonalmente da amostra melhora após o tratamento de extração do direcionador, assim como após a calcinação. Para a amostra calcinada observa-se ainda um pequeno deslocamento para maiores valores de 2θ do pico correspondente à difração do plano (100), o que significa que a calcinação provoca uma diminuição nos diâmetros dos tubos organizados hexagonalmente. Os parâmetros de cela do arranjo hexagonal (a_0) encontrados para as amostras recém sintetizada, extraída e calcinada foram de 54,7, 54,7 e 51,7 Å respectivamente [15], confirmando a contração da cela unitária com a calcinação, que é explicada pela condensação da rede inorgânica.

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho são mostrados na Figura 31. Na amostra recém-sintetizada (Figura 31a) observa-se a banda na região de $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ referentes a água adsorvida no material e no KBr. As vibrações relacionadas a estiramentos ($\nu \text{ C-H}$) em 2920 e 2850 cm^{-1} , assim como as deformações ($\delta \text{ C-H}$), em aproximadamente 1473 e 719 cm^{-1} do CTABr sofrem uma diminuição de intensidade após a extração (Figura 31b) e não são observadas após a calcinação (Figura 31c), o que indica que o direcionador foi retirado do material [114]. Na região de 1220 e 1100 cm^{-1} observam-se as bandas relacionadas aos estiramentos assimétricos inter- e intratetraedros, respectivamente.

A banda em cerca de 790 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos simétricos intratetraedros T-O-T. Em 460 cm^{-1} aparece a vibração de deformação das ligações T-O-T (T = Si e Al) [113]. Na região de 575 cm^{-1} aparecem as vibrações relacionadas à presença de anéis duplos, indicando alguma organização a curta distância. A 970 cm^{-1} observa-se uma banda referente à vibração Si-O-T quando T = H [113]. Estas bandas são mantidas após os

tratamentos de extração (Figura 31b) e calcinação (Figura 31c) do direcionador utilizado na síntese.

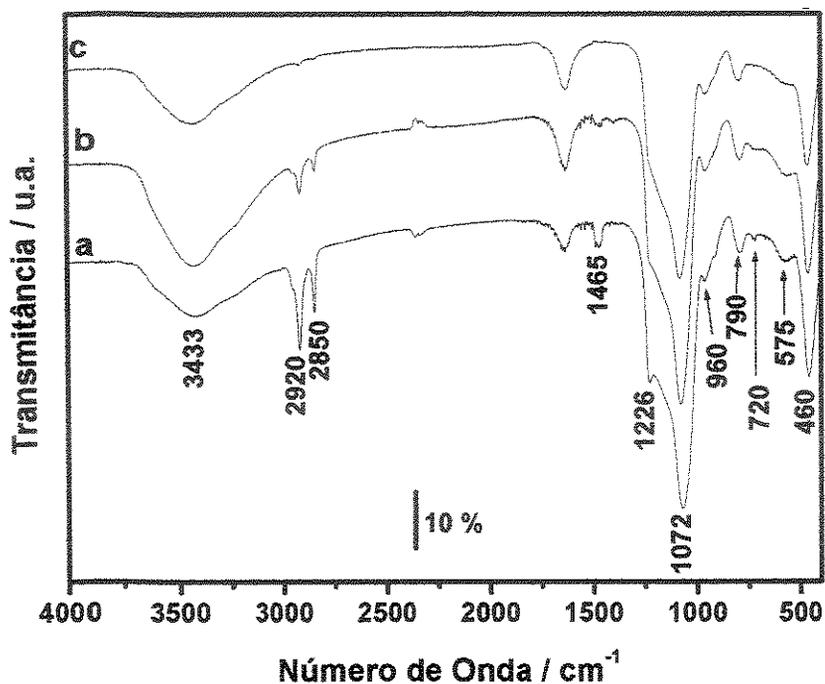


Figura 31: Espectros de infravermelho da amostra de Al-MCM-41 sintetizada pelo segundo método (a) recém-sintetizada, (b) extraída, (c) calcinada.

5.1.2.2.3.- Análise Térmica (TGA)

A Figura 32 apresenta as perdas de massa (TGA) e as derivadas de primeira ordem (DTG) da amostra de Al-MCM-41 recém sintetizada em atmosfera de argônio (Figura 32 A) e sob ar sintético (Figura 32 B). A partir da DTG na Figura 32 (A) podem ser observadas cinco regiões perdas de massa.

O primeiro evento (30-120 °C) é associado com a dessorção de água da superfície, o segundo e terceiro eventos entre 120 a 325 °C, correspondem à contribuição da perda de $C_{16}H_{32}$ resultante da decomposição do direcionador. O cátion cetiltrimetilamônio ligado à superfície interna dos poros de Al-MCM-41 se decompõe, via reação de degradação de Hoffman [109]:



A etapa (III) pode estar associada à interação do direcionador com os sítios de Brönsted, por isso a necessidade de uma temperatura maior para que a perda de massa aconteça via reação da degradação de Hoffman.

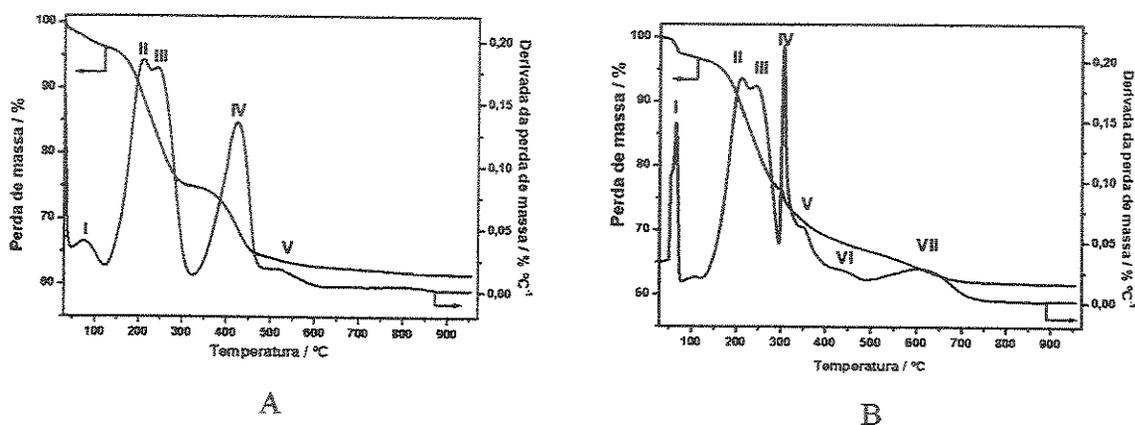


Figura 32: Curvas de perda de massa e suas respectivas derivadas em função da temperatura em atmosfera de (A) argônio e (B) ar sintético.

Os prótons permanecem na superfície na forma de grupos silanóis ou na forma de grupos ácidos de Brönsted e as espécies $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ são provavelmente adsorvidas nos sítios ácidos e são eliminadas no quarto evento (325–480 °C). O quinto evento é uma pequena perda de massa de água devido a condensação de grupos silanóis entre 480 °C e 650 °C [115]. A perda total de massa da amostra foi de 38,5 %.

Na Figura 32 (B) a análise foi realizada sob atmosfera oxidante, neste caso, sete perdas de massa foram observadas. A primeira delas entre 30 °C e 130 °C é associada com a dessorção de água da superfície, o segundo e terceiro eventos de 130 a 300 °C, correspondem à contribuição da perda de $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ resultante da decomposição do direcionador. Kleitz e colaboradores [115], propuseram que na etapa (II) acontece as perdas de massa das carbonilas de cadeias longas, enquanto que na etapa (III) existe a saída das carbonilas de cadeias menores que surgiram da quebra das cadeias longas. O quarto evento (300–333 °C) é atribuído à combustão das espécies $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ adsorvidas. O quinto, sexto e sétimo eventos que acontecem entre 333–790 °C são perdas de massa correspondentes à combustão do coque formado na decomposição das espécies do direcionador

remanescentes das etapas anteriores. A perda total de massa da amostra foi de 38,5%.

Nas curvas termogravimétricas da Figura 33 referentes às amostras recém sintetizadas (a), extraídas (b) e calcinadas (c) pode-se observar que o processo de extração retira 20% de massa correspondente ao direcionador e após a calcinação, só existe perda de água adsorvida (30-120 °C) e a desidroxilação na região acima de 500 °C. A região da primeira perda, referente à água adsorvida sugere que a peneira molecular apresenta um caráter mais hidrofílico após o tratamento de extração e caráter hidrofóbico quando está recém sintetizado e após a calcinação.

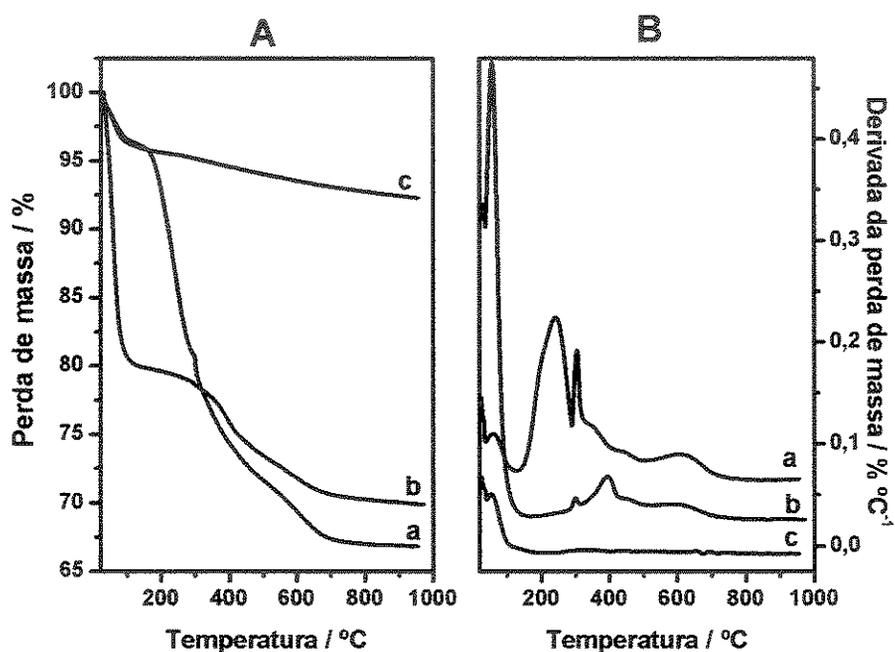


Figura 33: Curvas de perda de massa (A) e suas derivadas (B) das amostras (a) recém sintetizada, (b) extraída e (c) calcinada.

A hidrofobicidade na amostra recém sintetizada está relacionada com a quantidade de direcionador orgânico presente nessa amostra com cadeias de 16 átomos de carbono, altamente hidrofóbicas. A retirada das moléculas orgânicas pelo tratamento de extração diminui o caráter hidrofóbico devido à formação de grupos silanol onde pode ocorrer a hidratação. O caráter hidrofóbico é retomado após calcinação, pois os silanóis próximos uns aos outros condensam, diminuindo

a possibilidade de coordenação com água nestes sítios. Essa pequena quantidade de água de hidratação, presente nas amostras recém sintetizada e calcinada, é muito provavelmente devida à presença dos sítios ácidos de Brønsted, causados pela presença do alumínio tetraédrico na rede.

5.1.2.2.4.- Adsorção de Nitrogênio

A Figura 34 mostra as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de Al-MCM-41 e de Si-MCM-41. As isotermas são do Tipo IV segundo a classificação da IUPAC [116]. A baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) é observada a adsorção de N_2 na monocamada, as isotermas apresentam uma inflexão em $P/P_0 = 0,3 - 0,5$; que é característica de materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Uma segunda inflexão acontece a $P/P_0 \geq 0,9$ o que corresponde à região de condensação capilar de N_2 nas paredes dos macroporos.

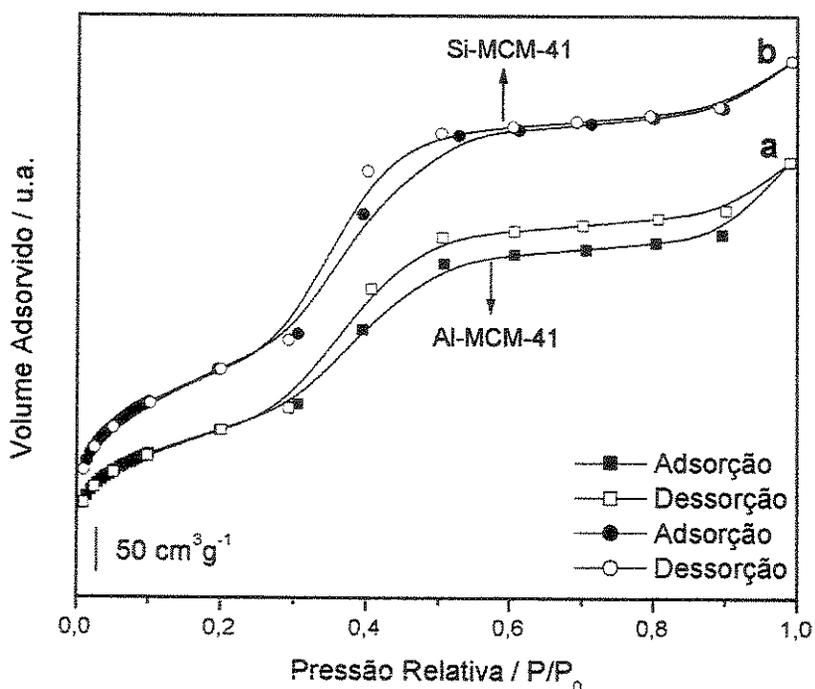


Figura 34: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em (a) Al-MCM-41 e (b) Si-MCM-41.

A partir das isotermas foram calculados parâmetros tais como o diâmetro e o volume de poros pelo método de BJH e a área específica pelo método BET para cada material. Os resultados dos cálculos estão apresentados a seguir na Tabela 8.

As amostras apresentam uma histerese que inicia na mesma região da inflexão do $P/P_0 = 0,3 - 0,5$, isto indica uma estrutura de mesoporos confinada, ou seja, poros fechados em uma extremidade [116], e para o caso de Al-MCM-41 tem-se a continuação dessa histerese até $P/P_0 \geq 0,9$. A posição da primeira inflexão depende do diâmetro do mesoporo e sua inclinação está relacionada com a uniformidade da distribuição dos poros [116], isto indica que as amostras da Figura 34 apresentam uma distribuição de tamanho de poros uniformes.

Dos resultados mostrados na Tabela 8 pode-se observar que a área específica de Al-MCM-41 é menor que do Si-MCM-41, isto pode estar relacionado com um maior grau de condensação nas paredes do Al-MCM-41 em comparação com o Si-MCM-41. O aumento no parâmetro de cela unitária (a_0) pode ter sido causado pela substituição das ligações de Si-O (0,160 nm) por ligações maiores de Al-O (0,175) [109].

Tabela 8: Parâmetros texturais do Al-MCM-41 e do Si-MCM-41.

Amostra	a_0^A (nm)	Área Específica BET – (m ² / g)	Volume de Poro (cm ³ / g)	$4V/A_{BET}^B$ (nm)	E^C (nm)
Al-MCM-41	5,37	647	0,73	4,48	0,89
Si-MCM-41	5,10	883	0,90	4,04	1,06

^A Constante de cela calculada para a amostra calcinada a partir da distância interplanar $d_{(100)}$ obtida por DRX ($a_0 = 2 d_{(100)} / 3^{1/2}$);

^B $4V/A$ = diâmetro de poro;

^C Espessura das paredes entre os poros $a_0 - (4V/A)$.

5.1.3.- Impregnação dos Aditivos nas Peneiras Moleculares Mesoporosas (MCM-41)

A partir de agora discutiremos os resultados obtidos para estas peneiras moleculares impregnadas com os aditivos cério, lantânio e zircônio.

5.1.3.1.- Difração de raios – X (DRX)

A Figura 35 apresenta as amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41, calcinadas e impregnadas com cério, lantânio e zircônio 5 e 10% em massa. Os difratogramas apresentam os picos principais de um material com arranjo hexagonal e o halo característico das paredes amorfas como já foi apresentado anteriormente.

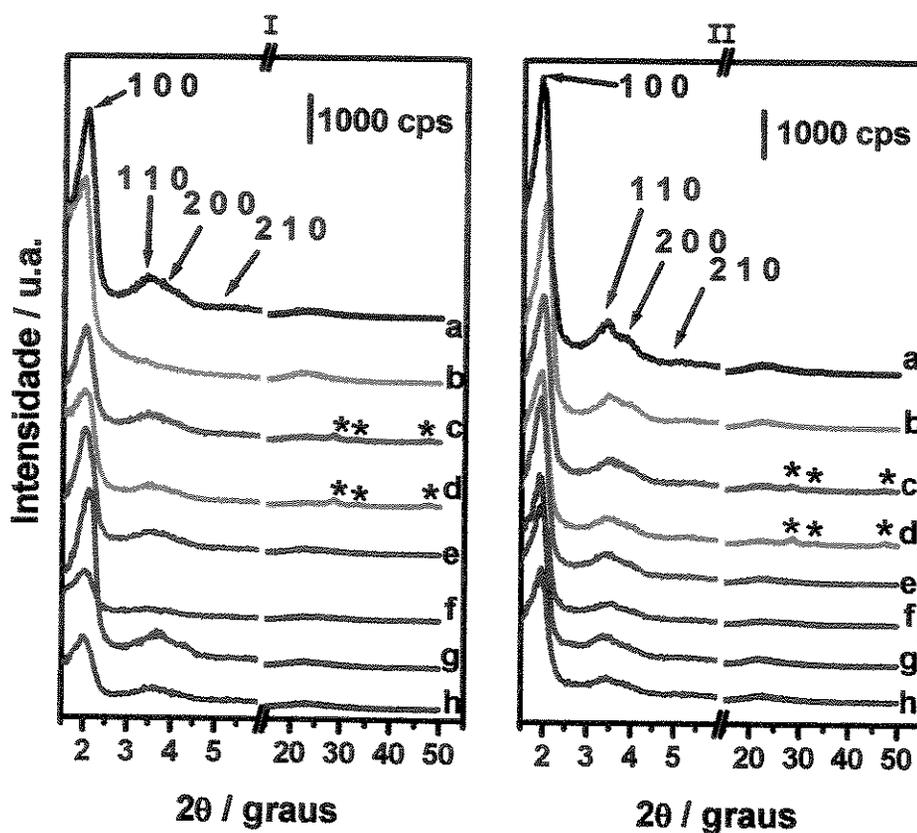


Figura 35: Difratogramas de raios-X das amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41: amostras (a) calcinadas, (b) acidificadas, impregnadas com (c) 5 % de cério, (d) 10 % de cério, (e) 5 % de lantânio, (f) 10 % de lantânio, (g) 5 % de zircônio, (h) 10 % de zircônio.

Após o processo de acidificação e impregnação com os aditivos, os materiais continuam com a organização hexagonal porque ainda se observam as difrações dos planos (110) e (200), exceto o aluminossilicato acidificado que apresenta apenas o primeiro pico, sugerindo a presença de tubos

monodimensionais desorganizados. No caso dos outros materiais, a falta de definição nos sinais de difrações dos planos (110) e (200), sugerem que os materiais não apresentem uma organização hexagonal perfeita.

Com a introdução dos aditivos as difrações (110) e (200) ficam sobrepostas. No caso do suporte com 10% de lantânio (Figura 35 Ie) eles praticamente desaparecem indicando que o suporte sofreu uma maior desorganização no arranjo hexagonal com relação aos outros suportes.

Um outro indicio dessa desorganização pode ser relacionado à diminuição e alargamento da intensidade do sinal (100). A diminuição do primeiro pico também pode ser observado para o caso do suporte com 10% de zircônio.

