UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

# LUIZ FERNANDO TEIXEIRA SOARES RIBEIRO

Desenvolvimento de catalisadores de paládio suportado em óxidos mistos. Influência do suporte na atividade de oxidação

> Lorena - SP 2007

## LUIZ FERNANDO TEIXEIRA SOARES RIBEIRO

# Desenvolvimento de catalisadores de paládio suportado em óxidos mistos. Influência do suporte na atividade de oxidação

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Catálise e Biocatálise Orientadora: Prof. Dra. Marivone Nunho Sousa AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

> Catalogação na Publicação Biblioteca Universitária Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Ribeiro, Luiz Fernando Teixeira Soares Desenvolvimento de catalisadores de paládio suportado em óxidos mistos. Influência do suporte na atividade de oxidação. Luiz Fernando Teixeira Soares Ribeiro. – 2007 85 f.: il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena, 2007 Orientadora: Dra. Marivone Nunho Sousa

 Oxidação por metano 2. Alumina 3. Zircônia 4. Óxidos mistos
Desidrogenação do cicloexano 6. Catalisadores. I. Título. II. Sousa, Marivone Nunho, orient.

66.094.3-927.211

#### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pelo dom da inteligência e da perseverança tão necessárias para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Jairo e Marly pelo exemplo de luta e determinação para a realização dos sonhos.

A minha esposa Maria Auxiliadora, pelo incentivo, dedicação e renúncias durante a realização deste trabalho e aos meus irmãos pelo apoio e torcida nesta minha empreitada.

A secretária Helena e Fátima pela boa vontade e pela eficiência no atendimento.

Ao Prof. Dr. Marco Fraga pela confiança depositada desde o início desta pesquisa e a Prof. Dra. Marivone Nunho Sousa, pelo empenho e dedicação na orientação do mesmo.

Ao Dr. Juan A.C. Ruiz e ao Eng. Quím. Daniel Elias Apolinário do INT pelas análises de TGA e testes catalíticos.

Ao colega Cramer, pela imprescindível colaboração nas análises e preparação de materiais utilizados no experimento e também a Marcela e ao Dr. Hélcio do laboratório do DEQUI pela boa vontade e determinação nas análises realizadas.

Ao laboratório de química da UNICAMP pela análise de RMN, e também a Suélen e a professora Dra. Rosa pela colaboração nas análises de ICP/PLASMA.

Também agradeço ao INPE/Cachoeira Paulista pelas análises B.E.T e pela boa vontade do Prof. Dr. Davi e do Prof. Dr.Gilberto Marques pelas sugestões nas análises.

E a todos os funcionários da EEL/USP, que contribuíram para a realização deste trabalho.

# DEDICATÓRIA

À minha esposa Maria Auxiliadora, pelo incentivo, dedicação e renúncias durante a realização deste trabalho e aos meus irmãos pelo apoio e torcida nesta minha empreitada.

#### **RESUMO**

RIBEIRO, L. F. T. S. **Desenvolvimento de catalisadores de paládio suportado em óxidos mistos. Influência do suporte na atividade de oxidação.** 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo Lorena, São Paulo, 2007.

Catalisadores de 1%Pd suportado em óxidos mistos de alumina-zircônia (contendo de1 a 25% m/m de ZrO<sub>2</sub>) foram preparados pelo método de impregnação seca. Os suportes catalíticos empregados foram preparados pelo método sol-gel. Os catalisadores foram caracterizados por espectrometria com plasma indutivamente acoplado (ICP), difração de raios X (DRX), quimissorção de monóxido de carbono, análise por volumetria de gases (método B.E.T), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de refletância difusa na região do UV/Visível (DRS), redução à temperatura programada (RTP), microscopia eletrônica de varredura com análise por espectrometria dispersiva de energia (MEV/EDS) e desidrogenação do cicloexano. Amostras de alumina e zircônia puras também foram preparadas. Os resultados obtidos por adsorção de nitrogênio (Método B.E.T) foram confirmados pelas análises por MEV, que mostraram que as amostras de alumina e de óxidos mistos continham partículas de até 50µm enquanto a de zircônia apresentou partículas de até 100µm, o que conferiu menor área superficial específica a este óxido. Os resultados de RMN mostraram que não houve substituição do alumínio da rede por átomo de zircônio, e pela DRX não foi observada a presença da zircônia nos óxidos mistos. A análise da composição elementar conferiu os teores de Pd e a proporção de alumina e zircônia desejadas, tanto por ICP como por EDS. O tamanho médio dos cristalitos de Pd suportado e a dispersão foram determinados por quimissorção de CO, tendo sido o diâmetro médio das partículas metálicas entre 1 e 3nm, estes resultados foram confirmados pelas análises por DRS. As análises por redução à temperatura programada confirmaram que a redução do paládio ocorre em temperaturas abaixo de 200°C. A desidrogenação do cicloexano confirmou que os catalisadores suportados em óxidos mistos contendo até 9% de zircônia foram evidenciadamente mais ativos do que aqueles suportados em óxidos puros, no entanto teores maiores de zircônia em alumina (de 15 a 25%) não alteraram a atividade destes materiais se comparados ao catalisador suportado em alumina. Os resultados mostraram que a adição de zircônia nos óxidos mistos em teores até 5% em massa promoveu catalisadores mais ativos na reação de oxidação total do metano. Palavras chave: Paládio, Óxidos mistos, Zircônio, Alumina.

### ABSTRACT

RIBEIRO, L. F. T. S. Catalysts development of palladium supported in oxides mixed. Influenced of support in activity of oxidation. 2007. 85 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo Lorena, São Paulo, 2007.

Catalysts of 1%Pd supported on mixed oxides alumina-zirconia (containing 1 and 25% w/w of zirconium oxide) were prepared by incipient impregnation method. The used supports had been prepared by sol-gel method. The catalysts had been characterized by spectrometry with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP), X-ray diffraction (XRD), carbon monoxide of chemisorption, analysis by gas volumetry (BET method), nuclear magnetic ressonance (NMR), diffusive reflectance spectrometry (DRS), temperature programmed reduction (TPR), scanning electronic microscopy (SEM/EDS) and cyclohexane dehydrogenation. Pure alumina and zirconia samples had been prepared. The results obtained of BET method were confirmed by MEV analysis that showed alumina and mixed oxides samples had particles until 50 µm, thereby zirconia sample showed particles until 100µm, that explained the lower surface area for this oxide. NMR results showed that Zr atom wasn't in the Al place in the aluminium oxide and XRD results not showed that any phase of zirconia is present in mixed oxides. Elementar analysis confirmed nominal paladium and the nominal ratios of alumina and zirconia, as ICP as EDS. The average medium size of Pd crystallites and the dispersion had been determinated by CO chemisorption, particles between 1 and 3 nm were observed, these results were confirmed by DRS analysis. Temperature programmed reduction analysis were according that palladium reduction occurred until 200°C. Cyclohexane dehydrogenation reaction confirmed that supported catalysts on mixed oxides containing until 9% of zirconia were more actives that those supported on pures oxides and the others materials. The results had demonstrated that the addition of zirconia in quantities until 5% in mass promoted more active catalysts in the reaction of methane oxidation.

Keywords: Palladium, oxides mixed, zirconium, alumina.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Curva de TG do catalisador Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22
Figura 2.2	Curva de SiMCM-41; a – molécula de água; b e c orgânicos. Taxa de aquecimento: 10°C/min	23
Figura 2.3	Esquema de dissociação do metano na coexistência do sítio Pd-PdO	34
Figura 3.1	Esquema da bomba de decomposição utilizada para digestão das amostras,	40
Figura 3.2	Esquema do dispositivo usado na redução dos catalisadores,	41
Figura 3.3	Equipamento CHEMBET – 3000 da Quantachrome,	42
Figura 3.4	Esquema do dispositivo usado na desidrogenação do cicloexano,	43
Figura 3.5	Sistema reacional utilizado para estudar a cinética da oxidação total do CH <sub>4</sub> ,	51
Figura 4.1	DRS dos catalisadores suportados em $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ e $Al_2O_3$ - $xZrO_2$ (com x variando em 1,5 e 9% de $ZrO_2$ )	53
Figura 4.2	DRS dos catalisadores suportados em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $x$ ZrO <sub>2</sub> (com x variando em 15,20 e 25% de ZrO <sub>2</sub> )	54
Figura 4.3	Análise Termogravimétrica (TGA) dos suportes	55
Figura 4.4	Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al dos catalisadores 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xZrO <sub>2</sub> com (x = 1,5,9,15,20 e 25% de ZrO <sub>2</sub> )	57
Figura 4.5	DRX da alumina e da zircônia	58
Figura 4.6	Difratograma dos catalisadores de paládio com teores de 1,5 e 9% de $ZrO_2$	59
Figura 4.7	Difratograma dos catalisadores de paládio com teores de 15,20 e 25% de $ZrO_2$	60
Figura 4.8	Micrografias obtidas em MEV para a alumina (a) 300X e (b) 600X	63
Figura 4.9	Micrografias obtidas em MEV para a zircônia (a) 300X e (b) 600X	64
Figura 4.10	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) 300X e (b) 600X	65
Figura 4.11	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1%ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	66

Figura 4.12	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	67
Figura 4.13	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9%ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	68
Figura 4.14	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	69
Figura 4.15	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	70
Figura 4.16	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	71
Figura 4.17	Micrografias obtidas em MEV para o 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25%ZrO <sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X	72
Figura 4.18	Perfis de TPR dos catalisadores 1% Pd/ZrO <sub>2</sub> , 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xZrO <sub>2</sub> calcinados a 500°C (mistura 10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	75
Figura 4.19	Conversão do metano em função da temperatura sobre catalisadores calcinados a 500°C	76

LISTA	DE	TA	BEI	LAS
-------	----	----	-----	-----

Tabela 2.1	Teores de zircônia determinado por plasma e parâmetros texturais das amostras,	26
Tabela 2.2	Tamanho de cristais e composição da $ZrO_2$ a diferentes temperaturas de calcinação,	28
Tabela 3.1	Composição dos catalisadores preparados com 1% de Pd,	38
Tabela 3.2	Métodos mais usados na caracterização de catalisadores,	39
Tabela 3.3	Condições experimentais para análise de RMN de <sup>27</sup> Al,	48
Tabela 4.1	Propriedades texturais dos suportes utilizados,	52
Tabela 4.2	Perda da massa dos suportes	56
Tabela 4.3	Teores de paládio nas amostras de Pd/ZrO <sub>2</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xZrO <sub>2</sub> e Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> analisados por ICP-AES,	60
Tabela 4.4	Composição dos elementos caracterizados por MEV/EDS,	62
Tabela 4.5	Características da fase metálica dos catalisadores obtidos por quimissorção de CO,	73
Tabela 4.6	Resultados dos testes catalíticos na reação do cicloexano, a 300°C,	74

# LISTA DE SÍMBOLOS

AlCl <sub>3</sub>	cloreto de alumínio
$Al_2O_3$	óxido de alumínio
$Al_2(OH)_3$	hidróxido de alumínio
CH <sub>4</sub>	metano
$CO_2$	dióxido de carbono
Cu	cobre
CO	monóxido de carbono
Fe	ferro
H <sub>2</sub>	hidrogênio
HCl	ácido clorídrico
$N_2$	nitrogênio
NiO	óxido de níquel
NH <sub>4</sub>	amônia
NO <sub>x</sub>	óxido de nitrogênio
O <sub>2</sub>	oxigênio
Pd	paládio
Pd(NO) <sub>3</sub>	nitrato de paládio
PdC <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	acetilacetonato de paládio
PdCl <sub>2</sub>	cloreto de paládio
PdH <sub>x</sub>	hidreto de paládio
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	paládio sobre alumina
Rh	ródio
$V_2O_5$	óxido de vanádio
ZrO <sub>2</sub>	óxido de zircônio
$Zr(NO_3)_2$	nitrato de zircônio
m-ZrO <sub>2</sub>	zircônia monoclínica
t-ZrO <sub>2</sub>	zircônia tetragonal
c-ZrO <sub>2</sub>	zircônia cúbica

## LISTA DE SIGLAS

AlOh - coordenação octaédrica

AlTd - coordenação tetraédrica

ATG - análise termogravimétrica

BAS - sítios ácidos de Bronsted

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CTMABr - cetiltrimetilamônio bromido

CNTP – condições normais de temperatura e pressão

D - dispersão metálica

DIC - detector de ionização de chama

DRS - espectroscopia de refletância difusa

DRX – difração de raios-X

d<sub>p</sub>\_diâmetro médio de partícula

EDS – espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (energy dispersive spectroscopy)

FR<sub>0</sub> – freqüência de rotação inicial

IV – infravermelho

ICP – espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)

kPa-kiloPascal (unidade de pressão)

kHz – kiloHertz (unidade de rotação)