Na Figura 35 II, observa-se a manutenção nas razões entre as intensidade dos sinais 100/110, com exceção dos suportes com 10% de zircônio e lantânio que apresentam uma menor intensidade do sinal em 100 e menor definição dos sinais em (110) e (200). No caso dos materiais impregnados com cério aparecem picos que caracterizam o CeO_2 que estão representados por (*) em 2θ igual a 28,66; 32,76 e 47,56°.

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho são mostrados na Figura 36. O comportamento dos espectros estão de acordo com o que foi discutidos na Figura 31, todas as vibrações relacionadas a estiramentos assimétricos de tetraedros externos e internos são mantidas. Os deslocamentos das bandas em 790 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos intratetraedros T-O-T são observados para as amostras impregnadas com 5 e 10% dos metais, o mesmo acontece com a deformação da ligação T-O-T (T = Si e Al) em 455 cm^{-1} a qual é deslocado para 460 e 470 cm^{-1} para as amostras de Si-MCM-41 e Al-MCM-41 impregnadas, respectivamente.

Na região de 600 e 565 cm^{-1} no caso de Al-MCM-41 e Si-MCM-41 respectivamente, observam-se as vibrações relacionadas à presença de anéis duplos, indicando alguma organização a distâncias maiores que algumas poucas

ligações. Essa vibração é observada mais claramente no caso dos suportes impregnados com 10 % de lantânio e zircônio em aluminossilicato (Al-MCM-41) e com 10% de zircônio em silicato (Si-MCM-41), o que pode estar relacionado com a diminuição da resolução das difrações dos planos (110) e (200). Isto sugere que, a maior organização a curta distância, provoca uma maior sobreposição desses planos como mostra os difratogramas da Figura 35.

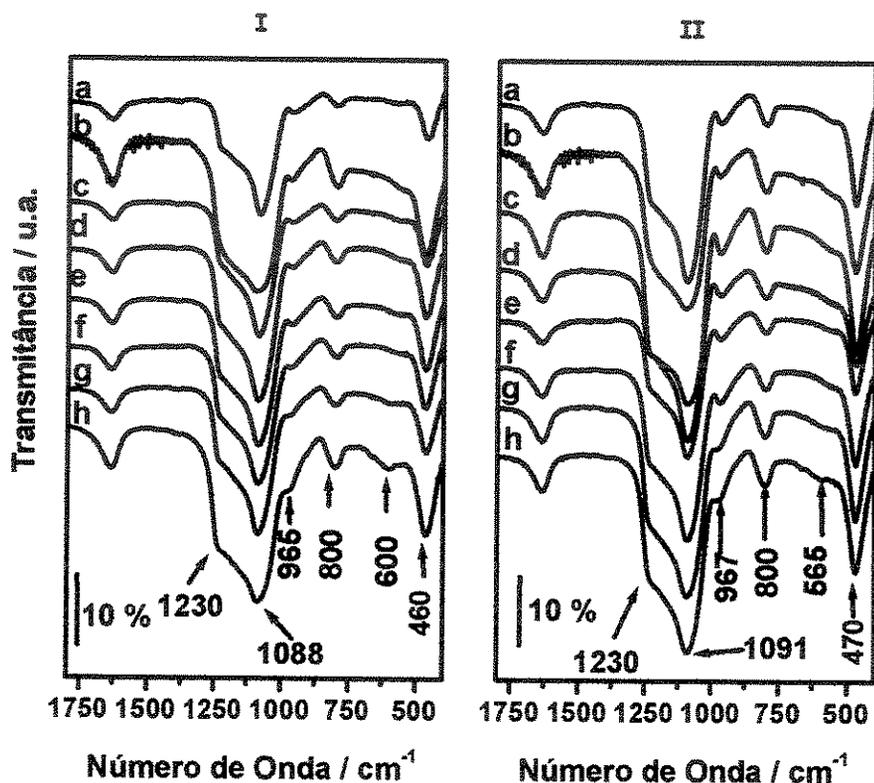


Figura 36: Espectros de infravermelho das amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41: amostras (a) calcinadas, (b) acidificadas, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério, (d) 5 % de lantânio, (e) 10 % de lantânio, (f) 5 % de zircônio, (g) 10 % de zircônio.

A 960 cm^{-1} observa-se uma banda referente à vibração Si-O-T quando $T = \text{H}$, que diminui de intensidade em ambas as séries com a presença dos aditivos, indicando que o lantânio e zircônio provavelmente substituem os íons hidrogênio dos silanóis. No caso dos suportes impregnados com cério o sinal em 960 cm^{-1} foi mantido o que pode ser justificado pelos sinais de óxido de cério observados nos

difratogramas de ambas as séries na Figura 36. Portanto, a organização a curta distância foi mantida após as impregnações dos aditivos em diferentes percentagens, mas influenciou ligeiramente na organização a longa distância.

5.1.3.3.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis

Através desta técnica podemos conhecer o tipo de interação que o metal tem com as peneiras moleculares. A Figura 37 mostra os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras com Ce (I-A e II-A) e com La e Zr (I-B e II-B) para Al-MCM-41 e Si-MCM-41 respectivamente.

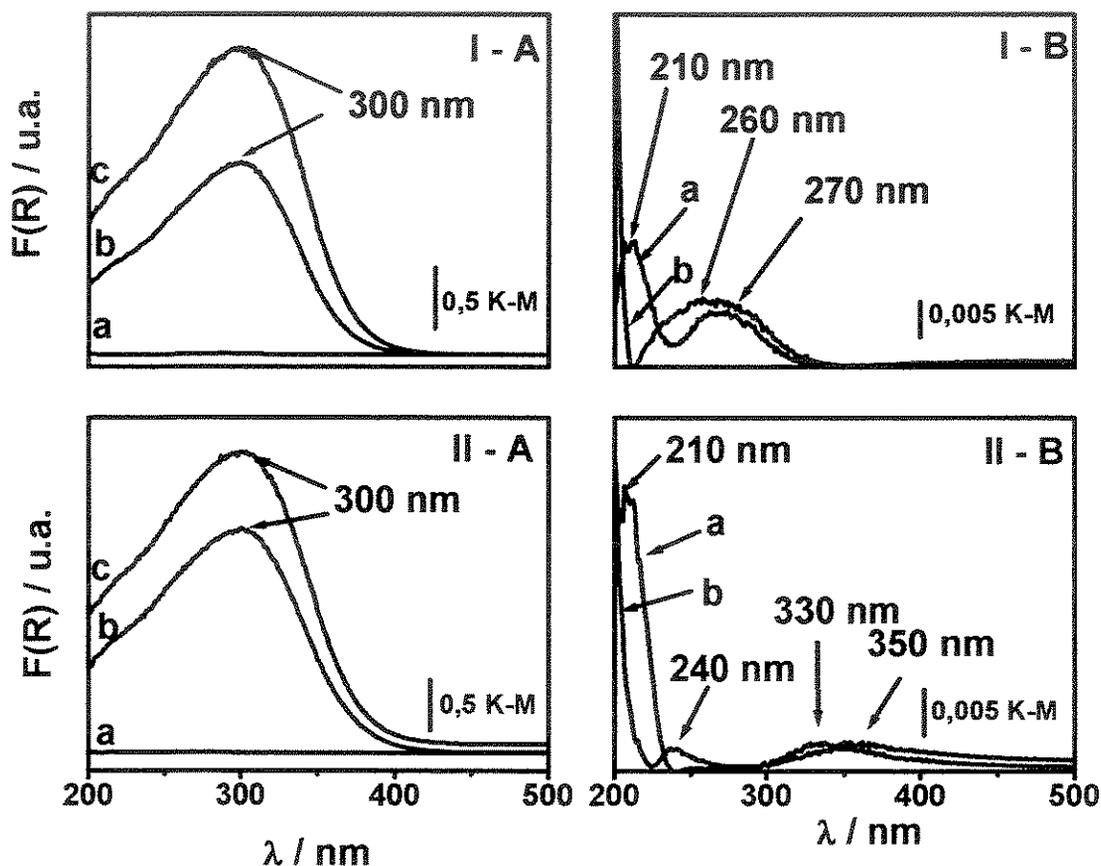


Figura 37: Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras de (I) Al-MCM-41 e (II) Si-MCM-41: (A) (a) amostras calcinadas, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério. (B) (a) 10 % de lantânio, (b) 10 % de zircônio.

Na Figura 37 (I-A(a) e II-A(a)) são apresentados os espectros de Al-MCM-41 e Si-MCM-41, respectivamente. Estes espectros estão de acordo com o encontrado na literatura para os materiais mesoporosos de silicato e aluminossilicato [109,116], isto é, as amostras não apresentam nenhum sinal. Para o caso da Figura 37 (I-A(b e c) e II-A(b e c)), que são espectros das amostras impregnadas com cério, observa-se a transição da transferência de carga do oxigênio para o cério ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) em 300nm e aumenta, coerentemente, um pouco com o aumento da percentagem de cério impregnado.

Laha e colaboradores [113] estudando Ce-MCM-41 relataram a presença de duas regiões de transferência de carga em 300 e 400 nm, e concluíram que a absorção em 300 nm representa o íon Ce^{+4} com coordenação quatro e que o cério, nesse caso, tem uma interação forte com as paredes amorfas do material mesoporoso. A banda em 400 nm representa o cério com coordenação seis, isto é, a transição eletrônica de Ce^{+4} com coordenação quatro requer maior energia que as espécies com coordenação seis [113], no caso da mistura de óxido de cério e sílica. Para nossos materiais foi observado um único máximo em 300 nm o que nos indica que o cério tem uma forte interação com a superfície dos mesoporosos Al-MCM-41 e Si-MCM-41 e está na coordenação quatro.

As bandas correspondentes ao lantânio e ao zircônio impregnados são duas ordens de grandeza menos intensas que as do cério. Os espectros para o caso do zircônio impregnado em Al-MCM-41 (Figura 37 I-B curva b) observa-se um máximo em 260 nm que corresponde a uma região de baixa energia indicando a presença do óxido de zircônio [117-119]. Quando o zircônio é impregnado em Si-MCM-41 (Figura 37 II-B curva b), aparecem duas regiões de máximo em 240 e 350 nm, o que também sugere que não existem átomos de zircônio isolados pois a transferência de carga (ligante \rightarrow metal) está em baixa energia [120].

Os espectros do lantânio impregnado em Al-MCM-41 e Si-MCM-41 (Figura 37 I e II-B curva a) mostram duas regiões de máximo, a primeira em 210 nm, que pode corresponder a espécies com coordenação quatro, e a segunda região em 270 e 330 nm para o Al-MCM-41 e Si-MCM-41, respectivamente, que sugerem a presença de lantânio, provavelmente como La_2O_3 .

5.1.3.4.- Ressonância magnética nuclear (RMN)

5.1.3.4.1.- Núcleo ^{29}Si

As Figuras 38 e 39, apresentam os espectros de RMN de sólido para o núcleo de ^{29}Si das amostras calcinadas de (a) Al-MCM-41 e Si-MCM-41, respectivamente, e impregnadas com (b) 5% de cério, (c) 5% de lantânio e (d) 5% de zircônio. Pode-se observar a presença de três deslocamentos químicos que indicam uma coordenação tetraédrica com variação dos átomos vizinhos.

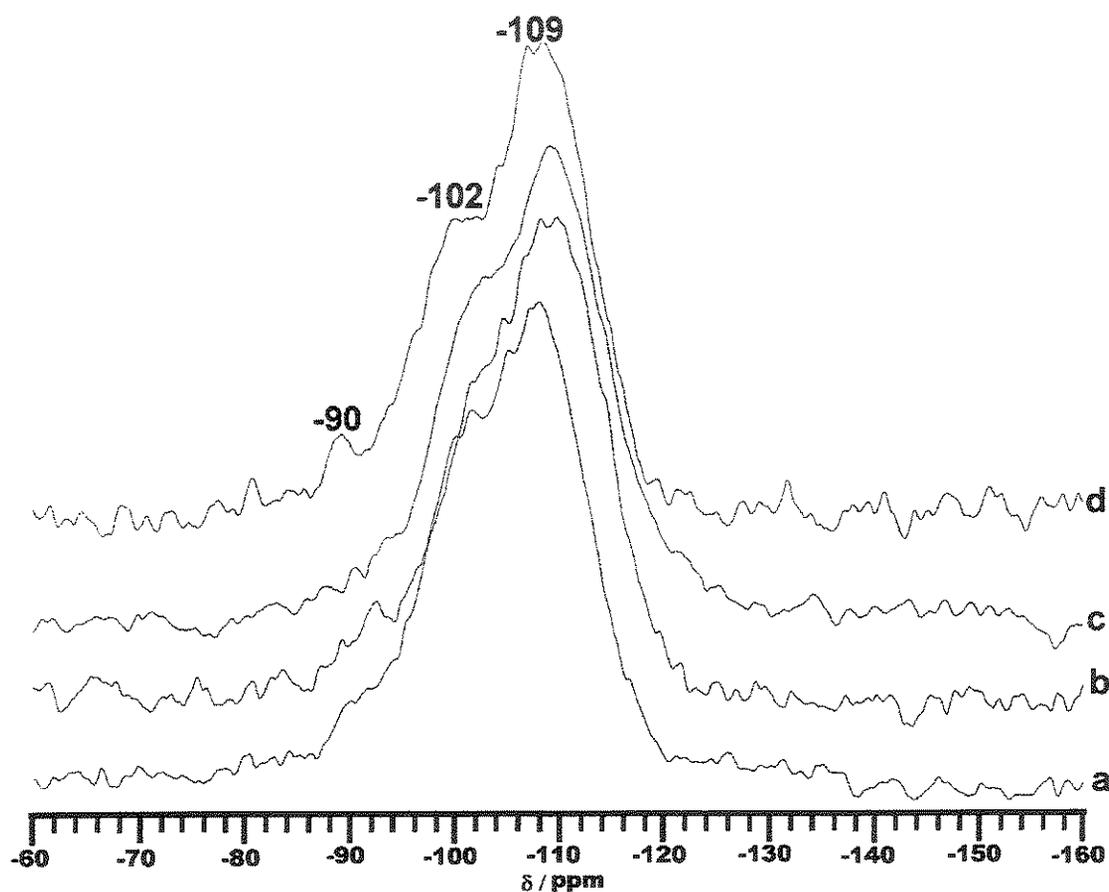


Figura 38: Espectro de RMN de ^{29}Si de (a) Al-MCM-41, Al-MCM-41 impregnado com (b) 5% de cério, (c) 5% de lantânio, (d) 5% de zircônio.

Um sinal em -90 ppm que representa o silício interagindo através dos átomos de oxigênio com dois átomos de silício e com dois átomos de alumínio ou grupos OH (Q^2) em Al-MCM-41 ou Si-MCM-41, respectivamente.

O segundo sinal em -102 e -101 ppm, refere-se ao silício ligado a três grupos (OSi) e um grupo (OAl) ou (OH) na segunda esfera de coordenação (Q^3). No caso da amostra de Si-MCM-41 com 5% de lantânio o espectro indica que há maior quantidade de grupos Si(3OSi,OH) quando comparados com os outros espectros, pois o deslocamento químico é mais definido e mais intenso.

O terceiro sinal em -109 e -110 ppm indica que o silício está tetraedricamente coordenado com outros quatro átomos de silício via oxigênio (Q^4). As amostras impregnadas com 10% de cério, lantânio e zircônio apresentaram as mesmas características.

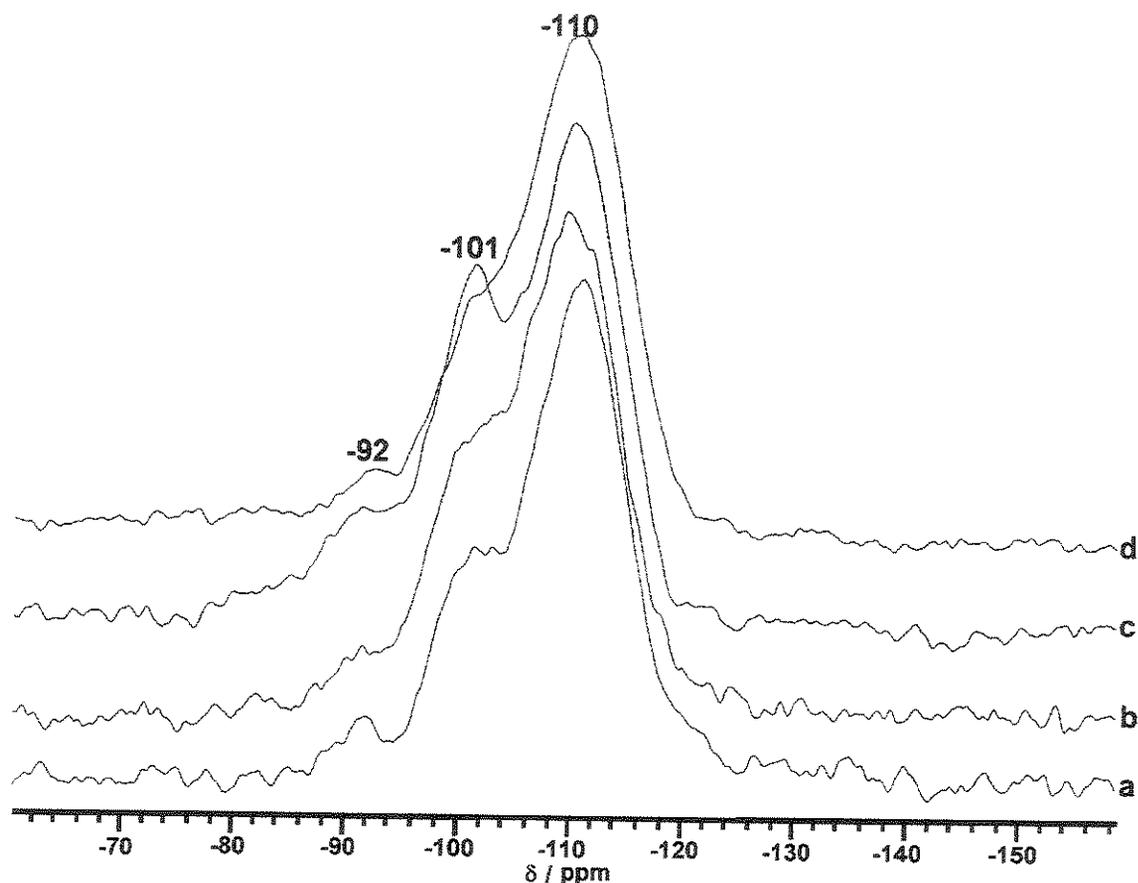


Figura 39: Espectro de RMN de ^{29}Si de (a) Si-MCM-41, Si-MCM-41 impregnado com (b) 5% de cério, (c) 5% de lantânio, (d) 5% de zircônio.

5.1.3.4.2.- Núcleo ^{27}Al

A Figura 40 apresenta os espectros de RMN de sólido para o núcleo de ^{27}Al das amostras calcinadas de (A) Al-MCM-41, impregnada com (B) 5% de cério, (C) 5% de lantânio e (D) 5% de zircônio. O sinal em 52 ppm corresponde ao alumínio tetraédrico e aquele em 0 ppm é atribuído ao alumínio em coordenação octaédrica.