MDL – mecanismo de desenvolvimento limpo

MEV – microscopia eletrônica de varredura

m<sub>cat</sub> – massa do catalisador

MET – microscopia eletrônica de transmissão

nm – nanômetro

RMN - ressonância magnética nuclear

RTP - redução à temperatura programada

Sm – área metálica específica

T<sub>amb</sub> – temperatura ambiente

TPD- temperatura programada de dessorção

V<sub>0</sub> – velocidade inicial de reação

V<sub>p</sub> – volume poroso específico

Y – número de sítios

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	
2.1 EFEITO DO SUPORTE	17
2.1.1 Efeito das propriedades ácido-base superficial	21
2.1.2 Óxido misto de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	23
2.2 EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA DISPERSÃO	29
2.3 COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO	31
2.3.1 O sítio ativo	33
3 METODOLOGIA	
3.1 INTRODUÇÃO	36
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	36
3.2.1 Preparação do óxido de zircônio (ZrO <sub>2</sub> )	36
3.2.2 Preparação do óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	37
3.2.3 Preparação dos óxidos mistos (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )	37
3.3 IMPREGNAÇÃO DOS SUPORTES E TRATAMENTOS TÉRMICOS	38
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	38
3.4.1 Análise Química Elementar	40
3.4.2 Difração de Raios – X	41
3.4.3 Quimissorção de CO	41
3.4.4 Avaliação Catalítica na reação de Desidrogenação do cicloexano	42
3.4.4.1 Desidrogenação do Cicloexano	42
3.4.4.2 Equipamentos	43
3.4.4.3 Procedimento experimental	44
3.4.4.4 Condições de operação do cromatógrafo a gás	45
3.4.5 Redução à TemperaturaProgramada (RTP)	46
3.4.6 Fisissorção com N <sub>2</sub> (Método B.E. T)	47
3.4.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	48
3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.4.9 Adsorção de n-butilamina	49
3.4.10 Análise Termogravimétrica (ATG)	49
3.4.11 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)	49

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 FISISSORÇÃO COM N <sub>2</sub>	52
4.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	53
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	55
4.4 RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA	57
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	58
4.6 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR	60
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	61
4.8 QUIMISSORÇÃO DE CO	73
4.9 DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO	74
4.10 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	75
4.11 ATIVIDADE ATALÍTICA NA OXIDAÇÃO TOTAL DO METANO	76
5 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE I – Participações e Publicações	84
APÊNDICE II-Difratograma de raios X da zircônia	85

3.4.12 Emprego dos catalisadores na reação de oxidação do Metano

50

### 1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações mundiais se refere ao aquecimento da Terra, assim como, as causas que o provocam.

As atividades econômicas são responsáveis pelo aumento das concentrações de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, o que causa maior acúmulo de calor solar e elevação da temperatura atmosférica. Dentre esses gases, os mais importantes são o metano e o gás carbônico, cuja presença na atmosfera começou a aumentar com a revolução industrial há 240 anos. Naquela época, a concentração de  $CO_2$  era de 280 partes por milhão. Duzentos anos depois, em 1960, estava em torno de 316, ou seja, cresceu 13% e continuou crescendo. Nos últimos quarenta anos, a concentração de  $CO_2$  passou de 316 para 367, um aumento de 17%.

Hoje, 80% da energia utilizada no mundo provêm de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão). Cerca de 75% das emissões de CO<sub>2</sub> se originam da queima de carvão e petróleo. Além disso, o consumo de energia no mundo, como um todo, cresce perto de 4% ao ano. Estima-se que, a elevação da concentração de gases do efeito estufa poderá aumentar a temperatura média no planeta entre 3 e 5°C nos próximos cem anos, o que provocará impactos significativos no planeta, requerendo uma grande capacidade de adaptação dos sistemas.

Para enfrentar a questão do aquecimento global, espera-se que os países que integram a Organização das Nações Unidas (ONU) ratifiquem a Convenção das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, realizada em 1992. Deste modo, os compromissos nela contidos, bem como no Protocolo de Kyoto, de 1997, obrigarão os países desenvolvidos a reduzir as emissões de carbono. De um lado, a meta é diminuir em um bilhão de toneladas ao ano as emissões mundiais de carbono até 2012.

Para alcançar este objetivo, os países desenvolvidos deverão reduzi-las aproximadamente em 5% com relação aos valores registrados em 1990. Por outro lado, está prevista a constituição de um fundo com os recursos cobrados dos poluidores, o qual permitirá a instituição do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) instituído no Protocolo de Kyoto. Por meio do MDL poderão ser financiados projetos mitigadores de gases do efeito estufa, na forma de sumidouros, investimentos em tecnologias limpas e fontes alternativas de energia.

O gás carbônico pode ser capturado pelas plantas, através da fotossíntese, sendo assim retirado da atmosfera e transformado em biomassa. No entanto, para que a Convenção de Mudança de Clima se torne Lei Internacional é necessário que os parlamentos de no mínimo 55 países ratifiquem a adesão dos respectivos chefes de Estado. Além disso, é essencial a participação dos Estados Unidos cujo Congresso ainda não ratificou a convenção, pois representam quase 30% das emissões do planeta. Quando o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo estiver consolidado, o Brasil será forte candidato a captar parte apreciável dos recursos que serão disponibilizados, uma vez que o Proálcool é um exemplo perfeito de projeto que poderá vir a ser enquadrado no MDL.

O gás natural, também é uma fonte de energia, que vem apresentando um crescimento significativo nos últimos anos e isso tem representado melhorias em termos energéticos e de qualidade do meio ambiente.

Em 1999, o uso de gás natural em veículos passou a contribuir, para a redução de derivados de petróleo. Em 2002, a participação do gás natural na Oferta Interna de Energia chegou a 7,5% e a meta do governo é que o gás natural represente cerca de 12% da matriz energética nacional em 2010.

Como combustível o gás natural é composto principalmente por metano e uma mistura de hidrocarbonetos leves, que ocorre em rochas porosas da crosta terrestre e pode estar ou não associado às reservas de petróleo. Contém entre 70 e 98% de metano e um máximo de 16% de hidrocarbonetos mais pesados (etano a hexano) e 15% de diluentes (nitrogênio e gás carbônico), dependendo do local onde é produzido. Em geral, baixos teores de contaminantes como o SO<sub>x</sub>, também estão presentes nas reservas de gás natural.

As reservas mundiais de gás natural já ultrapassam as de petróleo, e assim, provavelmente tornar-se-á principal fonte de hidrocarbonetos, além de sua significativa participação no mercado global de energia.

Com a introdução de catalisadores heterogêneos no processo de queima, foi possível diminuir a temperatura de combustão e, desta forma, observou-se que a quantidade de NO<sub>x</sub> emitido também diminuía.

Devido às vantagens ambientais, como sua relativa abundância, o gás natural está sendo muito usado como combustível na obtenção de energia e para motores automotivos. Como combustível possui vantagens sobre seus concorrentes (petróleo e carvão) devido a sua alta eficiência de combustão e baixa emissão de poluentes. Portanto, quando o gás natural é queimado, as quantidades liberadas de  $SO_x$  e  $NO_x$  são inferiores àquelas emitidas pela queima do óleo diesel ou gasolina, visto que baixos níveis de compostos de nitrogênio e enxofre são encontrados nas reservas.

O CH<sub>4</sub> possui a maior razão hidrogênio/carbono de todos os hidrocarbonetos e, portanto, quando queimado tende a produzir a maior quantidade de energia por  $CO_2$  formado.

Contudo, o gás natural contribui cerca de 20 vezes mais que o  $CO_2$  para o efeito estufa e, embora ainda não esteja regulamentado, a emissão de  $CH_4$  produzido por máquinas e veículos, que utilizam gás natural como combustível, será uma das grandes preocupações no futuro.

Para evitar que o CH<sub>4</sub> não queimado seja lançado na atmosfera, a melhor alternativa é a conversão catalítica desse hidrocarboneto.

Sendo assim, os equipamentos que utilizam metano deverão possuir conversores catalíticos, pois o hidrocarboneto não aproveitado no processo e lançado na atmosfera poderá contribuir para o aumento do efeito estufa. Por isso o  $CH_4$  deve ser oxidado a  $CO_2$  e  $H_2O$  antes de ser lançado na atmosfera.

Catalisadores usados em reações de combustão consistem basicamente de um metal nobre depositado sobre um suporte estável, por exemplo, a alumina ou zircônia. Dentre os metais utilizados para a combustão do metano, o paládio é um dos metais que tem apresentado excelente desempenho, ou seja, maior taxa de reação de oxidação de poluentes por sítio catalítico.

Diversos estudos envolvendo a combustão do CH<sub>4</sub> sobre catalisadores de Pd suportado mostraram que o desempenho do catalisador é afetado por vários fatores, tais como, o sal precursor, o suporte, teor de Pd, temperatura de calcinação e as próprias condições reacionais.

Como a taxa de oxidação do CH<sub>4</sub> pode ser afetada por inúmeros fatores, logo várias conclusões têm sido apresentadas, alguns autores (CULLIS; WILLAT,1983) dizem que a reação é insensível à estrutura do catalisador e outros tais como (FUJIMOTO; GARBOWSKI., 1996) concluíram exatamente o contrário.

Claramente, a combustão do  $CH_4$  sobre paládio ainda apresenta muitos problemas que podem ser solucionados visando um melhor desempenho do catalisador em aplicações práticas.

Portanto, a reação de combustão do metano será empregada neste trabalho, a fim de se estudar a influência de novos suportes tais como os óxidos mistos de  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> na atividade de catalisadores de paládio. Para isso, este trabalho foi dividido em cinco capítulos, sendo que no capítulo 1 é apresentado uma introdução, no capítulo 2 uma revisão da literatura; no capítulo 3 é apresentada a metodologia, no capítulo 4 são apresentados os resultados e discussão e no capítulo 5 as conclusões.

### 2 REVISÃO DE LITERATURA

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que pode ser encontrado em rochas porosas no subsolo, associado ou não ao petróleo. Esse combustível fóssil é composto principalmente por metano, mas propano e butano também são encontrados em pequenas quantidades (BATISTA, 2003).

Nos últimos anos, o gás natural vem recebendo atenção especial devido ao potencial técnico, econômico, e às inúmeras vantagens ambientais decorrentes de sua utilização. A principal vantagem é a de possuir a maior razão H/C de todos os hidrocarbonetos e, portanto, quando queimado tende a produzir a maior quantidade de energia por  $CO_2$  formado.

As reservas brasileiras são da ordem de 1,4.  $10^{11}$ m<sup>3</sup>, com uma produção e consumo de aproximadamente 20,0.  $10^{6}$  m<sup>3</sup>/dia.

Outra vantagem na utilização do gás natural é a baixa emissão de óxidos de enxofre  $(SO_x)$  e óxidos de nitrogênio  $(NO_x)$ , visto que, baixos níveis de compostos de nitrogênio e enxofre são encontrados nas reservas de gás natural. Portanto, quando o gás natural é queimado, as quantidades liberadas de  $SO_x$  e  $NO_x$  são inferiores àquelas emitidas pela queima de óleo diesel ou gasolina. Contudo, o  $CH_4$  contribui cerca de 20 vezes mais do que o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) para o efeito estufa e, embora não esteja regulamentada, a emissão de  $CH_4$  emitido por veículos e máquinas, que utilizam gás natural como combustível será uma das maiores preocupações no futuro. Para se evitar que o  $CH_4$  não queimado seja lançado na atmosfera, uma possibilidade, e talvez a melhor, é a conversão catalítica.

Catalisadores de metais nobres costumam possuir maior atividade catalítica para a oxidação de  $H_2$ , CO e hidrocarbonetos do que aqueles à base de outros metais, por isso têm sido empregados para muitas aplicações como catalisadores de ignição e/ou de combustão.

Recentemente a tecnologia de combustão catalítica tem sido aplicada em combustores de alta temperatura tais como turbina a gás, a fim de alcançar uma alta eficiência de combustão e baixas emissões de poluentes no ar, tais como CO, NO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos não queimados. Apesar destas operações ocorrerem em torno ou acima de 1000°C, um material ativo é necessário como um catalisador de ignição para a obtenção da combustão ideal. Devido às altas temperaturas empregadas uma grande quantidade de óxidos de nitrogênio é produzida quando o gás de combustão é aquecido até a temperatura de ignição do catalisador. Sendo assim, a redução desta temperatura de ignição é de grande importância a fim de evitar a formação de NO<sub>x</sub>.

O paládio (Pd) foi reconhecido como o metal nobre mais ativo para a combustão do metano (CULLIS, 1983). O catalisador de paládio suportado em óxido de alumínio (alumina),

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tem sido mais usado para esta aplicação devido a sua alta área superficial específica e baixo custo. Devido à atividade deste catalisador ser insuficiente abaixo de 350°C novos materiais tem sido pesquisados com o intuito de obter alta atividade e menor temperatura de ignição. Esta necessidade promoveu a investigação de novos suportes catalíticos, ou seja, o emprego de outros óxidos como: óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), tendo sido observada melhor atividade catalítica na combustão do CH<sub>4</sub> sobre catalisadores de Pd/ZrO<sub>2</sub> quando comparado ao catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YANG, 2000).

A combinação das propriedades físico-químicas de óxidos puros tem sido relatada em diversos trabalhos (MARTINS, 2001) de oxidação catalítica de hidrocarbonetos, como forma de alcançar a produção de catalisadores mais ativos e estáveis para a oxidação do metano.

Esta revisão dos trabalhos publicados na literatura será apresentada na seguinte ordem: efeito do suporte, efeito das propriedades ácido-base, emprego de óxidos mistos, efeito do precursor de paládio na dispersão e a aplicação dos catalisadores na combustão do metano.