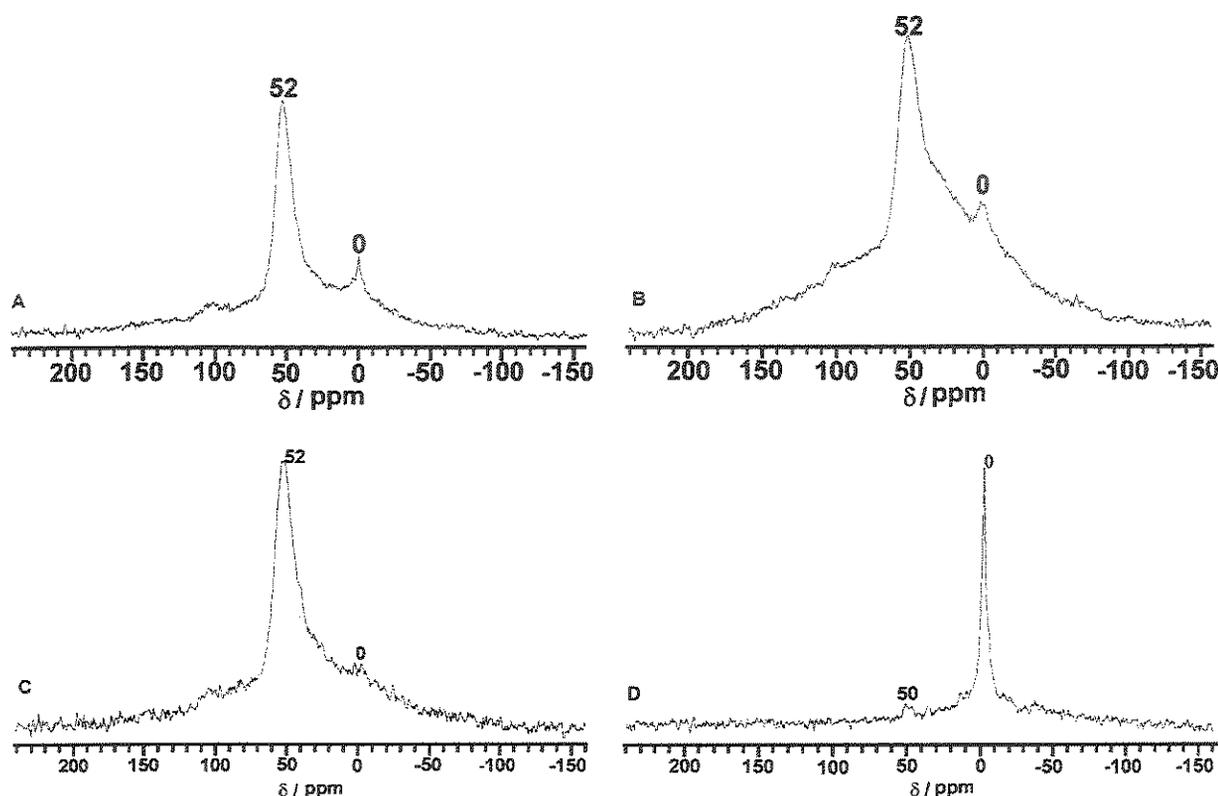


Figura 40: Espectro de RMN de ^{27}Al do (A) Al-MCM-41, Al-MCM-41 impregnado com (B) 5% de cério, (C) 5% de lantânio, (D) 5% de zircônio.

A coordenação seis do alumínio na rede pode ocorrer quando duas moléculas de água interagem com os átomos tetraédricos da rede. Por outro lado, o alumínio octaédrico pode ser causado pela dealuminação do material que pode ocorrer durante a calcinação devido a presença de vapor d'água durante a combustão de orgânicos na presença de oxigênio. A diminuição clara do sinal em 52 ppm na Figura 40(D) sugere que quase todo o alumínio tetraédrico é retirado

da estrutura, enquanto que o sinal em 0 ppm fica mais intenso e fino. Uma outra possibilidade para explicar o aparecimento do sinal em 0 ppm é se o alumínio se coordena octaedricamente com mais duas moléculas de água ou com mais dois íons sulfato (SO_4^{2-}), provenientes da fonte de zircônio. Entretanto, de acordo com os resultados de difração de raios-X a estrutura é mantida, sugerindo que a quantidade de alumínio removida da rede não é significativa para provocar a destruição do arranjo hexagonal dos tubos monodimensionais. Isto pode ser justificado pelo fato que o Al-MCM-41 tem 30 átomos de silício para cada átomo de alumínio.

5.1.4.- Silicoaluminofosfato mesoporoso (*meso-SAPO*)

5.1.4.1.- Difração de raios – X (DRX)

O perfil dos difratogramas para este tipo de material é semelhante ao do MCM-41, pois o *meso-SAPO* também consiste num arranjo hexagonal de tubos monodimensionais, portanto espera-se observar sinais de difração referentes aos planos (100), (110) e (200) em regiões de baixo ângulo, assim como, o halo amorfo em regiões de 2θ maiores. A Figura 41 mostra os resultados de difração de raios-X das amostras de silicoaluminofosfatos mesoporosos recém-sintetizada (Figura 41a), extraída (Figura 41b) e calcinada (Figura 41c).

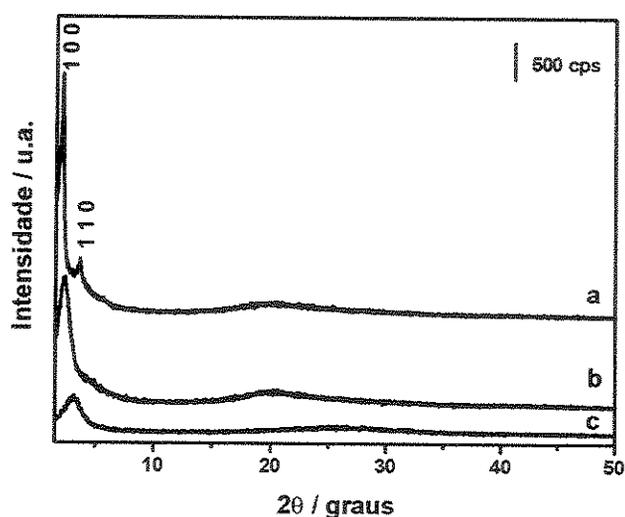


Figura 41: Difratograma de raios -X de *meso-SAPO* (a) recém-sintetizada, (b) extraída, (c) extraída e calcinada.

O difratograma da amostra recém-sintetizada (Figura 41a) apresenta dois picos em ângulos pequenos, referentes aos planos (100) e (110) cuja razão entre as posições é de $3^{1/2}$ [31], e um halo na região de 2θ entre 15 e 25° que evidencia as paredes amorfas dos tubos no arranjo hexagonal.

O difratograma após o tratamento de extração (Figura 41b) mostra um alargamento no pico referente ao plano (100) mantendo a intensidade e o halo amorfo na mesma região de 2θ que da amostra recém-sintetizada, o que indica que a estrutura sofreu uma desorganização no arranjo hexagonal dos poros que agora estão não paralelos. Pode-se observar que a intensidade do pico correspondente ao plano (100) da amostra calcinada (Figura 41c) diminuiu, sugerindo maior desorganização no arranjo hexagonal. Entretanto, não há um aumento significativo do halo correspondente as paredes amorfas que foi deslocado para a região de 2θ entre 20 e 30° .

A Figura 42 apresenta os difratogramas dos produtos de apenas oito sínteses deste material, extraídos e calcinados. Os difratogramas das amostras recém-sintetizadas (Figura 42 I) apresentam dois picos em ângulos pequenos, referentes aos planos (100) e (110) assim como na Figura 41a.

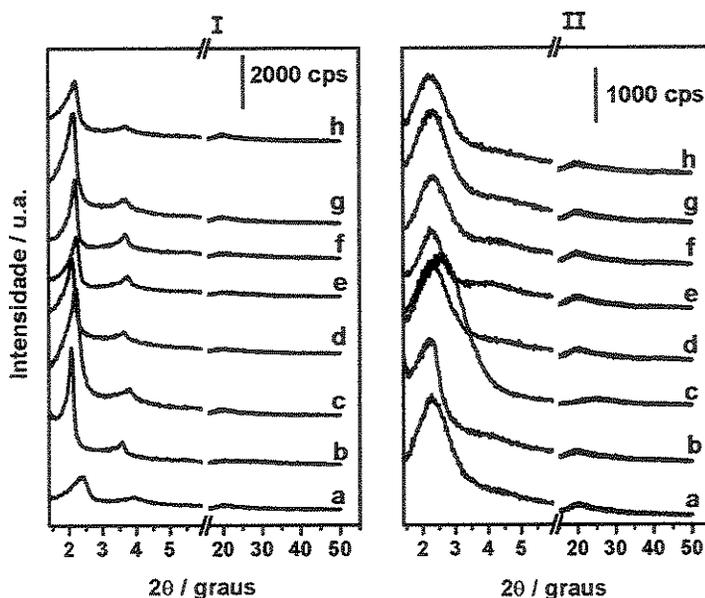


Figura 42: Difratograma de raios -X de *meso*-SAPO (I) recém-sintetizada, (II) extraída e calcinada, onde (a) – (h) são as diversas sínteses.

Os difratogramas após o tratamento de extração e calcinação (Figura 42 II) mostraram um alargamento no pico referente ao plano (100) e uma diminuição na intensidade, sugerindo maior desorganização no arranjo hexagonal dos poros, onde os mesmos encontram-se não paralelos, aumentando significativamente o halo correspondente as paredes amorfas que foi mantido na mesma região de 2θ que as amostras recém sintetizadas (Figura 42 I).

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

Na amostra recém-sintetizada (Figura 43a) pode-se observar a banda na região de $3750 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ referente a vibrações dos grupos OH da água, P-OH, Si-OH, e Al-OH que são mantidas após extração (Figura 43b) e calcinação (Figura 43c).

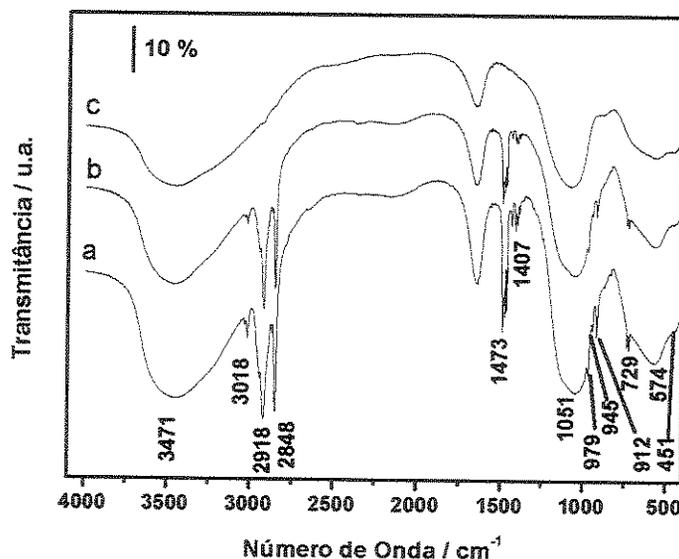


Figura 43: Espectros de infravermelho de *meso*-SAPO (a) recém-sintetizada, (b) extraída, (c) extraída e calcinada.

As vibrações atribuídas a estiramentos (ν C-H), em 3018 , 2918 e 2848 cm^{-1} , assim como as deformações (δ C-H), em aproximadamente 1470 cm^{-1} e as bandas em 979 , 945 , 912 e 729 cm^{-1} são atribuídas ao CTA⁺ retido no material. A

banda em 1407 cm^{-1} é atribuída às vibrações das ligações C-C e sofrem uma diminuição após a extração (Figura 43b) e desaparecem após a calcinação (Figura 43c), o que garante a saída do direcionador e o sucesso do procedimento de calcinação.

Na região de 1051 e 912 cm^{-1} observam-se as bandas largas relacionadas com as vibrações assimétricas típicas de T-O-T. As vibrações características de ligações T-O dos silicoaluminofosfatos aparecem na região de 574 cm^{-1} (T = P, Si e Al) [44]. Finalmente, observa-se um ombro em 451 cm^{-1} que é relacionado com as vibrações das unidades de construção primária que são tetraédricas. Estas bandas são mantidas após os tratamentos de extração (Figura 43b) e calcinação (Figura 43c).

5.1.4.3.- Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 44 apresenta as perdas de massa (TGA) e a derivada de primeira ordem (DTG) da amostra de silicoaluminofosfato mesoporoso. Por ser mesoporoso e utilizar o mesmo composto como direcionador que a amostra de Al-MCM-41, pode-se observar uma certa semelhança nas curvas de perda de massa. Portanto, a partir da DTG podem ser observados também cinco eventos. O primeiro evento ($30\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$) é associado com a dessorção de água da superfície do sólido. O segundo evento de ($140\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$) corresponde à contribuição da perda de $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ resultante da decomposição do direcionador, o cátion cetiltrimetilamônio ligado à superfície interna do *meso*-SAPO já discutida. No caso do aluminossilicato (Al-MCM-41), essa perda também é desdobrada em duas etapas (II e III) de 120 a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ como mostra a Figura 33. No *meso*-SAPO o terceiro evento ($300\text{-}427\text{ }^{\circ}\text{C}$) é atribuído à eliminação das espécies $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ geradas no segundo evento, e que ficam retidas nos sítios ácidos. Essa terceira etapa do *meso*-SAPO é correspondente ao quarto evento de perda de massa do Al-MCM-41 que, por estar associada à interação do direcionador com os sítios ácidos, observa-se que o *meso*-SAPO apresenta uma menor resistência na remoção do direcionador via reação da degradação de Hoffman.

O quarto evento (427-610°C) e o quinto evento (610-760 °C) são atribuídos às perdas de massa de água devido a condensação de grupos P-OH, Si-OH, e Al-OH [52]. A perda total de massa do *meso*-SAPO é de 66,4 %, muito maior que a perda de massa observada no Al-MCM-41 (38,5%). Isto pode ser justificado pela maior hidrofiliçidade do *meso*-SAPO (11,2 %) comparada ao Al-MCM-41 (3,9 %), assim como à maior porcentagem de direcionador interagindo com a superfície interna dos poros do *meso*-SAPO (51,3 %) em relação ao Al-MCM-41 (31,8 %) e, finalmente, a uma pequena diferença na produção de água de condensação gerada dos grupos P-OH, Al-OH e Si-OH do *meso*-SAPO (3,9 %) comparada aos 2,5 % geradas pelos grupos Al-OH e Si-OH do Al-MCM-41. Os resultados das perdas de massa e as respectivas percentagens das análises térmicas apresentadas nas Figuras 25, 32, 33 e 44 são listadas no Anexo 3.

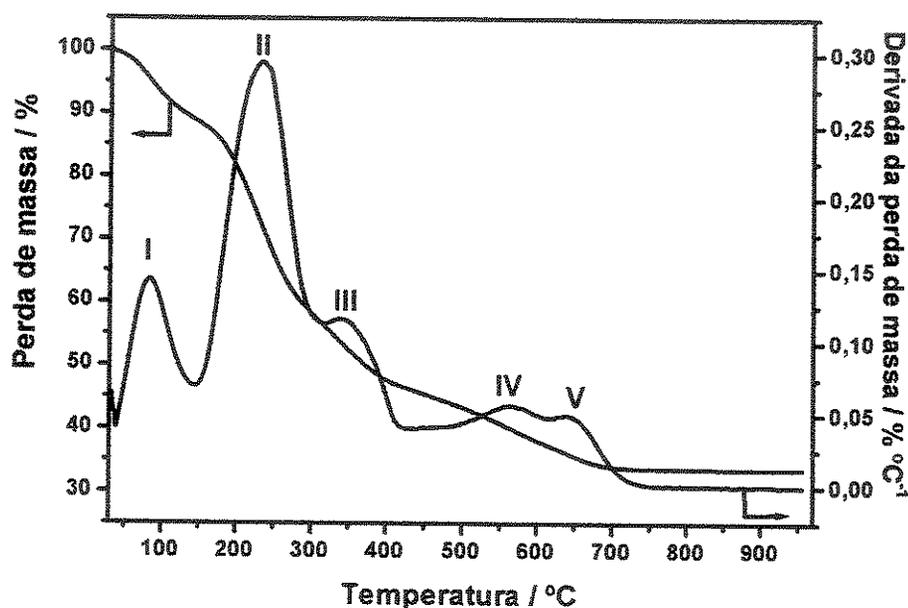


Figura 44: Curvas de perda de massa e sua respectiva derivada em função da temperatura do *meso*-SAPO, em atmosfera de argônio.

5.1.4.4.- Ressonância magnética nuclear (RMN)

A Figura 45 mostra o espectro de RMN de sólido do ^{29}Si onde observa-se um sinal em aproximadamente -85 ppm que é atribuído ao silício tetraédrico em Si(4OAl) [121], o qual era esperado, porque a quantidade de silício no sólido é

pequena. Por outro lado, o espectro de RMN de sólido do ^{27}Al , na Figura 46, apresenta sítios de alumínio em coordenação tetraédrica em 41,0 ppm, e alumínio em coordenação octaédrica (-5 ppm) e pentacoordenado (ombro a 25 ppm) devido a água de hidratação [42].

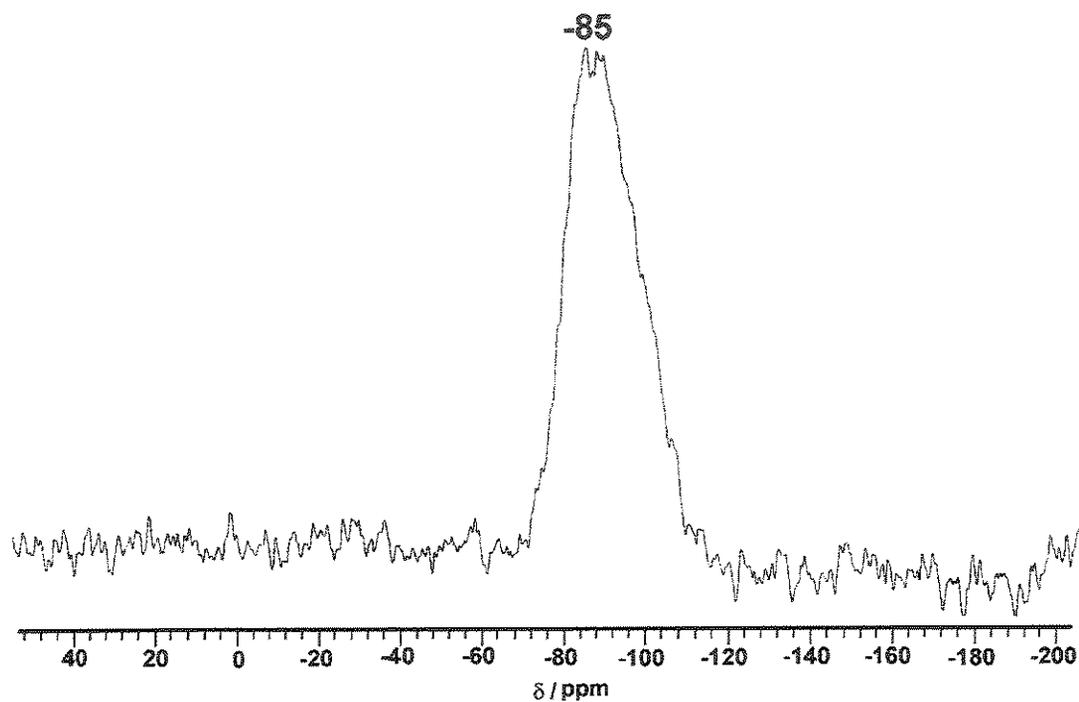


Figura 45: Espectro de RMN de ^{29}Si do meso-SAPO.

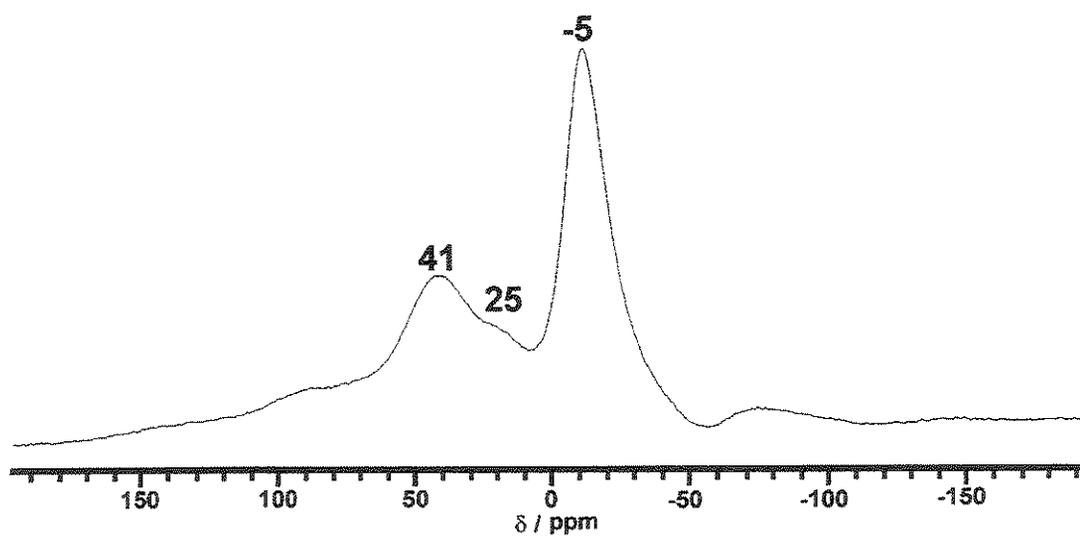


Figura 46: Espectro de RMN de ^{27}Al do meso-SAPO.