### 2.1 EFEITO DO SUPORTE

Na literatura é possível encontrar diversos tipos de suportes com diferentes estabilidades térmicas. A seguir são apresentados alguns estudos com diferentes suportes de sistemas para combustão de metano.

Chuah (1996) investigaram diferentes parâmetros de preparação que podem influenciar a área superficial específica da zircônia, isto é, tempo e temperatura de digestão, ordem de precipitação e o efeito da adição do óxido de lantânio. As amostras foram preparadas pela precipitação a partir de soluções aquosas de cloreto de zircônio (IV) com hidróxido de amônio. Os autores observaram que a ordem de adição dos reagentes afetou a área superficial, e que a digestão da zircônia hidratada (ZrO<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) foi o fator mais importante para obtenção de amostras com altas áreas superficiais, independentemente do efeito de outros óxidos ou dopantes. Foram obtidas amostras de zircônia com 220m<sup>2</sup>/g após a calcinação a 500°C e com mais de 90m<sup>2</sup>/g mesmo após um tratamento térmico a 900°C por 12h.

Tichidt (1996) investigaram as condições de precipitação e também a natureza do sal precursor de zircônio, empregando o método de precipitação gel. Os autores prepararam amostras de zircônia a partir de cloretos ou nitratos de zirconila com variações de pH, tendo sido obtido um material com área superficial específica igual a 313m<sup>2</sup>/g a partir de cloreto de zirconila e em condição de pH igual a 10.

O suporte mais comumente usado para catalisadores de paládio é a alumina e muitos estudos com catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão focados na literatura (GÉLIN; PRIMET, 2002). Entretanto, alumina não é totalmente estável a altas temperaturas que pode prejudicar a combustão do metano, ocorre uma mudança de fase a 800°C de  $\gamma$ -alumina para  $\alpha$ -alumina, resultando em uma elevada perda de área (YANG, 2000).

Outros suportes mais estáveis podem melhorar o desempenho dos catalisadores de paládio, Cullis e Willat (1983) testaram titânia, óxido de tório e óxido de estanho e observaram que o paládio nestes suportes foi menos ativo para a oxidação do metano do que quando suportado em alumina. Epling e Hoflund (1999) compararam catalisadores com 5% de paládio suportados em ZrO2 e Al2O3, ambos preparados sobre as mesmas condições e calcinados a 280°C, eles observaram que a conversão do metano foi de 60% quando suportado sobre Pd/ZrO<sub>2</sub> e se manteve constante por mais de 13h. Entretanto, a conversão do metano para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou de 15 para 40% nas primeiras 2,5h e permaneceu aproximadamente constante pelas próximas 7,5h, tendo diminuído para 33% depois de 10h. Com as observações realizadas os autores também concluíram que as propriedades dos suportes dependem diretamente do método de síntese e da presença ou não de aditivos. A ZrO<sub>2</sub> têm sido usada como suporte para paládio por outros pesquisadores (SEIMANIDES, STOUKIDES, 1986; MARTI, 1993), sendo que Ribeiro (1994) demonstrou que com o catalisador Pd/ZrO<sub>2</sub> pode se trabalhar com uma taxa de reação maior do que com o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de trabalhos que estudaram os efeitos da carga de catalisadores de paládio, temperatura de calcinação e pré-tratamento (CARTENS, 1998).

Ainda encontram-se publicações sobre o uso da zircônia e alumina como suportes para catalisadores de ródio utilizando óxidos mistos de ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como o trabalho de Burch e Loader (1996) que investigaram que o uso da zircônia como suporte de Rh gera catalisadores contendo óxido de ródio que são facilmente reduzidos. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de um suporte com grande área superficial, que foi pré-sinterizado com a finalidade de estabilizar a área superficial. Assim, após a calcinação a 700°C, o Rh suportado em 10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou boa atividade para a combustão do CH<sub>4</sub> da mesma forma que o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e foi ainda mais ativo do que o catalisador de mesmo teor de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores concluíram que o uso da zircônia é apropriado para reações de combustão, no entanto leva à obtenção de catalisadores menos seletivos para a redução do NO se comparados àqueles de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição de 20% de Zr em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica, porém não impede a interação Rh - alumina.

CIUPARU (2000) estudou amostras de  $ZrO_2$  que geralmente contém cátions Hf<sup>+4</sup> e também Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Y<sup>+3</sup> intencionalmente adicionados para estabilização do óxido. A zircônia foi preparada através do precursor de nitrato de zirconila e foram feitas duas preparações: A primeira o precursor foi digerido por 144h/100°C em solução aquosa de hidrazina e a segunda usando as mesmas condições em amônia. Em ambos os casos o pH foi mantido a pH = 8,5. O gel foi lavado até desaparecer o íon NH<sub>3</sub>, filtrado, secado a 120°C/6h e calcinado a 550°C sobre fluxo de O<sub>2</sub>/6h. Para a caracterização do óxido foi usado o DRX, BET e DRS. As áreas superficiais dos dois óxidos preparação foram de 242m<sup>2</sup>/g para o primeiro e de 148m<sup>2</sup>/g para o segundo método de preparação. Os autores observaram através de DRX, que após a calcinação a 550°C, a ZrO<sub>2</sub> é amorfa usando a primeira preparação e a ZrO<sub>2</sub> é tetragonal usando a segunda preparação. As seguintes transformações polimórficas e suas respectivas temperaturas de transformação são mostradas abaixo:

Amorfa (A)  $\rightarrow$  Tetragonal (T)  $\rightarrow$  Monoclínica (M)

sendo:

Amorfa para Tetragonal temperatura de 550 a 750°C,

Tetragonal para Monoclínica temperatura de 1100 a 1200°C

A transição de A  $\rightarrow$  T também foi observada em medidas de DRS como um pico exotérmico sem mudança de massa entre 550 a 730°C para as duas amostras.

Estudando catalisadores de paládio suportados em diferentes óxidos Escandom (2005) preparou quatro catalisadores com teores de paládio entre 0,8 a 1%, sendo eles: (0,84%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,88%Pd/SiO<sub>2</sub>, 0,90%Pd/TiO<sub>2</sub>, 1%Pd/ZrO<sub>2</sub>-Y e 0,97%Pd/ZrO<sub>2</sub>-La). Os precursores usados foram o Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e PdCl<sub>2</sub> e o método de impregnação foi a impregnação a seco. Após a secagem a 100°C e a calcinação a 550°C/2h em ar, os catalisadores foram reduzidos com H<sub>2</sub>/500°C a pressão atmosférica por 1h. Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de hidrogênio e DRX. Para o teste catalítico de oxidação do metano foi usada uma massa 0,3g de catalisador e 1g de material inerte como diluente e a reação foi realizada em um reator de leito fixo. A formação do CO não foi detectada em qualquer experimento. Dois tipos de experimentos foram realizados: light-off (em que a temperatura foi aumentada de 150 para 550°C com uma rampa de 2°C/min) e experimentos de envelhecimento (com a duração de 15-96h a uma temperatura de 450°C). Os autores observaram também que a atividade específica aumentou com a diminuição do teor em peso de paládio. Segundo os autores, entre os suportes testados, a alumina, a sílica e a zircônia apresentaram desempenho semelhantes na oxidação do metano sobre catalisadores de paládio, já o pior desempenho foi com o suporte de titânia. Os suportes de zircônia apresentaram alta estabilidade, especialmente no caso de serem dopados com ítrio, não sendo desativados em temperaturas abaixo de 500°C, e ainda foi observado também que o tratamento de redução do paládio não melhorou o desempenho catalítico de oxidação do metano.

### 2.1.1 Efeito das propriedades ácido-base superficiais

Desde que Parry (1963), propôs, em seu estudo pioneiro, o uso de piridina como molécula sonda na determinação da acidez de superfícies, através de medidas de infravermelho de piridina adsorvida, vários autores têm estudado a interação da piridina com vários tipos de alumina. Este método até então passou a ser pioneiro na determinação da acidez superficial de óxidos.

Nortier (1990) ao estudar os efeitos da cristalinidade e da morfologia nas propriedades superficiais da  $\gamma$ -alumina verificou que, quanto mais cristalina a amostra, o número de sítios ácidos de Lewis foi maior e mais forte. O autor não detectou a presença de sítios ácidos de Bronsted nas amostras analisadas. Naito e Tanimoto (1995) estudaram zircônia suportada em alumina por impregnação do suporte com solução de tetrapóxido de zircônio, tendo obtido os resultados de XPS que sugerem a dispersão em monocamada até 17,1% p/p de zircônia, mas há considerável perda de dispersão acima deste valor. Os autores relatam a possibilidade de uma interação entre o Zr e o Al, com formação de ligação tipo Zr-O-Al. O fato do número de sítios ácidos de Lewis na amostra com baixo teor de zircônia ser próximo ao valor encontrado para as aluminas puras sugere que possa estar havendo substituição de átomos de alumínio por átomos de zircônio. O número de sítios ácidos começa a decrescer conforme o DRX vai detectando a presença de cristais de zircônia no material preparado. Atualmente a acidez total superficial de óxidos tem sido realizada através dos estudos de n-butilamina adsorvida, Melo (1999) estudou a força ácida de catalisadores de cobre suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela técnica de TGA/DTG usando n-butilamina. Após a impregnação, os catalisadores foram calcinados a 450°C(5h) em fluxo de N<sub>2</sub> seguido pela redução com H<sub>2</sub>. As análises de acidez total das amostras (10-50mg) saturadas com n-butilamina foram realizadas usando uma termobalança e esta foi aquecida de 30 a 600°C a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de N<sub>2</sub> (50ml/min). A acidez total foi calculada a partir da massa de n-butilamina dessorvida dos sítios ácidos do catalisador, sendo expressa em mols de n-butilamina por grama de catalisador. Através das análises de ATG/DTG (Figura 2.1) os autores puderam observar quatro perdas de massa, estes picos correspondem a dessorção e a decomposição térmica da n-butilamina. O primeiro pico em torno de 28°C (301K) a 112°C (385K) é devido à dessorção de moléculas de água; o segundo pico entre a temperatura de 113°C (386K) a 207°C (480K) representa a dessorção da n-butilamina; o terceiro pico entre a temperatura de 208°C (481K) a 281°C (554K) aparece devido à dissociação da n-butilamina em amônia e buteno; já o quarto pico na faixa de 282°C (555K) a 604°C (877K) é devido a degradação das diaminas. O segundo, terceiro e quarto picos correspondem aos sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente. As entalpias de dessorção ainda segundo os autores são diretamente proporcionais à força ácida em cada faixa de temperatura específica.



Figura 2.1: Curva de TG do catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Melo, 1999).

Araújo (2000) estudou a acidez total e a força de sítios ácidos em uma peneira molecular SiMCM-41. A n-butilamina que é uma base forte tem sido usada na caracterização da acidez superfícial de catalisadores, esta base reage com sítios ácidos presentes na superfície e o número de sítios ácidos pode ser determinado pela quantidade da base adsorvida, ou seja, necessária para alcançar o ponto de saturação destes sítios. Através das análises de TGA (Figura 2.2), os autores desenharam três perdas de massa: A primeira (a) devido à dessorção de moléculas de água (temperatura em torno de 96°C) e a segunda (b) e a terceira (c) devido a dessorção de materiais orgânicos (temperatura entre 96 a 300°C). Os autores determinaram que a energia de dessorção da n-butilamina foi de 90,7KJ/mol, tendo sido concluído que esta peneira molecular apresentava apenas sítios ácidos fracos. Devido às altas porcentagens de massa perdida, os autores observaram que esta peneira possui uma alta porosidade. O total de massa perdida foi de 45,9%, sendo 6,8% de água e 39,1% de materiais

orgânicos voláteis. Os autores também observaram que a quantidade de n-butilamina dessorvida/massa da amostra foi de 0,927mmol/g, na faixa de temperatura de 93 a 235°C.



Figura 2.2: Curva de SiMCM-41; a – molécula de água; b e c orgânicos. Taxa de aquecimento: 10°C/min (Araújo, 2000).

# 2.1.2 Óxidos mistos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Vários métodos têm sido descritos na literatura para a obtenção da zircônia associada com alumina, o que promove materiais com altas áreas superficiais. A seguir serão descritos estes trabalhos.

Pineda (1999) em seus estudos de preparação de óxidos mistos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ZrO<sub>2</sub> observaram que para as aplicações de catálise heterogênea, a zircônia ou os óxidos mistos devem possuir propriedades texturais adequadas. Os autores trabalharam com o método solgel e usaram como precursores tri-sec-butóxido de Al, etanol, NH<sub>4</sub>OH e n-butóxido de Zr. Após a preparação, o gel formado foi secado a 70°C por 12h e calcinado a 500°C por 4h. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia IR (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TGA), dessorção térmica programada (TPD) e adsorção física de N<sub>2</sub>-método Brunauer-Emmett-Teller (BET). O método sol-gel promoveu sólidos com altas áreas superficiais específicas (BET) áreas entre 283 e  $354m^2/g$  e apresentaram grande porosidade (diâmetro dos poros de aproximadamente 200Å). A análise de difração de raios-X não identificou a estrutura cristalina correspondente para a zircônia, indicando que esta pode estar na forma amorfa ou acoplada na estrutura da alumina.