O espectro de RMN de sólido do ^{31}P (Figura 47), mostra um sinal largo com máximo em -20 ppm que pode ser atribuído tanto a H_3PO_4^- ou H_2PO_4^- ligados ao alumínio, como a grupos $-\text{OP}(\text{OAl})_3$ e $\text{P}(\text{4OAl})$ [122].

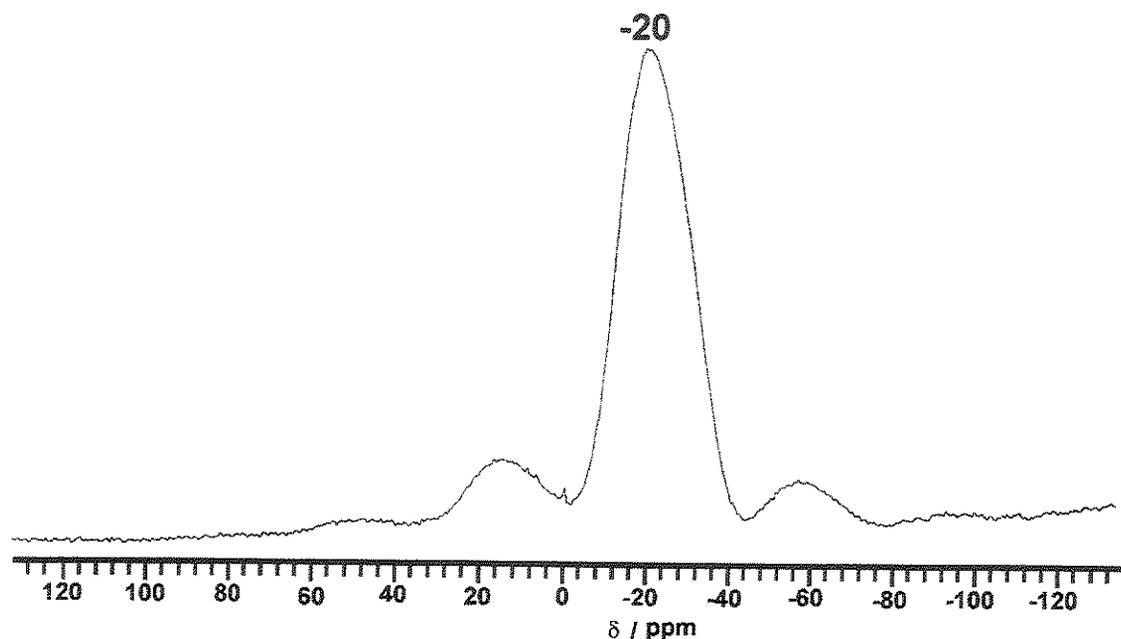


Figura 47: Espectro de RMN de ^{31}P do *meso*-SAPO.

5.1.4.5.- Adsorção de nitrogênio

A Figura 48 mostra as isotermas de adsorção/dessorção da amostra de *meso*-SAPO. A isoterma é uma mistura dos Tipos I e IV segundo o apresentado por Oliveira e Pastore [103], com os processos de adsorção/dessorção reversíveis. A baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) é observada a adsorção de N_2 na monocamada, as isotermas apresentam uma inflexão em $P/P_0 = 0,1 - 0,3$; que é característica de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, no entanto possui uma capacidade de adsorção muito baixa e superfície externa pequena ($182 \text{ m}^2/\text{g}$) para materiais do tipo mesoestruturados, provavelmente devido a defeitos causados pelos tratamentos de extração e calcinação que podem provocar o bloqueio dos poros.

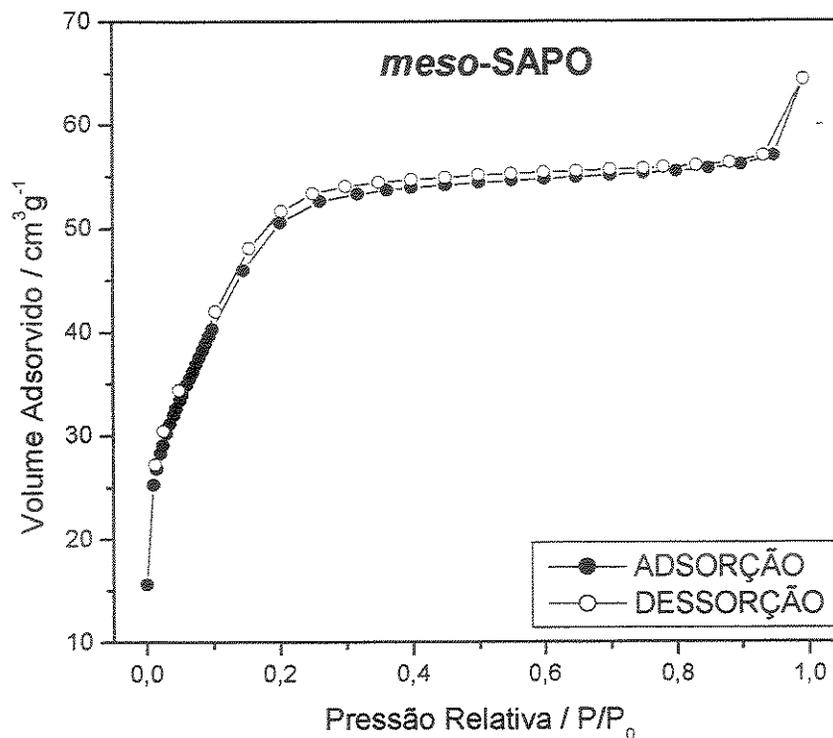


Figura 48: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em *meso-SAPO*.

A partir das isotermas foram calculados o diâmetro e o volume de poros pelo método de BJH e a área específica pelo método BET para cada material. Os resultados dos cálculos estão apresentados a seguir na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros texturais obtidos para *meso-SAPO*.

Amostra	a_0^A (nm)	BET – Área Específica (m^2/g)	Volume de Poros (cm^3/g)	$4V/A_{BET}^B$ (nm)	E^C (nm)
<i>meso-SAPO</i>	2,94	182	0,10	2,19	0,75

^A Constante de cela calculada para a amostra calcinada a partir da distância interplanar $d_{(100)}$ obtida por DRX ($a_0 = 2 d_{(100)} / 3^{1/2}$);

^B $4V/A =$ diâmetro de poro;

^C Espessura das paredes entre os poros $a_0 - (4V/A)$.

5.1.4.6.- Difração de Raios-X de *meso*-SAPO impregnado com aditivos

Na Figura 49 são apresentadas os difratogramas da mistura das amostras calcinadas (Figura 49a) e as respectivas amostras impregnadas com cério, lantânio e zircônio. Os difratogramas da Figura 49, sugerem uma completa desorganização a longa distância do *meso*-SAPO mantendo o halo amorfo de 20-30° em 2 θ .

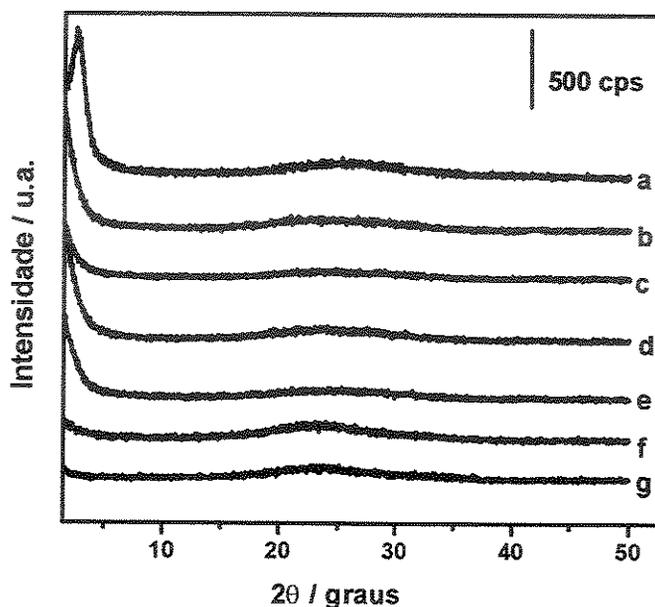


Figura 49: Difratogramas de raios-X das amostras *meso*-SAPO: (a) calcinada, impregnadas com (b) 5 % de cério, (c) 10 % de cério, (d) 5 % de lantânio, (e) 10 % de lantânio, (f) 5 % de zircônio, (g) 10 % de zircônio.

Após tratamentos químicos (extração básica) e térmicos (calcinação), o material resultante foi um silicoaluminofosfato com poros não paralelos, indicando o colapso do arranjo hexagonal. Com o procedimento de impregnação em meio ácido (pH < 4-5) o *meso*-SAPO experimentou a total desorganização dos poros a longa distância, o que foi confirmado pelos difratogramas de raios-X na Figura 49 b-g.

5.1.5.- Conclusões Parciais

As peneiras moleculares microporosas (EST-10) e mesoporosas (Al-MCM-41, Si-MCM-41 e *meso*-SAPO) foram obtidas livres de fases contaminantes.

Através da caracterização realizada nas peneiras moleculares foi possível verificar que a estrutura do *meso*-SAPO apresentou desorganização significativa nas etapas de extração e calcinação, havendo uma destruição completa da estrutura após as impregnações dos aditivos.

O titanossilicato (ETS-10) mostrou-se estável até 600 °C e apresentou a estrutura destruída após a impregnação de 10 % m/m de zircônio, portanto a estabilidade térmica desta peneira molecular é muito baixa para ser aplicada na geração de energia em turbinas a gás, pois o processo ocorre em condições adiabáticas e requer de resistência térmica acima de 800 °C.

As séries de silicato e aluminossilicato mesoporosos mostraram estabilidade e manutenção da estrutura após as impregnações com os aditivos. Foi possível observar a presença de CeO₂ no difratograma de raios-X e nos espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis, o que indica uma forte interação entre o aditivo e a peneira molecular, como indicado por Laha e colaboradores [113].

A fonte de zircônio não foi a mais adequada pois provocou uma diminuição no primeiro pico do difratograma do aluminossilicato mesoporoso (Al-MCM-41), e o espectro de RMN para o núcleo de ²⁷Al mostrou a diminuição do sinal em 52 ppm referente ao alumínio coordenado tetraedricamente enquanto o sinal em 0 ppm que representa o alumínio com coordenação octaédrica ficou intenso e fino.

Com base no que foi observado, somente as peneiras moleculares do tipo MCM-41 foram avaliadas na reação de oxidação completa do metano nas condições descritas na parte experimental.

5.2.- Os catalisadores

5.2.1.- Difração de raios – X (DRX)

A Figura 50 apresenta os difratogramas dos catalisadores após a impregnação do paládio nos suportes preparados com e sem aditivos (cério, lantânio e zircônio) podendo-se notar que o arranjo hexagonal foi conservado.

Na Figura 50A as intensidades dos picos diminuem nos catalisadores com aditivos e convertidos à forma ácida quando comparados com o catalisador sem tratamento prévio. Apesar disto, a razão das intensidades das difrações $I(110)/I(100)$ nos catalisadores com aditivos são mantidas, o que sugere que a organização hexagonal está intacta, enquanto que para o catalisador acidificado esses sinais não aparecem indicando algum tipo de dessorganição da estrutura. Já na Figura 50B, tanto as intensidades como as razões das intensidades dos planos 110/100 são mantidas para todas as amostras estudadas.

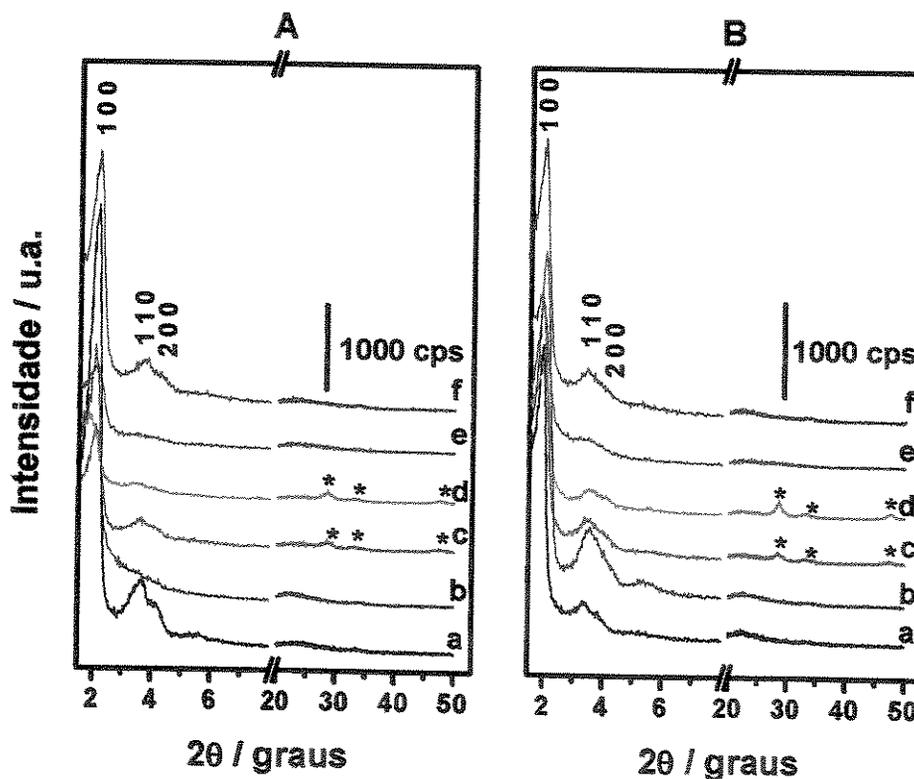


Figura 50: Difratogramas dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41 em (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. * = CeO₂.

Nos casos dos materiais impregnados com cério aparecem picos que caracterizam o CeO_2 , que estão representados por (*) em 2θ igual a $28,66^\circ$; $32,78^\circ$ e $47,56^\circ$ [123, 124], referentes aos planos (111), (200) e (220) do CeO_2 , respectivamente, como mostra a Figura 51.

Na Figura 51 foi possível verificar também a presença do paládio na forma tetragonal de óxido de paládio (PdO) pela presença do pico em 2θ igual a $33,80^\circ$ referente ao plano (101) do PdO [97, 125, 126]. O pico referente ao PdO é bastante pequeno e largo, sugerindo a presença de pequenas partículas de PdO .

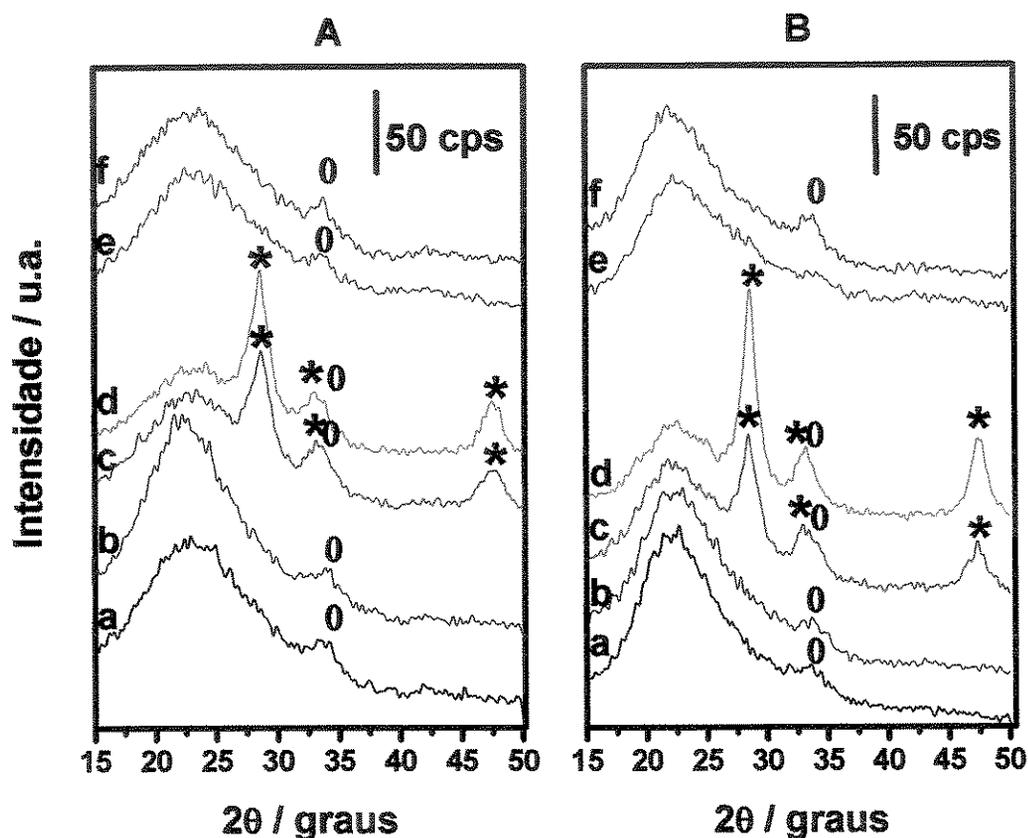


Figura 51: Difratogramas ampliados dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41 em (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41. * = CeO_2 e o = PdO .

A Figura 52 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de Pd/Al-MCM-41 e Pd/Si-MCM-41 aquecidas até 1100°C sob atmosfera oxidante. Na

Figura 52A observa-se que o arranjo hexagonal não se modifica com o aquecimento da amostra até a temperatura de 800 °C, a 900 °C observa-se um deslocamento do sinal (100) para 2θ maiores e um alargamento, assim como a diminuição na resolução dos sinais referentes aos planos (110) e (200), o que indica alguma desorganização do arranjo hexagonal. Na temperatura de 1000 °C o alargamento do sinal em (100) aumenta e mostra o desaparecimento dos sinais (110) e (200), e o difratograma a 1100 °C confirma o colapso da estrutura.

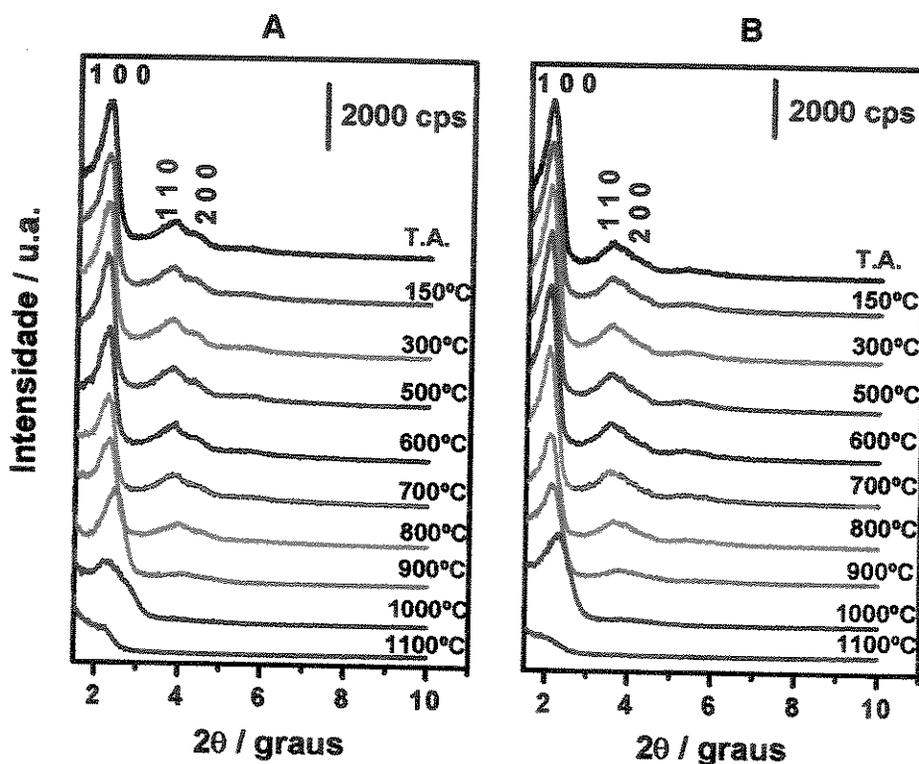


Figura 52: Difratogramas de raios-X das amostras de Pd/Al-MCM-41 e Pd/Si-MCM-41 em diversas temperaturas.