Os autores prepararam as amostras:  $Al_2O_3-5\%$ ZrO<sub>2</sub>,  $Al_2O_3-10\%$ ZrO<sub>2</sub> e  $Al_2O_3-20\%$ ZrO<sub>2</sub>, as quais apresentaram áreas específicas de:  $289m^2/g$ ,  $283m^2/g$  e  $354m^2/g$ , respectivamente.

Lakshmi (2000) estudou catalisadores de vanádio suportados sobre  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> pelo método sol-gel. Para a preparação dos suportes, o método sol-gel foi aplicado empregando-se como precursores o tri-sec-butóxido de Al e n-propóxido de Zr que foram dissolvidos em n-propanol. O agente complexante (2,4 pentanodial) foi adicionado a esta solução seguido pela hidrólise com água deionizada. O gel obtido foi envelhecido a temperatura ambiente por 12h, secado a 120°C por 12h e calcinado a 500°C por 15h para remover os resíduos orgânicos. Os materiais foram caracterizados por DRX e BET. Através das análises de BET, os autores obtiveram as seguintes áreas superficiais específicas: para a  $Al_2O_3$  (325m<sup>2</sup>/g), para a ZrO<sub>2</sub> (30m<sup>2</sup>/g) e para a  $Al_2O_3$ -5%ZrO<sub>2</sub> (218m<sup>2</sup>/g).

Domingues (2000) estudou a síntese sol-gel de óxidos mistos para formação de soluções sólidas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ZrO<sub>2</sub>. O método sol-gel mostrou ser adequado para a preparação de óxidos com altas dispersões das fases oxidas, embora as propriedades destes sistemas tenham sido relatadas, os autores realizaram um estudo sistemático sobre a formação das soluções sólidas e a possível correlação com suas propriedades catalíticas de desidratação e desidrogenação do 2-propanol. Neste estudo, a solução sólida foi preparada pelo método solgel: utilizando como precursores o tri-secbutóxido de Al e propóxido de Zr, que após a formação do gel e envelhecimento o sólido foi secado em vácuo primário (10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> torr) e calcinado a 550°C por 3h. as anostras foram caracterizadas por difração de raios-X, adsorção física de N<sub>2</sub> (método BET), microscopia eletrônica e potenciometria. Pelo DRX os autores observaram que a zircônia é constituída por várias fases cristalográficas: 30% m-ZrO<sub>2</sub>, 42% t- $ZrO_2$  e 28% c- $ZrO_2$ , sendo estes valores encontrados em 2 $\theta$ = 28,2 e 31,5 para a zircônia monoclínica, 30,2 e 35 para a zircônia tetragonal e entre 50,5 e 59,5 para a zircônia cúbica. Os picos largos de difração indicaram que estes sólidos foram constituídos de cristais muito pequenos altamente dispersos. A isoterma BET mostrou um perfil tipíco IV, típica de mesoporos em um intervalo 20Å< dp < 500Å e a área BET das amostras variaram de 200 a  $250m^{2}/g$ .

Franco (2001) focou em seus trabalhos uma série de três catalisadores consistindo de  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> tendo uma composição relativa de 50-50, 20-80 e 0-100% respectivamente. Tais materiais foram preparados e caracterizados com respeito a sua textura, tendo sido sua atividade catalítica medida na desidratação do 2-propanol a 180°C e na isomerização do nhexano a 250°C a 1 atm. Estes óxidos mistos foram sintetizados por meio do método sol-gel.

A partir do propóxido de Zr e tri-sec-butóxido de Al usando álcool isopropílico como solvente. As soluções resultantes foram envelhecidas por 24h a temperatura ambiente, secadas a 120°C por 12h e calcinadas a 650°C por 4h. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, adsorção de N<sub>2</sub> (método BET) e MEV. Os resultados de área superficial específica dos suportes apresentados foram: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50%ZrO<sub>2</sub> ( $361m^2/g$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80%ZrO<sub>2</sub> ( $248m^2/g$ ) e ZrO<sub>2</sub> pura ( $88m^2/g$ ). Os autores concluíram que há uma substancial contribuição da fase alumina no desenvolvimento da área superfícial dos materiais; por exemplo, óxidos mistos consistindo de 20-80 e 50-50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> apresentaram uma área superfícial específica superior em relação a ZrO<sub>2</sub> pura.

Enache (2003) em seus estudos revelou um bom comportamento do suporte misto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ZrO<sub>2</sub> no hidrotratamento e no craqueamento do petróleo. A escolha da ZrO<sub>2</sub> foi devido a sua maior atividade catalítica quando comparada a de outros suportes clássicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> e também pela estabilidade térmica do sistema misto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Para tanto foi usada uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com área superficial específica de  $173m^2 \cdot g^{-1}$  e volume de poros de 0,49cm<sup>3</sup>. Os autores prepararam três suportes AZ-1 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9,8%ZrO<sub>2</sub>), AZ-2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10,7%ZrO<sub>2</sub>) e AZ-3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10,8%ZrO<sub>2</sub>) usando o método sol-gel e os suportes obtidos foram então caracterizados por: BET, MET e DRX. O objetivo da adição da ZrO2 nos óxidos mistos foi o de promover uma melhor estabilização hidrotérmica da alumina. Os autores concluíram que a estabilidade hidrotérmica dos suportes finais será uma função do: 1) método de preparação, que influencia a localização das partículas de ZrO<sub>2</sub> dentro dos poros da alumina, conduzindo a uma maior estabilidade e a uma maior dispersão das partículas de ZrO<sub>2</sub> 2) temperatura de calcinação do suporte final: maior temperatura de calcinação, maior estabilidade hidrotérmica do suporte final. A exceção para esta regra é o AZ-3, que para temperaturas abaixo de 700°C, o tamanho das partículas ZrO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura. De acordo com os autores, a melhor estabilidade hidrotérmica foi obtida para a amostra preparada pela impregnação com um composto alcóxido (AZ-2). Segundo os autores, os resultados obtidos para a área superficial foram os seguintes: para o suporte AZ-1 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9,8%ZrO<sub>2</sub>) foi encontrada uma área de  $(191m^2/g)$ , para o suporte AZ-2  $(Al_2O_3-10,7\%ZrO_2)$ foi encontrado uma área de (172m<sup>2</sup>/g) e para o suporte AZ-3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20,8% ZrO<sub>2</sub>) foi encontrado uma área de  $(172m^2/g)$ .