Para a amostra Pd/Si-MCM-41 (Figura 52B) o comportamento é bastante semelhante, observa-se o deslocamento do sinal (100) para 2θ maiores a 1000 °C e em 1100°C ocorre o colapso da estrutura.

Portanto, os catalisadores têm uma boa estabilidade térmica até 900 °C. Também é possível observar que os difratogramas indicam uma maior

estabilidade para o Pd/Si-MCM-41 comparado ao Pd/Al-MCM-41, pois o primeiro manteve a intensidade do primeiro pico até 1000 °C.

Os resultados apresentados na Figura 52 são muito importantes, pois a reação de combustão do metano é muito exotérmica e uma das características necessárias dos suportes é apresentar elevada estabilidade térmica. Para a combustão catalítica do metano com a finalidade de gerar energia e para redução de poluentes nos gases de exaustão a resistência do material até 900 °C pode ser considerada adequada.

5.2.2.- Composição Química

Os resultados da análise elementar dos diversos catalisadores são mostrados na Tabela 10 e complementados no Anexo 4. A série Al-MCM-41 apresenta uma razão molar Si/Al menor que 30, que é o valor no gel de síntese do Al-MCM-41, sugerindo que parte do silício não condensou nas paredes dos tubos mesoporosos deste material. Para o Pd/H-Al-MCM-41 observa-se que essa razão molar é maior que 30, o que indica que durante o processo de acidificação possa ter ocorrido desaluminização.

As razões molares Na/Al são muito menores que um, o que indica a possibilidade de troca iônica desses sítios, por pequenas quantidades dos aditivos, pois se tem pequenas diminuições desses valores, quando é comparado ao valor obtido no catalisador sem aditivo. Mesmo no catalisador sem aditivo obtém-se uma razão molar Na/Al bastante baixa, indicando que as outras cargas negativas geradas pelos sítios tetraédricos de alumínio da rede são compensadas por prótons gerados pela decomposição do CTA⁺. No catalisador Pd/H-Al-MCM-41 a razão molar Na/Al, Na/Si e Na/Pd são nulas, isto significa que a troca iônica foi eficiente, ou seja, os íons sódio (Na⁺) foram substituídos por prótons gerados pela decomposição dos íons amônio (NH₄⁺) após a respectiva calcinação.

Para a série de catalisadores com Al-MCM-41 como suporte, as razões molares Na/Si são em média o dobro dos valores apresentados pelos catalisadores onde o Si-MCM-41 é o suporte. Este resultado já era esperado, pois os suportes a base de Si-MCM-41 apresentam uma rede neutra e não precisam

de cátions Na^+ compensando a carga negativa da rede, como é o caso da série com Al-MCM-41 como suporte, exceto nos grupos silanoxi, SiO^- .

Tabela 10: Resultados da composição química dos catalisadores.

Amostras	Razão Molar						
	Si/Al	Na/Al	Na/Si	Pd/Si	Na/Pd	% Pd	% M*
Pd/Al-MCM-41	24,44	0,38	0,016	0,009	1,79	1,43	—
Pd/H-Al-MCM-41	31,31	0,00	0,000	0,005	0,00	0,92	—
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	25,55	0,31	0,012	0,007	1,72	1,13	4,41
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	25,36	0,30	0,012	0,006	1,85	1,02	8,78
Pd/5%La/Al-MCM-41	26,02	0,29	0,011	0,007	1,61	1,11	4,07
Pd/5%Zr/Al-MCM-41	24,98	0,28	0,012	0,005	2,44	0,76	4,55
			Na/Si	Pd/Si	Na/Pd	% Pd	% M
Pd/Si-MCM-41			0,007	0,008	0,95	1,36	—
Pd/H-Si-MCM-41			0,000	0,006	0,00	0,98	—
Pd/5%Ce/Si-MCM-41			0,005	0,007	0,83	1,11	4,59
Pd/10%Ce/Si-MCM-41			0,005	0,006	0,80	1,04	8,70
Pd/5%La/Si-MCM-41			0,005	0,007	0,73	1,18	4,69
Pd/5%Zr/Si-MCM-41			0,005	0,005	1,02	0,87	4,21

* % M: Percentagem em massa dos metais cério, lantânio ou zircônio.

As razões molares de Pd/Si apresentam valores iguais para os catalisadores correspondentes de ambas as séries. As porcentagens do Pd presentes nos catalisadores são ao redor de 1 %, que correspondem aos valores nominais.

Também foi observada a presença de 0,06 % em massa de enxofre nos catalisadores contendo zircônio como aditivo. Portanto a razão molar Zr/Al é de 0,84 e S/Al é 0,03, isto significa que a quantidade de enxofre retida no suporte após a calcinação é muito pequena para provocar uma coordenação octaédrica

em quase todo o alumínio em forma de SO_4^{2-} coordenado. Desta forma, a maioria do alumínio octaédrico presente no catalisador Pd/5%Zr/Al-MCM-41 está coordenado com mais duas moléculas de água, transferindo o sinal de ^{27}Al RMN de 52 ppm para zero. As percentagens em massa dos metais denominados aqui de aditivos estão próximos das quantidades adicionadas, 5 e 10% de cério e 5% de lantânio e zircônio.

5.2.3.- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-Vis

Esta técnica dá informações sobre a natureza das espécies de paládio suportado nas peneiras moleculares e indicações sobre a dispersão e o tamanho das partículas. Os espectros apresentados na Figura 53 mostram um perfil semelhante em ambas as séries, lembrando que a linha base para cada catalisador foi seu respectivo suporte com ou sem aditivos, para que possa ser analisado somente a fase do paládio.

Os catalisadores de Pd/MCM-41, Pd/H-MCM-41, Pd/5%La/MCM-41 e Pd/5%Zr/MCM-41, exibem máximos em 280 e 348 nm na série de aluminossilicato mesoporoso (Figura 53A) e em torno de 307 nm na série de silicatos mesoporosos (Figura 53B), referentes à transferência de carga ligante-metal nas espécies de paládio superficiais que estão na forma de $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ em partículas menores. O ombro em 440 nm pode ser relacionado às interações existentes de Pd-Pd presentes nas pequenas partículas tetragonais de PdO. Estes resultados estão de acordo com o apresentado nos difratogramas dos catalisadores na Figura 51.

Em ambas as séries, os catalisadores que têm o cério como aditivo, apresentam uma única banda com máximo em 440 nm, característica de espécies de PdO altamente dispersas, o que sugere uma estreita faixa de distribuição de tamanhos de partículas [127, 128].

Os espectros dos catalisadores suportados com aditivos de lantânio, zircônio e sem os aditivos sugerem uma maior abundância das espécies de paládio na forma de $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

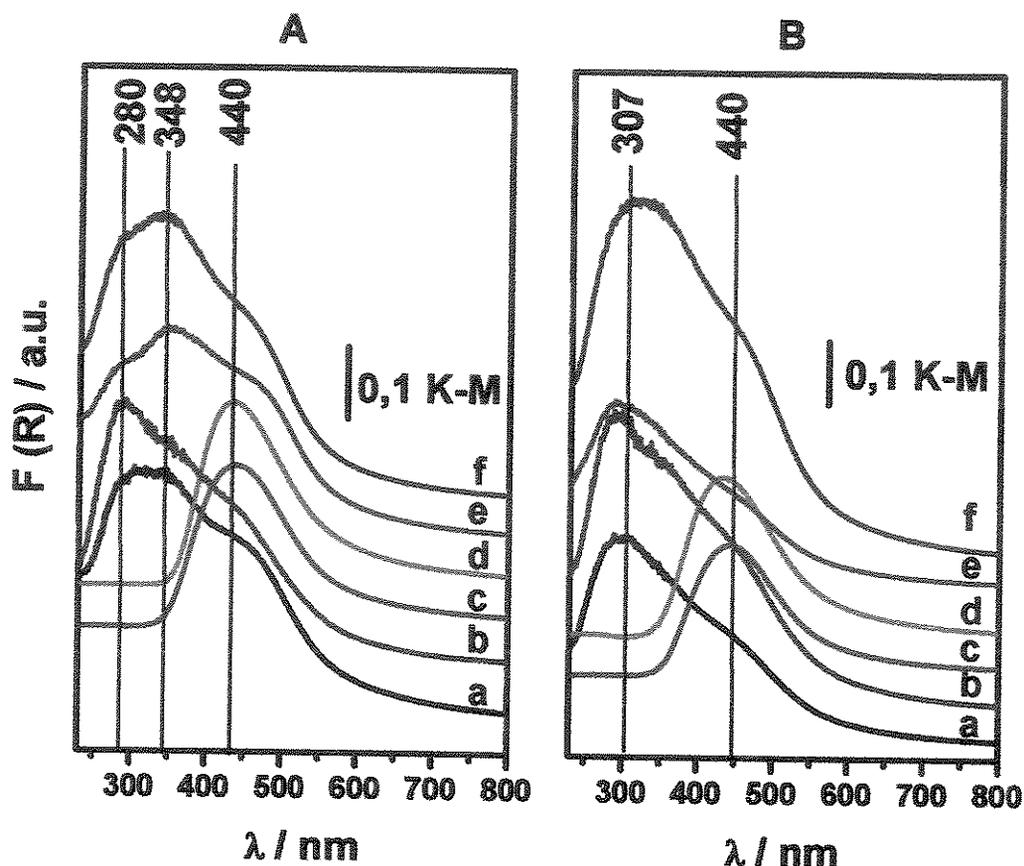


Figura 53: Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras de (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41.

5.2.4.- Isotermas de Adsorção de N₂

A Figura 54 mostra as isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores suportados em duas séries (Al-MCM-41 e Si-MCM-41). As isotermas foram deslocadas de sua posição original no eixo y em 400 m²g⁻¹ para Pd/MCM-41; 300 m²g⁻¹ para Pd/5%Ce/MCM-41; 220 m²g⁻¹ para Pd/10%Ce/MCM-41; 120 m²g⁻¹ para Pd/5%La/MCM-41 e 20 m²g⁻¹ para Pd/5%Zr/MCM-41.

As isotermas são do Tipo IV características de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC [116, 129]. Elas apresentam em geral perfis semelhantes aos discutidos na Figura 34. No caso do catalisador Pd/5%La/Si-MCM-41, Figura 54B(d), a inflexão em $P/P_0 = 0,3 - 0,5$ não fica clara, além disso,

a mesma foi deslocada para $P/P_0 = 0,5 - 0,8$. Uma segunda inflexão acontece a $P/P_0 \geq 0,9$ o que corresponde à região de condensação capilar de N_2 nas paredes dos mesoporos secundários de agregação.

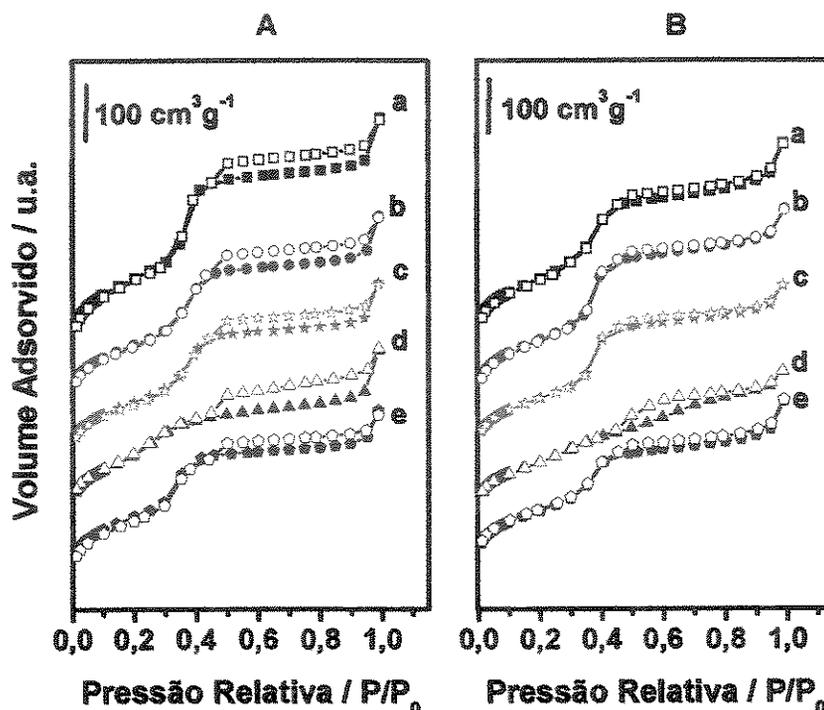


Figura 54: Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/5%Ce/MCM-41, (c) Pd/10%Ce/MCM-41, (d) Pd/5%La/MCM-41, (e) Pd/5%Zr/MCM-41. Os símbolos cheios significam adsorção e os símbolos vazios significam dessorção.

Todas as curvas de dessorção apresentaram histereses, sendo maiores para os catalisadores da série Al-MCM-41, quando comparados aos catalisadores da série Si-MCM-41.

Histereses são comuns em materiais mesoporosos e podem ser atribuídas às formas dos poros que podem ser alongadas ou em forma de garrafa [116]. Sendo assim, podemos considerar que os catalisadores da série Si-MCM-41 apresentam canais monodimensionais com distribuição de tamanho de poros mais uniforme que os catalisadores suportados na série de Al-MCM-41. Isto pode ser

confirmado na Figura 55, onde são mostrados os gráficos de distribuição de poros BJH dos catalisadores.

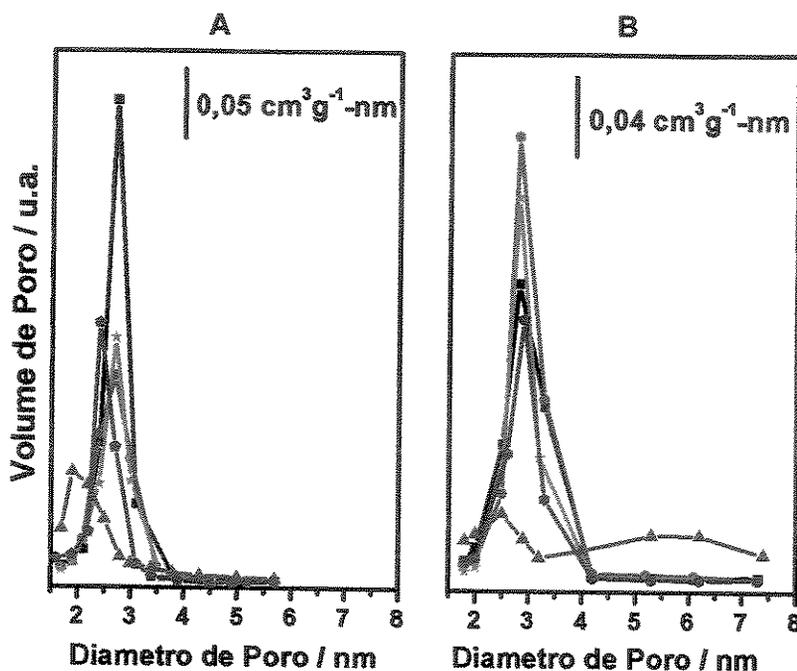


Figura 55: Distribuição de poros dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (■) Pd/MCM-41, (●) Pd/5%Ce/MCM-41, (★) Pd/10%Ce/MCM-41, (▲) Pd/5%La/MCM-41, (◆) Pd/5%Zr/MCM-41.

É importante observar que a distribuição de poros dos catalisadores com aditivo lantânio teve sua uniformidade prejudicada após a impregnação do paládio, principalmente no caso de Pd/5%La/Si-MCM-41. Isto pode ser explicado provavelmente pela formação de um complexo de lantânio com acetilacetona ($\text{La}[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [130] proveniente de uma possível reação entre o solvente (acetona) e o íon acetato CH_3COO^- da fonte de paládio [131]. A formação deste complexo e sua respectiva decomposição através da calcinação pode ter causado algum tipo de colapso estrutural, obstruindo certos canais monodimensionais, dificultando a adsorção de N_2 . Como pode ser visto na Figura 55B(---), tem-se duas faixas de distribuição de poros sendo a segunda muito mais larga do que a primeira. A formação desse complexo provavelmente não acontece no caso de Pd/5%La/Al-MCM-41, devido a uma possível estabilização do lantânio

compensando as cargas negativas da rede que são características dos sítios do alumínio tetraédrico.

A partir das isotermas foram calculados o diâmetro, o volume de poros e a área específica de cada material que estão apresentados na Tabela 11. Dos resultados obtidos, pode-se observar que as áreas específicas são próximas em ambas as séries; na maioria das vezes, a área específica dos catalisadores suportados em Al-MCM-41 são menores do que os suportados em Si-MCM-41. Também pode ser verificado que as áreas diminuem com a impregnação dos aditivos nos suportes de Al-MCM-41 e Si-MCM-41 na ordem de cério, zircônio e lantânio, assim como com o aumento do teor de aditivo, como observado no caso do cério, onde o suporte com 5% de cério tem maior área específica que o suporte com 10% de cério.

Tabela 11: Resultados obtidos das análises de adsorção de N₂ para os catalisadores suportados nas séries de Al-MCM-41 e Si-MCM-41.

Amostra	Área Específica BET / m² g⁻¹	Volume de poros / cm³ g⁻¹	φ de poros / nm
Pd/Al-MCM-41	717	0,77	4,30
Pd/H-Al-MCM-41	—	—	—
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	563	0,61	4,35
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	521	0,57	4,35
Pd/5%La/Al-MCM-41	542	0,54	3,95
Pd/5%Zr/Al-MCM-41	579	0,55	3,82
Pd/Si-MCM-41	719	0,75	4,17
Pd/H-Si-MCM-41	—	—	—
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	602	0,64	4,24
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	522	0,55	4,22
Pd/5%La/Si-MCM-41	466	0,46	3,92
Pd/5%Zr/Si-MCM-41	514	0,54	4,18

No caso dos catalisadores Pd/5%Ce/Al-MCM-41 observa-se que a área específica diminui cerca de 21% com relação a área específica do catalisador Pd/Al-MCM-41, enquanto que no suporte silicato essa variação dos catalisadores correspondentes (Pd/5%Ce/Si-MCM-41 e Pd/Si-MCM-41, respectivamente) é de apenas 16%. Isto pode estar relacionado com o volume de poros apresentados por estes materiais que indicam uma maior obstrução dos poros dificultando a entrada das moléculas de nitrogênio ao interior dos poros.

5.2.5.- Análise Termogravimétrica

A Figura 56 apresenta as perdas de massa dos catalisadores das séries do aluminossilicato (Figura 56A) e do silicato (Figura 56B). Pode-se observar que os catalisadores da série silicato mostram menores percentagens de perda de massa referente à água de hidratação em baixas temperaturas (30-150 °C) do que os catalisadores da série aluminossilicato. Isto indica que a série do silicato apresenta maior caráter hidrofóbico, o que pode favorecer a atividade catalítica na combustão do metano.

Na Figura 56A observa-se um perfil de perda de massa muito semelhante em todos os catalisadores, diferenciando-se nas perdas em temperaturas menores que 150 °C e acima de 650 °C. As diferenças entre as perdas de massa em 30-150 °C foram relacionados com o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos catalisadores, portanto o catalisador Pd/5%La/Al-MCM-41 apresenta um menor caráter hidrofóbico que o catalisador Pd/5%Zr/Al-MCM-41. Este último catalisador apresenta ainda uma perda de massa significativa a partir de 650 °C, o que indica que além do óxido de zircônio, há hidroxilas coordenadas ao zircônio ($Zr(OH)_4$) que precisam de temperaturas altas para serem eliminadas, tendo uma perda de massa final semelhante aos catalisadores de Pd/Al-MCM-41 e Pd/5%Ce/Al-MCM-41. Estes dois últimos catalisadores mostraram uma perda de massa muito semelhante e um caráter hidrofóbico menor que o catalisador Pd/10%Ce/Al-MCM-41, o qual seria considerado o mais hidrofóbico da série se não fosse o Pd/H-Al-MCM-41 que tem a menor percentagem (2,36%) de perda de massa em baixas temperaturas (30-150 °C).

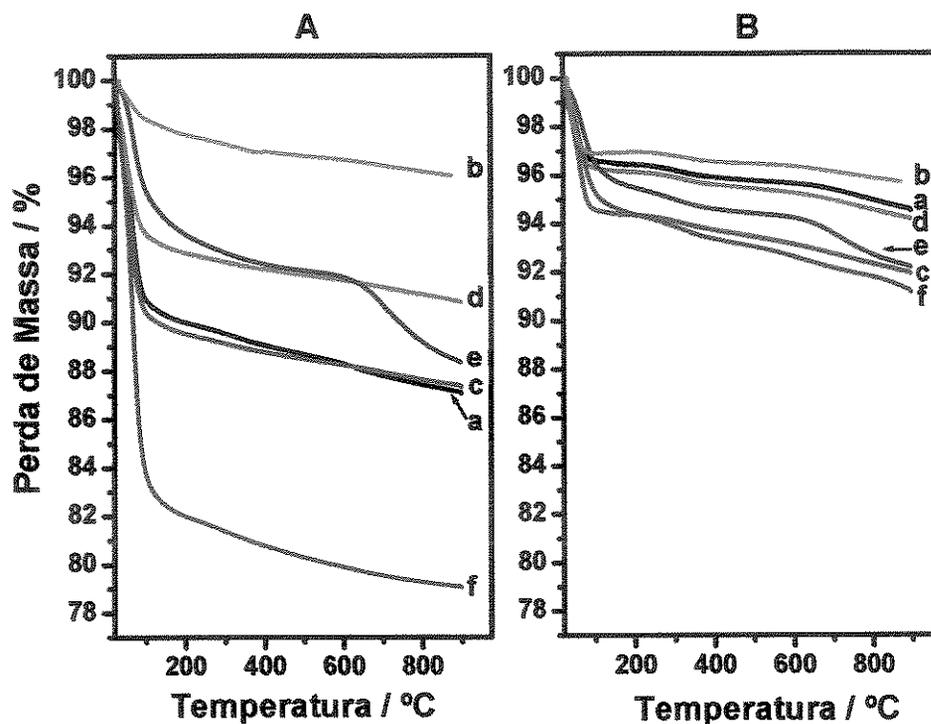


Figura 56: Curvas de perdas de massa das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41.

A Figura 56B apresenta o mesmo perfil de perda de massa visto na Figura 56A, mas com menores percentagens de perda de massa, sugerindo maior caráter hidrofóbico que a série de aluminossilicato. Nesta série o caráter hidrofóbico aumenta na seqüência: Pd/5%La/Si-MCM-41 < Pd/5%Zr/Si-MCM-41 ≤ Pd/5%Ce/Si-MCM-41 < Pd/10%Ce/Si-MCM-41 ≤ Pd/Si-MCM-41 ≤ Pd/H-Si-MCM-41. Novamente foi observada uma perda de massa significativa a partir de 650 °C no catalisador Pd/5%Zr/Al-MCM-41, comparado aos outros catalisadores. Essa perda de massa dos catalisadores com aditivo zircônio está relacionada com a manutenção de espécies de $Zr(OH)_4$ após calcinação. Estas espécies de zircônio foram geradas por hidrólise do metal em meio aquoso durante a impregnação do aditivo. Como a calcinação do suporte e do catalisador foram realizadas na temperatura de 500 °C, conseqüentemente, as hidroxilas dessas espécies, que apresentam estabilidade até temperaturas acima de 650 °C, foram mantidas.

É importante ressaltar que a percentagem de perda de massa referente ao $Zr(OH)_4$ apresentada pelo catalisador Pd/5%Zr/Si-MCM-41 foi menor do que aquela apresentada pelo catalisador Pd/5%Zr/Al-MCM-41. Isto pode estar relacionado com o maior carácter hidrofóbico que o Pd/5%Zr/Si-MCM-41 têm diante do Pd/5%Zr/Al-MCM-41. Dados complementares das perdas de massa dos catalisadores são apresentados no Anexo 5.

5.2.6.- Redução à Temperatura Programada.

A redução à temperatura programada (TPR) foi utilizada para avaliar a reatividade do PdO com o agente redutor, que neste caso foi o metano, os resultados foram obtidos monitorando-se o consumo do metano e a formação do CO_2 que acontece em diferentes temperaturas, onde cada pico pode ser relacionado à espécies de PdO diferentes. Nesse sentido as espécies que se reduzem em temperaturas menores são as mais reativas. O fato de usar o metano como agente redutor apresenta a vantagem de conseguir fazer uma relação direta entre a redutibilidade do sítio PdO e a atividade global do catalisador.

Os resultados de TPR mostrados na Figura 57 apresentam comportamentos diferentes entre os diversos catalisadores. Essas diferenças podem ter sido causadas pelas modificações químicas feitas nos suportes Al-MCM-41 e Si-MCM-41. Nos catalisadores sem modificações observa-se um sinal de redução em 322 °C para o Pd/Al-MCM-41 e de 270 °C para Pd/Si-MCM-41 seguido de um sinal largo com máximo em 417 °C e 363 °C para o Pd/Al-MCM-41 e o Pd/Si-MCM-41, respectivamente. Os catalisadores preparados com suportes acidificados, mostram o mesmo perfil com um sinal de redução na temperatura de 279 °C no Pd/H-Al-MCM-41 e cerca de 10 °C menor para o Pd/H-Si-MCM-41.

No caso dos catalisadores com cério impregnado no suporte de Si-MCM-41 observa-se um sinal intenso em 306 °C e dois sinais muito pequenos com máximos em aproximadamente 385 °C e 420 °C. Esse perfil indica que a redução do PdO nesses suportes é independente da quantidade de cério. Entretanto, para os catalisadores com cério impregnado em Al-MCM-41 são observados os mesmos sinais, embora deslocados para menores temperaturas (294, 340 e 403

°C). Os sinais pequenos observados em maiores temperaturas no caso anterior são mais evidentes para o Pd/5%Ce/Al-MCM-41. Para o Pd/10%Ce/Al-MCM-41 as três regiões de temperaturas de redução praticamente se sobrepõem e ficam sinais largos aumentando as proporções das espécies de PdO redutíveis em temperaturas de redução dos três sinais neste catalisador são 292, 337 e 414 °C, respectivamente.

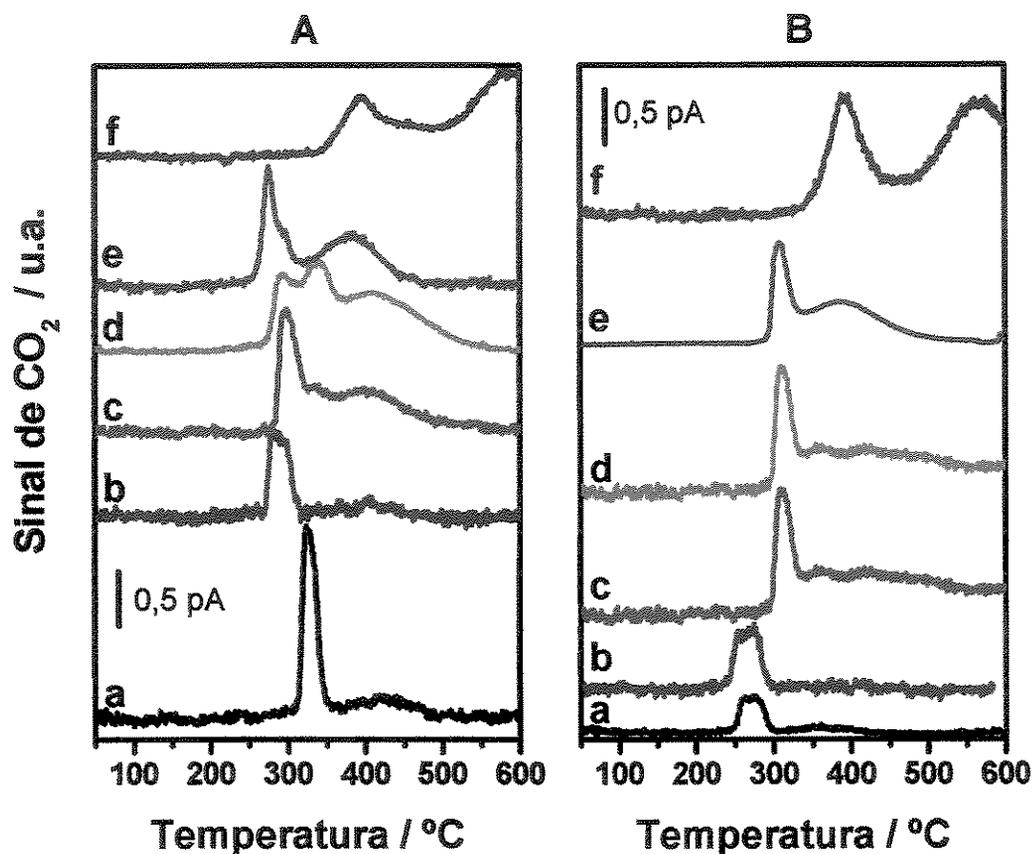


Figura 57: Medidas de redução à temperatura programada (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41. (a) Pd/MCM-41, (b) Pd/H-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/MCM-41, (d) Pd/10%Ce/MCM-41, (e) Pd/5%La/MCM-41, (f) Pd/5%Zr/MCM-41.

Os perfis para os Pd/5%La/MCM-41 são bastantes parecidos com os sinais deslocados entre si com relação a temperatura de redução. O Pd/5%La/Al-MCM-41 apresenta redutibilidade em 270 e 385 °C com a presença de um ombro em 297 °C. Enquanto que para o Pd/5%La/Si-MCM-41 as temperaturas de redução

são de 306 e 392 °C. Para os catalisadores Pd/5%Zr/MCM-41 essa temperatura é de 392 °C independente do suporte.

Para os catalisadores da série Al-MCM-41 os picos de redução são deslocados para temperaturas menores e os catalisadores com aditivo aumentam a heterogeneidade das espécies de PdO. Enquanto que, na série dos catalisadores Si-MCM-41, com exceção do Pd/H-Si-MCM-41, os aditivos deslocam a temperatura de redução do PdO, neste caso, para temperaturas maiores e gerando da mesma forma espécies heterogêneas. Este fato pode influenciar negativamente na atividade catalítica.

A análise desses resultados revela, de fato, uma relação entre a redutibilidade do PdO e atividade catalítica. As atividades do Pd/Si-MCM-41 e o Pd/H-Si-MCM-41 foram semelhantes e na série de aluminossilicatos a atividade do catalisador acidificado foi maior que a do Pd/Al-MCM-41.

Os catalisadores Pd/Ce/Si-MCM-41 indicam perfis parecidos com espécies de PdO menos ativos que os catalisadores Pd/Si-MCM-41 e Pd/H-Si-MCM-41, isto porque as temperaturas de redução são maiores que estes últimos, e sugerem que a atividade independe da percentagem de cério impregnado no suporte. No caso dos catalisadores Pd/Ce/Al-MCM-41 são observados três tipos de PdO. As proporções entre essas espécies dependem da percentagem de cério impregnado e quanto maior essa percentagem, maior será a quantidade de espécies menos ativas, justificando desta maneira o fato do catalisador Pd/5%Ce/Al-MCM-41 ser mais ativo que Pd/10%Ce/Al-MCM-41.

A existência de dois picos de redução nos catalisadores Pd/5%La/MCM-41 pode sugerir duas espécies de PdO, muito provavelmente, a primeira em temperaturas menores corresponde ao PdO suportado diretamente na superfície do respectivo MCM-41 sendo esta espécie a mais ativa na reação em questão e o outro tipo de PdO estaria interagindo com espécie de lantânio apresentando menor atividade.

Os catalisadores com aditivo zircônio apresentam as maiores temperaturas de redução, logo deveriam ser os menos ativos, entretanto, o período de estabilização das espécies PdO na combustão do metano desses catalisadores

apresentam menor tempo para atingir o equilíbrio quando comparado aos outros catalisadores das respectivas séries.

5.2.7.- Testes catalíticos

A atividade dos diferentes sistemas foi avaliada pelo acompanhamento da conversão de metano em função da temperatura de reação. Entretanto, antes da obtenção dessa curva de reação, os catalisadores foram mantidos por um período de cerca de 20 h sob fluxo dos reagentes na temperatura de 500 °C a fim de obter dados de reação no estado estacionário. De fato, o monitoramento da reação nesse período logo após a redução *in situ* revela que a reação apresenta um período transiente com conversão de metano em função do tempo (Figura 58).

Na Figura 58 podemos observar que as duas séries de catalisadores apresentam três tipos de transiente. O primeiro tipo corresponde aos catalisadores sem aditivo, acidificado e com aditivo cério.

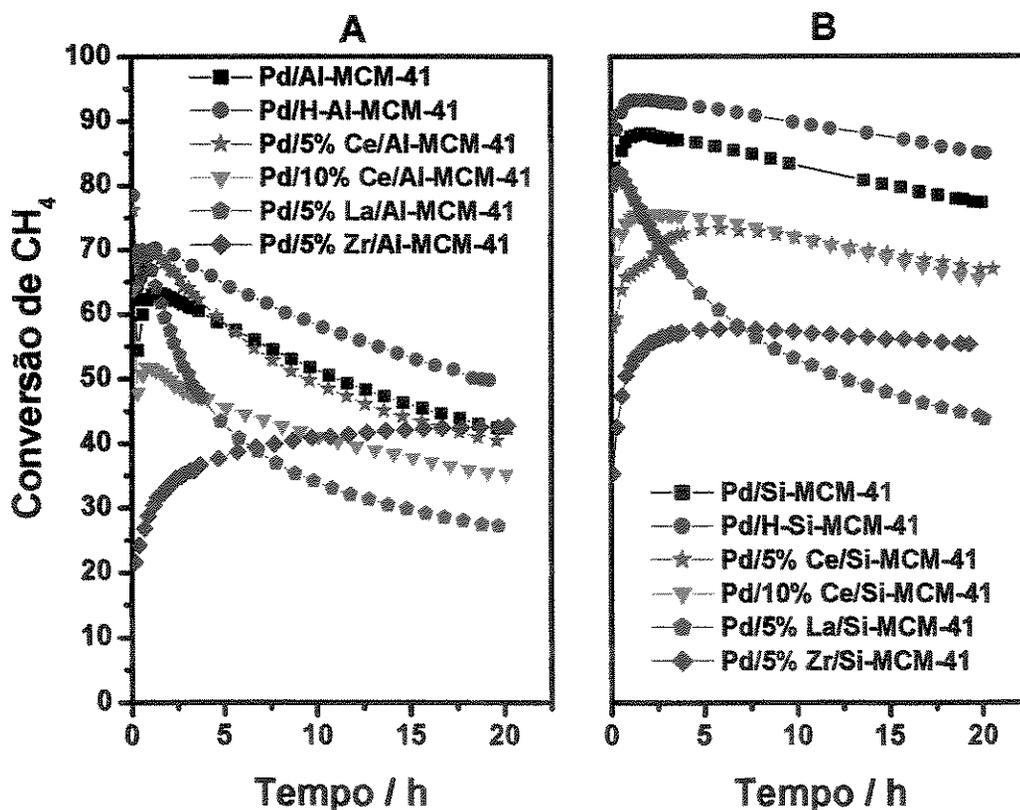


Figura 58: Conversão de metano em função do tempo das séries de catalisadores (A) Al-MCM-41, (B) Si-MCM-41.

Nesses casos os catalisadores atingem uma conversão de metano máxima num período curto de 1 h, seguida de uma queda lenta até atingir a estabilização. Essa queda nos valores de conversão foi em média 10% e 20% para as séries de Si-MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente. Uma curiosa observação é que comparando os catalisadores da mesma série que apresentam o primeiro tipo de transiente foram considerados os mais hidrofóbicos de suas respectivas séries. As atividades estão coerentes com as diferentes redutibilidades da fase PdO para uma mesma série.

O segundo tipo de período transiente é representado pelos catalisadores com zircônio. A conversão de metano aumenta em cerca de 30% com o tempo e mostra uma estabilização mais rápida ao redor de 10-12 h para Pd/5%Zr/Al-MCM-41 e de 5-10 h para o Pd/5%Zr/Si-MCM-41.

O terceiro tipo de período transiente ocorre nos catalisadores com aditivo lantânio. O comportamento desses catalisadores é o contrário do segundo tipo, diminuindo a conversão de metano bruscamente durante 10 h em aproximadamente 40 e 30 % para os catalisadores de Pd/5%La/Al-MCM-41 e Pd/5%La/Si-MCM-41, respectivamente. Após esse tempo a diminuição da conversão é mais lenta.

Deve-se ressaltar que a observação de um período transiente em catalisadores para a combustão do metano não é uma exclusividade dos sistemas estudados neste trabalho, tendo sido relatado na literatura para diferentes sistemas como, por exemplo, Pd/Al₂O₃ e Pd/SiO₂ [133, 134]. Entretanto, seu completo entendimento ainda está longe de ser alcançado. Alguns autores sugerem que as variações de conversão observadas podem ser conseqüência das modificações estruturais e morfológicas da fase de paládio. Nesse caso, as partículas de paládio metálico formadas durante a etapa de ativação do catalisador sofreriam um processo de oxidação, formando sítios de PdO, devido à presença de oxigênio na corrente de alimentação. As alterações na natureza da fase metálica, que nesse caso podem acarretar uma redispersão dos sítios, afetariam fortemente o comportamento do catalisador ao longo do tempo.

As diferenças observadas para cada amostra podem estar relacionadas à natureza de cada sistema. É interessante observar que, no caso das amostras contendo zircônio, o comportamento no transiente é bastante distinto. Esses catalisadores, conforme mostrado pelos resultados de análise química, contém enxofre residual, o qual pode estar sendo eliminado durante esse período inicial de reação. Resultados semelhantes foram obtidos por Roth e colaboradores [135] no caso do uso de precursores clorados de paládio. Esses autores constataram que os íons cloreto residuais no catalisador são gradualmente eliminados nas condições reacionais.

O desempenho catalítico dos sistemas preparados com os suportes MCM-41, H-MCM-41 e MCM-41 modificados com aditivos como cério, lantânio e zircônio foram então, comparados através da atividade global da combustão de metano. Assim, quanto maior a atividade, menor é a temperatura necessária para atingir uma determinada conversão. Os resultados apresentados na Figura 59 e Tabela 12 deixam claro que os catalisadores preparados são eficientes na reação, sendo aqueles preparados nos suportes ácidos (H-Al-MCM-41 e H-Si-MCM-41) os mais ativos em suas respectivas séries. Esses resultados podem ser comparados a alguns catalisadores encontrados na literatura, onde o paládio foi suportado em Al_2O_3 e Al_2O_3 modificado com lantânio e estanho [82], assim como em zeólitos microporosos HZSM-5 e HZSM-5 modificado com lantanídeos e zircônio [100, 102].

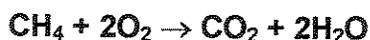
Os catalisadores com cério, apesar de serem menos ativos se comparados aos catalisadores sem aditivos, apresentaram melhor performance dentre os catalisadores com aditivos. Deve-se observar ainda que a atividade catalítica do catalisador Pd/10%Ce/Al-MCM-41 é ainda menor que a do catalisador Pd/5%Ce/Al-MCM-41, indicando que a distribuição e redutibilidade das espécies PdO variam com o aumento da quantidade do cério em Al-MCM-41. Esses resultados vêm ao encontro dos perfis de redução (Figura 57), que revelam uma presença mais significativa de possíveis sítios PdO/CeO₂ na amostra Pd/10%Ce/Al-MCM-41. No caso do suporte Si-MCM-41 a influência na atividade

catalítica independe da quantidade de cério impregnado no suporte. Mais uma vez, esse comportamento é coerente com as análises de redutibilidade.

Já no caso do lantânio, é observada uma queda na atividade, o que está de acordo com o encontrado na literatura onde foram relatos os efeitos negativos do lantânio na atividade catalítica de sistemas a base de paládio [78, 36]. Em nosso trabalho fica ainda evidente que o lantânio também afeta a porosidade do suporte após a impregnação do paládio e a calcinação do catalisador preparado.

O uso de zircônio não foi tão bem sucedido como observado nos casos dos catalisadores suportados em Zr/H-ZSM-5 [55] nem mesmo diretamente sobre ZrO_2 [28]. O tímido comportamento apresentado pelo catalisador Pd/5%Zr/Al-MCM-41 pode ser explicado pelo resultado de RMN de ^{27}Al apresentado na caracterização do suporte, onde é sugerida a saída do alumínio da rede ou a formação de alumínio octaédrico, coordenado com água que pode atuar como inibidor da reação [56].

Levando-se em conta a reação de combustão de metano,



assim como a análise da literatura que aborda os estudos cinéticos da reação, dois fatores aparecem como prováveis limitantes da reação: a remoção da água (produto de reação) e o fornecimento de oxigênio pelo sítio ativo PdO.

Assim, pode-se pensar na importância do catalisador apresentar caráter hidrofóbico para diminuir o tempo de retenção dessa água produzida durante a reação em questão. Pfefferle e colaboradores [30] através de estudos com moléculas isotopicamente marcadas sugeriram que, de fato, a atividade do catalisador é favorecida por um menor tempo de retenção de água.

Nos sistemas estudados, os suportes a base de silicato mesoporoso (Si-MCM-41) apresentaram maior conversão de metano que os catalisadores com suporte a base de aluminossilicato mesoporoso (Al-MCM-41) em qualquer temperatura. Curiosamente, esse comportamento é coincidente com a diferença no teor de sódio desses sistemas (Tabela 11).

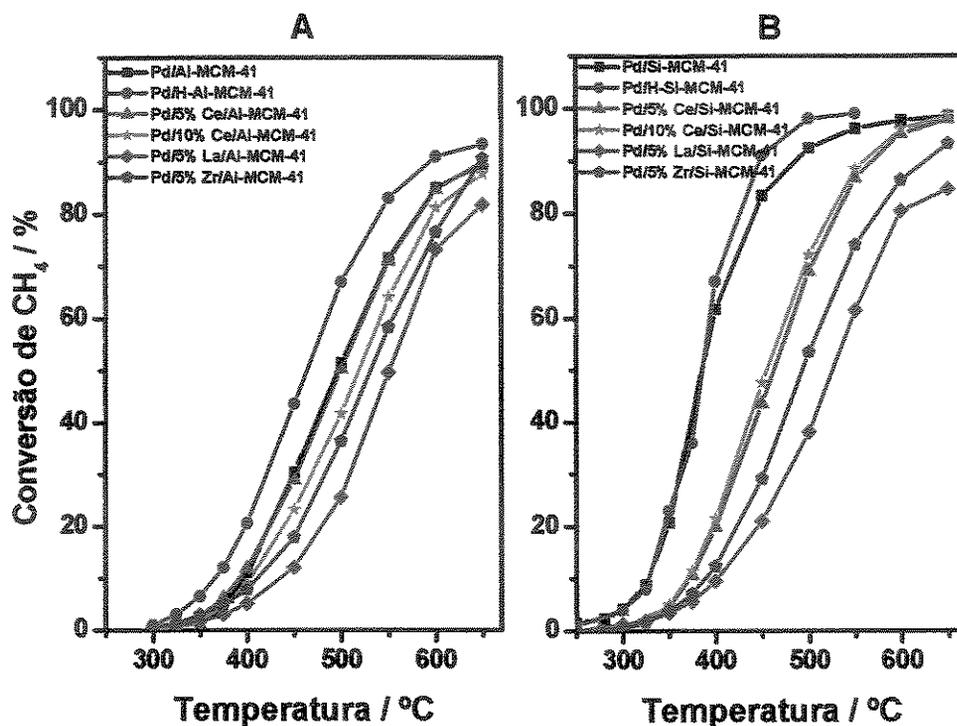


Figura 59: Conversão do metano em função da temperatura das séries de catalisadores (A) Al-MCM-41, (B) Si-MCM-41.

Os valores apresentados pelas razões molares Na/Pd podem justificar a melhor atividade catalítica obtida pelos catalisadores acidificados em suas respectivas séries porque não tem sódio na sua composição, assim como para a série de Si-MCM-41, onde essa razão molar foi menor. Nesse sentido, quanto maior a quantidade de sódio, mais hidrofílico será o catalisador e, conseqüentemente apresentará menor atividade catalítica, pois as moléculas de água formadas durante a reação de combustão de metano coordenam ao ion Na⁺ formando um complexo hidratado de sódio.

O catalisador Pd/H-Al-MCM-41 mostra a melhor performance em sua série, indicando que a acidez gerada após a troca iônica influencia na reação de combustão do metano, como os trabalhos anteriores com zeólitos e peneiras moleculares sugerem [39, 53], isto se deve a formação de espécies de PdO mais facilmente reduzidas. Entretanto, apesar de não apresentar sódio na sua composição química, sua atividade não chega a estar próximo ao desempenho do

Pd/Si-MCM-41 e do Pd/H-Si-MCM-41, evidenciando que a hidrofobicidade do catalisador tem uma influência maior do que a acidez.

Tabela 12: Propriedades catalíticas do Pd suportado para a combustão do metano.

Amostra	E_a kJ mol ⁻¹	$-r_{CH_4}^*$ μmol s ⁻¹ g ⁻¹	$T_{10\%}$ °C	$T_{50\%}$ °C	$T_{80\%}$ °C
Pd/Al-MCM-41	125,8 ± 5,2	0,56	396	496	578
Pd/H-Al-MCM-41	83,3 ± 1,2	1,10	365	464	540
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	105,1 ± 4,2	0,44	392	500	578
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	108,6 ± 5,9	0,32	403	518	596
Pd/5%Zr/Al-MCM-41	67,6 ± 0,7	0,49	411	531	610
Pd/5%La/Al-MCM-41	78,7 ± 3,6	0,27	437	550	634
Pd/Si-MCM-41	94,1 ± 1,5	3,52	326	386	442
Pd/H-Si-MCM-41	92,1 ± 5,6	3,78	326	385	428
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	115,4 ± 0,9	0,78	370	464	531
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	108,5 ± 10,3	0,85	367	455	524
Pd/5%Zr/Si-MCM-41	92,9 ± 0,1	0,63	387	494	575
Pd/5%La/Si-MCM-41	70,7 ± 3,9	0,57	400	527	599

E_a : Energia de ativação. $-r_{CH_4}$: Taxa de consumo de metano em 350 °C. *: Medidas para T = 350 °C. $T_{n\%}$: Temperatura que ocorre n% de conversão do metano.

A Figura 60 apresenta os respectivos gráficos de Arrhenius obtidos pelo cálculo da taxa de reação em diferentes temperaturas em condições diferenciais mostrando que nos catalisadores estudados a conversão do metano segue o mesmo mecanismo de reação. As energias de ativação determinadas para cada catalisador estão listadas na Tabela 12.

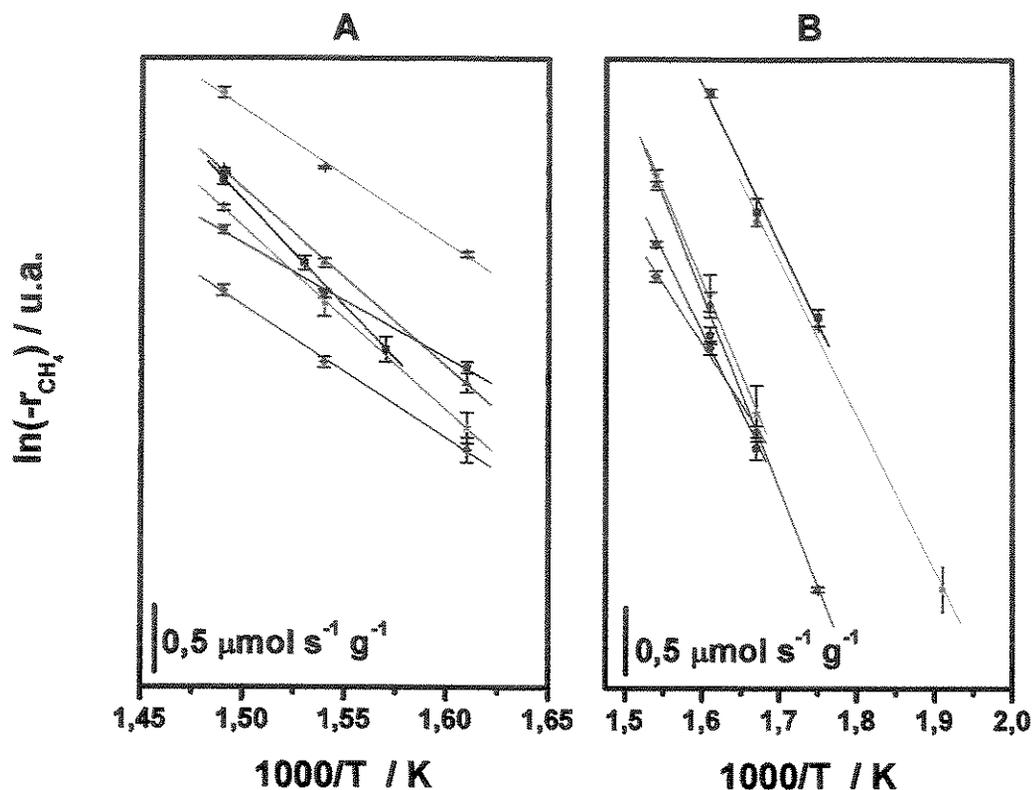


Figura 60: Gráficos de Arrhenius dos catalisadores das séries (A) Al-MCM-41 e (B) Si-MCM-41: (■) Pd/MCM-41, (●) Pd/H-MCM-41, (▲) Pd/5%Ce/MCM-41, (★) Pd/10%Ce/MCM-41, (◆) Pd/5%La/MCM-41, (●) Pd/5%Zr/MCM-41.

Lyubovsky e Pfefferle [136], estudando a influência da temperatura e da pressão de oxigênio em catalisadores a base de paládio, concluíram que a energia de ativação para a oxidação completa do metano pode ser estimada em aproximadamente 73 kJ/mol quando a reação é realizada em baixas temperaturas, onde o PdO seria responsável pela atividade. Já em temperaturas altas, o sítio ativo seria a fase Pd e a energia de ativação observada fica entre 146-167 kJ/mol.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, os valores de energia de ativação sugerem que a reação é promovida pelo PdO e a eficiência do catalisador na reação pode ser favorecida com a estabilização dessa espécie, como foi discutido nos resultados de caracterização dos catalisadores.

6.- Conclusões

As peneiras moleculares microporosas (EST-10) e mesoporosas (Al-MCM-41, Si-MCM-41 e *meso*-SAPO) foram obtidas nas fases puras.

O titanossilicato (ETS-10) mostrou-se estável termicamente até 600 °C, mas, a reação de combustão catalítica do metano requer que o material apresente a resistência térmica acima de 800 °C, por este motivo a continuação da pesquisa com esta peneira molecular foi abandonada.

Dos três materiais mesoporosos sintetizados, o *meso*-SAPO tem sua estrutura desorganizada após as etapas de extração e calcinação e foi observado uma destruição completa após as impregnações dos aditivos, e conseqüentemente, este material foi abandonado neste trabalho.

Por outro lado, a estrutura dos suportes escolhidos do tipo MCM-41 apresentaram uma boa estabilidade térmica até 900 °C sendo que o suporte a base de silicato se mostrou ainda mais estável. Os catalisadores de paládio suportado nas séries Si-MCM-41 e Al-MCM-41 são ativos na reação de interesse, sendo que aquele suportado no H-Si-MCM-41 é mais ativo. Este fato pode ser relacionado ao maior caráter hidrofóbico que o silicato mesoporoso apresenta comparado ao Al-MCM-41, diminuindo o tempo de retenção da água produzida durante a reação de combustão de metano. Portanto a estabilidade estrutural aliada ao caráter hidrofóbico apresentado pela série de catalisadores a base de silicato fez desses materiais os mais ativos neste trabalho.

A estabilização das espécies mais ativas depende não só do caráter hidrofóbico do suporte, mais também do tipo de interação que eles apresentam com o suporte. Neste trabalho foram observados três tipos de transientes para obter a estabilização da espécie ativa. O primeiro tipo de transiente está relacionado com a menor capacidade de manter as espécies de paládio hidratadas, isto é catalisadores com maior caráter hidrofóbico, já o segundo tipo de transiente é representando também por catalisadores com caráter menor de hidrofobicidade indicando que as espécies $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ apresentam maior estabilidade, causando a inibição na atividade dos sítios catalíticos em baixas temperaturas. E o terceiro tipo de transiente, são os catalisadores menos

hidrofóbicos apresentando a maior dificuldade de estabilizar as espécies PdO, conseqüentemente mostrando a menor atividade catalítica.

A difração de raios-X mostrou sinais característicos do plano (101) do PdO, enquanto que os espectros de reflectância difusa indicam que as partículas de PdO estão presentes em diversos tamanhos de aglomerados. Somente no caso dos catalisadores com cério observa-se um único sinal, o que sugere que os aglomerados de PdO apresentam tamanhos mais uniformes nesses suportes.

As impregnações de aditivos nos suportes mesoporosos influenciaram no caráter hidrofóbico dos catalisadores, onde o lantânio promoveu uma menor hidrofobicidade que o zircônio, que por sua vez foi menos hidrofóbico que o cério, e com o aumento da quantidade de cério essa hidrofobicidade aumentou mais ainda. Mesmo assim eles não melhoraram a performance catalítica como era esperado, isto pode estar relacionado ao fato que os aditivos no suporte dificultem a interação do PdO–MCM-41, o qual se mostrou mais eficiente para a ativação da combustão de metano.

Estes resultados sugerem que as composições químicas das paredes amorfas dos silicatos são melhores que os aluminossilicatos mesoporosos no processo de combustão de metano.

A organização estrutural a longa distância faz com que a área específica aumente disponibilizando uma maior superfície para distribuir e estabilizar os sítios catalíticos PdO, o que pode ser traduzido numa maior eficiência na freqüência de reação de um sítio catalítico específico.

A fonte de zircônio não foi a mais adequada para o propósito deste trabalho porque mostrou um aumento na temperatura de desidroxilação completa do catalisador para formação do PdO indicando maior estabilidade das espécies $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ observados nos espectros de reflectância difusa.

A fonte de paládio também não foi a melhor opção para realizar a impregnação do catalisador no suporte com aditivo lantânio visto que na presença da acetona promove a formação do complexo de lantânio $(\text{La}[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ que após a respectiva calcinação provoca uma

desorganização do arranjo hexagonal dificultando a difusão dos reagentes pelo interior dos tubos monodimensionais, principalmente de Si-MCM-41.

7.- Sugestões para trabalhos futuros

1. Otimizar o método de acidificar o suporte;
2. Utilizar a estrutura MCM-48 como suporte para estudar a influência da estrutura na performance catalítica;
3. Realizar a impregnação dos aditivos por troca iônica com a finalidade de determinar o melhor método de introdução dos aditivos para aumentar a atividade catalítica,
4. Trocar a fonte de paládio (acetato) para o nitrato para evitar problemas de formação de complexos que possam prejudicar a organização monodimensional, obstruindo os poros do suporte como no caso do Pd/5%La/Si-MCM-41.
5. Acompanhar a reação com medidas de espectroscopia de reflectância difusa *in situ*, para ajudar a determinar a espécie mais estável e ativa na reação.

8.- Referências

- 1.- Balanço energético nacional de 2003 no site do Ministério de Minas e Energia, www.mme.gov.br/ben/Ben2003/Portugues/BEN2003_port.pdf, novembro, 2004
- 2.- Anônimos Ciência Hoje, 32 (2002) 81
- 3.- Site Gáspetro, www.gaspetro.com.br/pthtml/apresent.htm, novembro, 2004.
- 4.- Indústria Brasileira de gás natural: regulação atual e desafios futuros. Séries ANP, número 2, Rio de Janeiro, 2001.
- 5.- Site Petrobrás, www2.petrobras.com.br/portal/produtos.htm, junho, 2002.
- 6.- J. M. Fox, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 35, 169 (1993).
- 7.- P. O. Thevenin, P. G. Menon, S. G. Järås, *Catal. Techn.* 7 (2002) 10.
- 8.- Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 3 (1994) 275.
- 9.- Fonte de pesquisa Web of Science, <http://go5.isiknowledge.com/portal.cgi/>, janeiro, 2005.
- 10.- C. M. de Correa, A. L. Villa, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 313.
- 11.- P. Gélin, M. Primet, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 1.
- 12.- F. Stodolsky, D.J. Stantini, *Chemtech* 23 (1993) 54.
- 13.- J. M. D. Cónsul, D. I. Thiele, R. C. Veses, R. M. Dallago, I. M. Baibich, *Quim. Nova*, 27, (2004) 432.
- 14.- R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenam, L. E. J. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 809.
- 15.- R. J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E. M. Waterman, *Appl. Catal. A* 81 (1992) 227.
- 16.- G. Bayer, H. G. Wiedemann, *Thermochim. Acta* 11 (1975) 79.
- 17.- H. J. DeBruin, S. P. S. Badwal, *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 135.
- 18.- K. Sekisawa, M. Machuda, K. Eguchi, H. Arai, *J. Catal.* 142 (1993) 655.
- 19.- J. G. McCarty, *Catal. Today* 26 (1995) 283.
- 20.- T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* 66 (1990) 337.
- 21.- T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* 66 (1990) 359.
- 22.- R. F. Badour, M. Modell, R. L. Goldsmith, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1787.
- 23.- R. F. Hicks, h. Qi, M. L. Young, R. G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 280.
- 24.- P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991) 301.
- 25.- C. Muller, M. Maciejewski, R. Koepfel, R. Tschan, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20006.
- 26.- C. Muller, M. Maciejewski, R. Koepfel, A. Baiker, *Catal. Today* 47 (1999) 245.
- 27.- K. Fujimoto, F. Ribeiro, A. T Bell, E. Iglesia, *ACS Div. Petrol. Chem. Prep.* 41 (1996) 110.
- 28.- K. Fujimoto, F. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *J. Catal.* 179 (1998) 431.
- 29.- J. Au-Yeung, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 188 (1999) 132.
- 30.-D. Ciuparu, E. Altman, L. Pfefferle, *J. Catal.* 203 (2001) 64.
- 31.- E. Broclawik, R. Yamauchi, A. Endou, M. Kubo, A. Miyamoto, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4098.
- 32.- J. W. Wang, Z. J. Tian, J. G. Xu, Y. P. Xu, Z. S. Xu, L. W. Lin, *Catal. Today* 83 (2003) 213.
- 33.- M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 231.
- 34.- C. B. Wang, C. M. Ho, H. K. Lin, H. C. Chiu, *Fuel* 81 (2002) 1883.
- 35.- P. T. Wierzchowski, L. W. Zatorski, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 53.

- 36.- M. A. Fraga, E. S. de Souza, F. Villain, L.G. Appel, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 57.
- 37.- I. Yuranov, P. Moeckli, E. Suvorova, P. Buffat, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Mol. Catal. A* 192 (2003) 239.
- 38.- C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, *Catal.Today* 59 (2000) 34.
- 39.- K. Okumura, S. Matsumoto, N. Nishiaki, M. Niwa, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 151.
- 40.- F. Takashima, *Japanese Patent* 05309275 (1993), to Tokyo Gas Co. Ltd.
- 41.- M. Niwa, T. Nakatsuji, *Japanese Patent* 07241470 (1995), to Sakai Chemical Industry Co.
- 42.- H. Maeda, Y. Kinoshita, K.R. Reddy, K. Muto, S. Komai, N. Katada, M. Niwa, *Appl. Catal. A* 163 (1997) 59.
- 43.- T. Ishihara, H. Sumi, Y. Takita, *Chem. Lett.* (1994) 1499.
- 44.- K. Neyestanaki, L.-E. Lindfors, T. Ollonqvist, J. Vayrynen, *Appl. Catal. A* 196 (2000) 234.
- 45.- K. Muto, N. Katada, M. Niwa, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 203.
- 46.- Y. Takita, T. Ishihara, H. Nishiguchi, H. Sumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1647.
- 47.- K. Noro, K. Nomura, *Japanese Patent* 11076829 (1999).
- 48.- Y. Nishizaka, M. Misono, *Chem. Lett.* 12 (1994) 2237.
- 49.- G. Koyano, S. Yokoyama, M. Misono, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 301.
- 50.- P. Gélin, A. Goguet, C. Descorme, C. Lécuyer, M. Primet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 275.
- 51.- C. Descorme, P. Gélin, C. Lécuyer, M. Primet, *Appl. Catal.B* 13 (1997) 185.
- 52.- C. Descorme, P. Gélin, C. Lécuyer, M. Primet, *J. Catal.* 177 (1998) 352.
- 53.- J. G. Wang, C. J. Liu, z. P. Fang, Y. Liu, Z. Q. Han, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1653.
- 54.- P. T. Wierzchowski, L. W. Zatorski, *Catal. Letters* 78 (2002) 171.
- 55.- C. K. Shi, L. F. Yang, X. E. He, J. X. Cai, *Chem. Commun.* (2002) 2006.
- 56.- C. K. Shi, L. F. Yang, J. X. Cai, *Chem. Letters* 32 (2003) 50.
- 57.- Citado em G. T. Kerr, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 23 (1981) 281.
- 58.- H. O. Pastore, *Quim. Nova* 19 (1996) 372.
- 59.- F. J. Luna, U. Schuchardt, *Quim. Nova* 24 (2001) 885.
- 60.- A. S. Araujo, *Anais Assoc. Bras. Quím.* 48 (1999)130.
- 61.- D. W. Breck, in: *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sons, New York, (1974).
- 62.-E. M. Flanigen, R. W. Grose, in : *Molecular Sieve Zeolites-I*, ACS101, American Chemical Society, Washington, DC, (1971).
- 63.- R. W. Grose, E. M. Flanigen *US. Patent* 4.061.724 (1971).
- 64.- S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- 65.- B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *US. Patent* 4.440.871 (1984).
- 66.- S. T. Wilson, E. M. Flanigen, *US. Patent* 4.567.029 (1985).
- 67.- M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US. Patent* 4.410.501 (1983).
- 68.- S. M. Kuznichi, *US. Patent* 4.853.202 (1989).

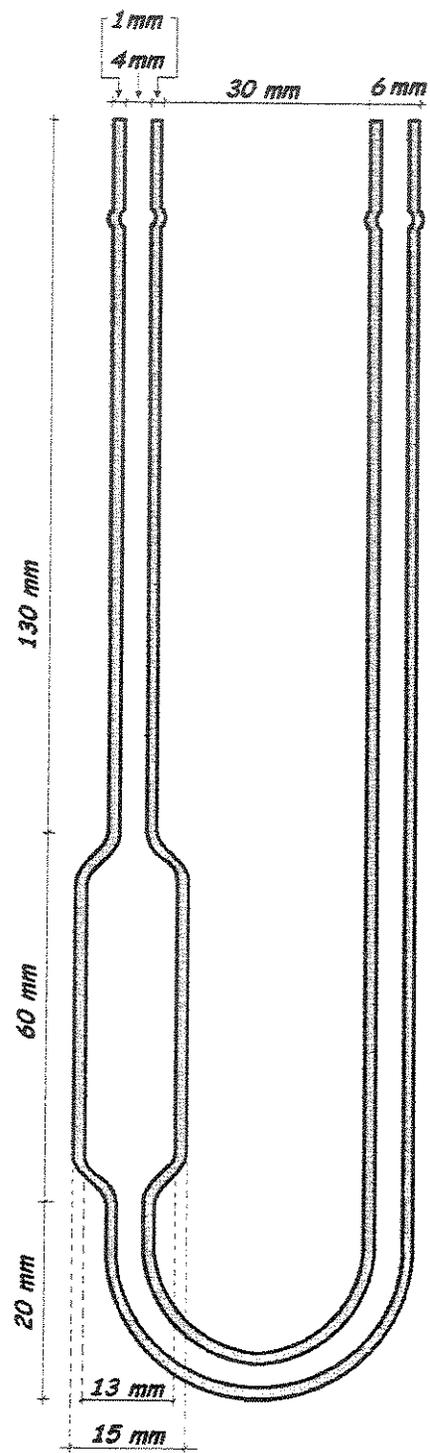
- 69.- S. M. Kuznichi, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst, M. Mansour, *Synth. Microporous Mater.* 1 (1992) 427.
- 70.- J. S. Beck, C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- 71.- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- 72.- G. Gianetto, *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Caracas, EdIT – Editorial Innovación Tecnológica, (1990).
- 73.- U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 131.
- 74.- S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, E. M. Flanigen, in: *Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference* (Eds. D. Olson And A. Bisio), Butterworths, Reno, (1983).
- 75.- X. Liu, J.K. Thomas, *Chem. Commun.* (1996) 1435.
- 76.- A. Philippou, M. Naderi, N. Pervaiz, J. Rocha, M. W. Anderson, *J. Catal.* 178 (1998) 174.
- 77.- S. M. Kuznicki, K. A. Thrush., *European Patent* 0405978A1 (1990).
- 78.- T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 107 (1996) 199.
- 79.- T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Chem. Commun.* (1996) 1105.
- 80.- M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag. B* 71 (1995) 813.
- 81.- X. Yang, R.E. Truitt, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3713.
- 82.- J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin, M. W. Anderson, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 253.
- 83.- X. Yang, P. W. Blosser, *Zeolites* 17 (1996) 237.
- 84.- S. Ganapathy, T. K. Das, R. Vetrivel, S. S. Ray, T. Sem, S. Sivasanker, L. Delevoye, C. Fernandez, J. P. Amoureux, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4752.
- 85.- Desenho de ETS-10 http://lansce.lanl.gov/news/features/ets_10_exp.html, novembro, 2004.
- 86.- T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kiroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 988 (1990) 63.
- 87.- S. B. McCullen, J. C. Vartuli, *U. S. Patent* 5 156 829 (1992).
- 88.- C. A. Fyfe, G. Fu., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9709.
- 89.- C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 2 (1993) 27.
- 90.- A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299.
- 91.- G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 240 (1994) 187.
- 92.- S. Inadaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 680.
- 93.- A. Firouzi, D Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* 267 (1995) 1138

- 94.- A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3596.
- 95.- C. Cheng, Z. Luan, J. Klinowski, *Langmuir* 11 (1995) 2815.
- 96.- Carolina Vautier-Giongo, Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, novembro (2000)
- 97.- W. Zhou, J. Klinowski, *Chem. Phys. Letters*, 292 (1998) 207.
- 98.- A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratclife, J. A. Ripmeester, K. F. Preston, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2080.
- 99.- D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chem. Commun.* 11 (1997) 1009.
- 100.- B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, B. Viswanathan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113 (1998) 631.
- 101.- B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, B. Viswanathan, *Appl. Catal. A* 167 (1998) 173.
- 102.- N. C. Masson, H. O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44 (2001) 173.
- 103.- E. C. Oliveira, H. O. Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 141 (2002) 297.
- 104.- M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* 367 (1994) 347.
- 105.- P. D. Southon, R. F. Howe, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4209.
- 106.- R. J. Plaisted, N. H. Ray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1983) 475.
- 107.- H. O. Pastore, M. Munsignatti, D. R. S. Bittencourt, M. M. Rippel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32 (1999) 211.
- 108.- J. Panpranot, K. Pattamakomsan, J. G. Goodwin, P. Praserthdam, *Catal. Commun.* 5 (2004) 583.
- 109.- X. Chen, L. Huang, G. Ding, Q. Li, *Catal. Lett.*, 44 (1997) 123.
- 110.- A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Catal.* 189 (2000) 395.
- 111.- W. S. Ahn, D. H. Lee, T. J. Kim, J. H. Kim, G. Seo, R. Ryoo, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 39.
- 112.- G. Petrini, A. Cesana, G. De Alberti, F. Genoni, G. Leofanti, M. Padovan, G. Papparatto, P. Roffia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 68 (1991) 761.
- 113.- S. C. Laha, P. Mukherjee, S. R. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.* 207 (2002) 213.
- 114.- D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, New York, Sanders College Publishing, (1996).
- 115.- F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 65 (2003) 1.
- 116.- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienwska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 613.
- 117.- S. H. Liu, P. Wang, *Int. J. Hydrogen Energ.* 27 (2002) 859
- 118.- K. Chaudhari, R. Bal, T. Kr. Das, A. Chandwadkar, D. Srinivas, S. Sivasanker *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 11066
- 119.- K. Chaudhari, R. Bal, D. Srinivas, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 209
- 120.- J. El Haskouri, S. Cabrera, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltra'n, D. Beltra'n, M. D. Marcos, P. Amoró's, *Chem. Mater.* 14 (2002) 5015.
- 121.- de Saldarriaga, L. S.; Saldarriaga, C.; Davis, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2686.
- 122.- T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 508.
- 123.- L. G. Appel, J. G. Eon, M. Schmal, *Phys. Stat. Sol. (a)* 163 (1997) 107.

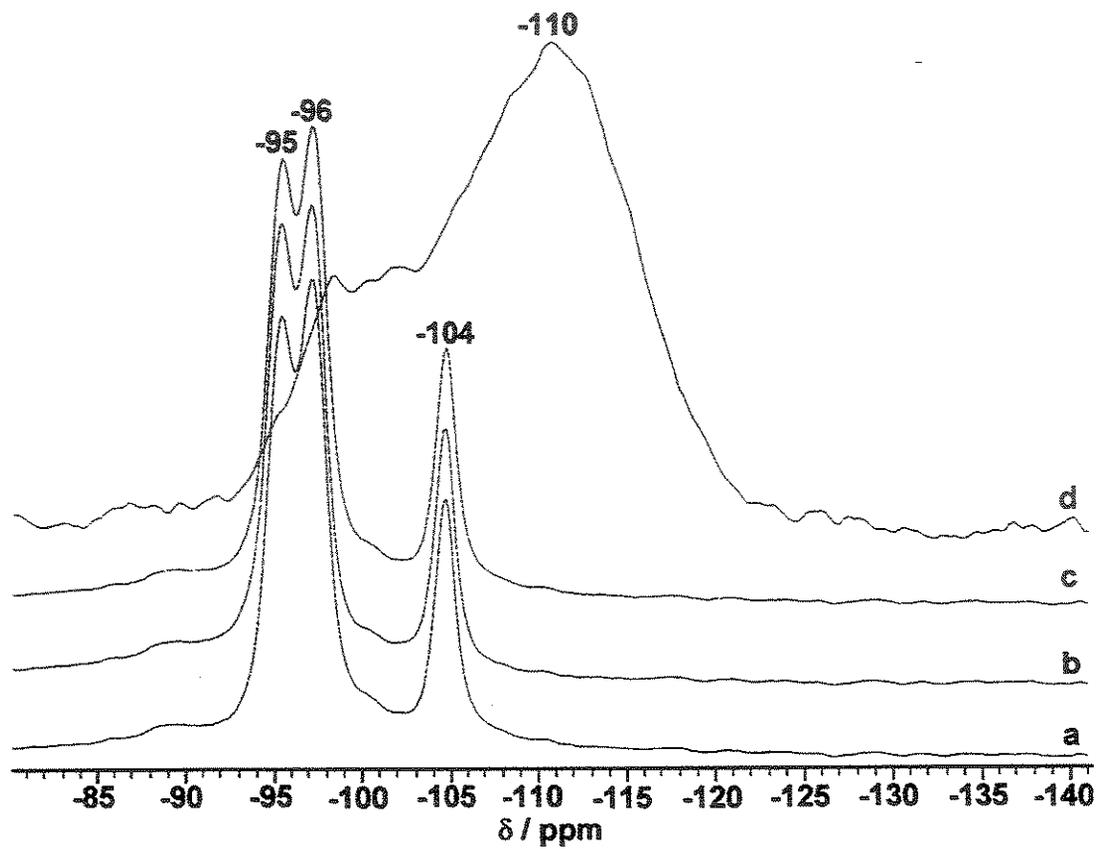
- 124.- G. Wrobel, M. P. Sohler, A. D'Huysser, J. P. Bonnelle, J. P. Marcq, *Appl. Catal. A* 101 (1993) 73
- 125.- P. O. Thevenin, E. Pocaroba, L. J. Pettersson, H. Karhu, I. J. Väyrynen, S. G. Järås, *J. Catal.* 207 (2002) 139.
- 126.- P. O. Thevenin, A. Alcalde, L. J. Pettersson, S. G. Järås, J. L. Fierro, *J. Catal.* 215 (2003) 78.
- 127.- A. Rakai, D. Tessier, F. Bozon-Verduraz. *New J. Chem.* 16 (1992) 869.
- 128.- D. Lomot, W. Juszczyk, J. Pielaszek, Z. Kaszkur, T. N. Bakuleva, Z. Karpinski, T. Wasowicz, J. Michalik, *New J. Chem.* 19 (1995) 263.
- 129.- M. Ziolek, I. Nowak, I. Sobczak, A. Lewandowska, P. Decyk, J. Kujawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129 (2000) 813.
- 130.- J. D. Lee, *Química Inorgânica não tão Concisa*, Editora Edgard Blücher Ltda. 5^{ta} Edição 1996
- 131.- N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Química Orgânica*, Editora Guanabara Koogan S.A., 2da edição 1978.
- 132.- X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2075.
- 134.- P. Forzatti, G. Groppi, *Catal. Today* 54 (1999) 165
- 134.- T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary *Appl. Catal.* 234 (2002) 1
- 135.- D. Roth, P. Gelin, E. Tenab, M. Primet, *Top. Catal.* 16-17 (2001) 77.
- 136.- M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Catal. Today* 47 (1999) 29.

ANEXOS

Anexo 1: Diagrama do reator.



Anexo 2: Espectro de RMN de ^{29}Si do ETS-10 com razão Si/Ti = 5,5. (a) ETS-10, ETS-10 impregnado com 10% de (b) cério, (c) lantânio e (d) zircônio.



Anexo 3: Resultados das perdas de massa das peneiras moleculares apresentadas na Tese.

		ETS-10	Al-MCM-41	Al-MCM-1	meso-SAPO
Atmosfera		Ar sintético	Ar sintético	Argônio	Argônio
	m_i / mg	10,102	10,221	10,278	9,69
1 ^{ra} Perda	ΔT / °C	30-130	30-130	30-120	30-140
	Δm / mg	0,31	0,34	0,39	1,06
	%	3,08	3,23	3,82	10,98
2 ^{da} Perda	ΔT / °C	130-350	130-229	120-227	140-300
	Δm / mg	0,50	1,11	1,14	3,01
	%	4,91	10,81	11,05	31,06
3 ^{ra} Perda	ΔT / °C	350-530	229-300	227-325	300-427
	Δm / mg	0,09	0,96	1,05	1,12
	%	0,92	9,36	10,24	11,59
4 ^{ta} Perda	ΔT / °C		300-343	325-480	427-610
	Δm / mg		0,39	1,07	0,85
	%		3,85	10,44	8,79
5 ^{ta} Perda	ΔT / °C		343-390	480-650	610-761
	Δm / mg		0,30	0,20	0,37
	%		2,94	1,93	3,86
6 ^{ta} Perda	ΔT / °C		390-491		
	Δm / mg		0,28		
	%		2,62		
7 ^{ta} Perda	ΔT / °C		491-790		
	Δm / mg		0,51		
	%		5,04		
Resíduo	m_f / mg	9,20	6,34	6,32	3,25
	% _f	91,09	37,85	37,47	66,278

Anexo 4: Resultados das análises de composição química dos catalisadores.

Amostra	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	% PdO	% CeO ₂	% La ₂ O ₃	% ZrO ₂	% SO ₄
Pd/Al-MCM-41	94,34	3,27	0,75	1,65	---	---	---	---
Pd/H-Al-MCM-41	---	---	---	---	---	---	---	---
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	89,65	3,06	0,57	1,30	5,41	---	---	---
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	84,48	3,00	0,55	1,19	10,79	---	---	---
Pd/5%La/Al-MCM-41	90,52	2,95	0,51	1,26	---	4,77	---	---
Pd/5%Zr/Al-MCM-41	89,24	3,03	0,54	0,87	---	---	6,15	0,17
Pd/Si-MCM-41	98,10	---	0,38	1,57	---	---	---	---
Pd/H-Si-MCM-41	---	---	---	---	---	---	---	---
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	92,82	---	0,26	1,28	5,64	---	---	---
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	87,87	---	0,24	1,19	10,69	---	---	---
Pd/5%La/Si-MCM-41	92,89	---	0,25	1,36	---	5,50	---	---
Pd/5%Zr/Si-MCM-41	92,90	---	0,26	0,99	---	---	5,68	0,17

Anexo 5: Resultados de perdas de massa de catalisadores utilizados para realizar os testes catalíticos de combustão de metano.

Amostra	m _i / mg	m _f / mg	1 ^ª Perda / 25-225 °C		2 ^{da} Perda / 225-490 °C		3 ^ª Perda / 490-870 °C		Perda Total	
			Δm / mg	%	Δm / mg	%	Δm / mg	%	Δm / mg	%
Pd/Al-MCM-41	11,61	10,10	1,17	10,11	0,14	1,17	0,18	1,51	1,50	12,93
Pd/H-Al-MCM-41	10,32	9,91	0,25	2,36	0,07	0,79	0,08	0,84	0,40	3,99
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	14,02	12,25	1,48	10,58	0,13	0,92	0,15	1,06	1,77	12,65
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	12,61	11,45	0,91	7,25	0,10	0,78	0,13	1,06	1,16	9,20
Pd/5%La/Al-MCM-41	14,01	11,08	2,55	18,17	0,21	1,50	0,17	1,21	2,93	20,96
Pd/5%Zr/Al-MCM-41	12,21	10,78	0,81	6,62	0,15	1,23	0,44	3,62	1,43	11,72
Pd/Si-MCM-41	10,19	9,63	0,37	3,61	0,06	0,62	0,11	1,10	0,56	5,49
Pd/H-Si-MCM-41	9,72	9,30	0,30	3,18	0,04	0,46	0,08	0,78	0,42	4,32
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	12,45	11,44	0,71	5,70	0,10	0,84	0,18	1,41	1,01	8,12
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	12,67	11,92	0,50	3,92	0,08	0,64	0,15	1,18	0,75	5,89
Pd/5%La/Si-MCM-41	11,94	10,88	0,69	5,74	0,14	1,20	0,20	1,64	1,06	8,85
Pd/5%Zr/Si-MCM-41	14,37	13,24	0,67	4,65	0,13	0,93	0,30	2,11	1,13	7,86