Souza (2003) estudou a zircônia sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo desde 3,75 até 25% em peso de zircônia. O precursor usado foi o acetilacetonato de zircônio dissolvido em benzeno (d = 1,70g/dm<sup>3</sup>). Duas séries de catalisadores foram preparadas, sendo a primeira consistindo de

quatro impregnações ao ponto úmido separadas por etapas de secagem a vácuo, a 52-56°C, no próprio equipamento onde se efetuava a impregnação (Rotavapor). Para obterem-se teores de zircônio superiores ao máximo obtido nestas quatro impregnações (8,2% em massa de ZrO<sub>2</sub>), o material era removido do rotavapor, secado a 120°C sob corrente de nitrogênio por 2h, exposto a corrente de nitrogênio saturado com vapor de água, a 110°C, por 4h, e finalmente calcinado em mufla a 550°C por 6h. Este ciclo de impregnações-secagem-hidrólise-calcinação era repetido tantas vezes quanto necessário para a obtenção do teor de zircônio desejado (3 ciclos, para o material com maior teor de zircônio). Os materiais preparados segundo a descrição acima serão denominados de série IU. Visando simplificar o procedimento, uma segunda série foi preparada na qual, ao invés das quatro impregnações ao ponto úmido sucessivas, efetuava-se somente uma etapa de impregnação com excesso de solução, na qual se introduzia teor de zircônio igual ao total das quatro impregnações sucessivas. Nestas impregnações com excesso de solução, empregavam-se 5cm<sup>3</sup> de solução de acetilacetonato por grama de alumina. As etapas de secagem-hidrólise-calcinação eram idênticas ao descrito para a série IU. Os materiais preparados empregando-se a impregnação com excesso de solvente serão denominados série IE. A nomenclatura adotada para as amostras consiste dos prefixos IU e IE, seguidos por um número que corresponde ao teor de zircônio, em termos de percentagem relativa à monocamada teórica. A tabela abaixo mostra os dados das séries IU e IE.

Amostra	% ZrO <sub>2</sub> p/p	A. E. $(m^2/g)$	$D_{p}$ (nm)
Alumina	-	224	10,9
IU15	2,1	212	11,7
IU33	9,4	208	11,4
IU50	10,3	205	11,9
IU66	13,4	209	11,6
IU100	20,1	203	11,9
IE5	2,5	209	11,9
IE33	7,7	210	11,4
IE50	13,4	206	11,4
IE66	16,1	202	11,6
IE100	21,4	200	11,6
Zircônia	100	44	9,3

Tabela 2.1 – Teores de zircônia determinados por plasma e parâmetros texturais das amostras (Sousa, 2003)

Os teores de zircônio das amostras foram determinados por ICP-MS, para as áreas e os volumes de poros foi usado o método B.E. T usando N<sub>2</sub> a -196°C foi usado também a DRX e

o XPS. Devido às limitações de solubilidade do precursor em benzeno, e à baixa proporção de zircônio na molécula do precursor, foi necessário utilizar múltiplos ciclos de impregnaçãosecagem-calcinação. Tentativa de simplificar o procedimento de preparo, substituindo-se grupo de etapas de impregnação ao ponto úmido por uma impregnação com excesso de solvente, conduziu a perda d dispersão da fase suportada, devido à deposição preferencial da Zr na superfície externa dos grãos do suporte.

De acordo com os autores, embora o método de preparo empregado, especialmente na série IU, seja de alguma complexidade, os resultados obtidos, em termos de dispersão das espécies suportadas, foram melhores do que os reportados na literatura, utilizando outros precursores (n-propóxido de zircônio em solução de propanol, Zr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em solução aquosa) e métodos de deposição mais simples.

Rao (2004) estudou os efeitos da adição da alumina sobre a composição de um sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> contendo 15, 50 e 85% em massa de alumina pela mistura de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com gel de Zr (OH)<sub>2</sub> sólido pelo método de precipitação. Os precursores usados foram ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O e solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH. O gel foi lavado com uma mistura de água deionizada até que o íon cloro fosse removido (testado com solução de AgNO<sub>3</sub>) com um pH em torno de 10. A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em pó e uma pequena quantidade de polietileno glicol foram adicionadas no gel e esta mistura foi para um moinho de bolas por 24h. A lama foi lavada com etanol para remover a H<sub>2</sub>O e então foi secada em forno a 110°C. A calcinação dos pós foi realizada em ar a 600°C por 2h. O óxido de alumínio foi caracterizado por análise térmica diferencial, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. A Tabela 2.2 abaixo mostra o tamanho de cristais e a composição da ZrO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de calcinação. Como esperado, o tamanho das partículas de zircônia aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. A fase t-ZrO<sub>2</sub> foi obtida no óxido misto com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depois da calcinação na faixa de temperatura de 500 a 750°C. Isto revela, segundo os autores, que a quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode inibir a nucleação e o crescimento dos grãos de zircônia. Acima da temperatura de calcinação de 800°C, algumas partículas de t-ZrO<sub>2</sub> são transformadas em m-ZrO<sub>2</sub>. Desse modo o teor da t-ZrO<sub>2</sub> diminui com o aumento da temperatura de calcinação de 800 para 1000°C. Quando a temperatura de calcinação é maior que 1000°C uma grande quantidade de aglomerados sólidos existe no pó.

	. , ,		
Temperatura	Composição da		Tamanho
e calcinação (°C)	fase da zircônia		dos cristais (nm)
450	-		-
500	t-ZrO <sub>2</sub>		7
600	t-ZrO <sub>2</sub>		9
700	t-ZrO <sub>2</sub>		10
750	t-ZrO <sub>2</sub>		11
800	95% vol t-ZrO <sub>2</sub> e 5% vol	m-	
	$ZrO_2$		14
900	82% vol t-ZrO <sub>2</sub> e 18% vol	m-	
	$ZrO_2$		18
1000	31% vol t-ZrO <sub>2</sub> e 69% vol	m-	
	$ZrO_2$		22
1100	37% vol t-ZrO <sub>2</sub> e 63% vol	m-	
	$ZrO_2$		31
1200	56% vol t-ZrO <sub>2</sub> e 44% vol	m-	
	$ZrO_2$		35
1300	66% vol t-ZrO <sub>2</sub> e 34% m-Zr	$O_2$	37

Tabela 2.2 – Tamanho de cristais e composição da ZrO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de calcinação. (RAO et al., 2004)

t-ZrO<sub>2</sub>: fase tetragonal m-ZrO<sub>2</sub>: fase monoclínica

Reddy (2005) estudaram a preparação de um óxido misto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%ZrO<sub>2</sub>. O gel foi obtido pelo método de co-precipitação homogênea de ZrOCl<sub>2</sub>. 8H<sub>2</sub>O pela precipitação com solução de amônia. O precipitado formado foi secado a 120°C por 12h e calcinado a 650°C/750°C por 5h. Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas, tais como: DRX, TGA, BET, NH<sub>3</sub>-TPD e XPS, e foram avaliados na acetilação de álcoois e aminas em fase líquida. Pela técnica de DRX, foi observada a presença da ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Alguns picos de difração largos devido à zircônia tetragonal foram observados. Nenhum pico independente devido à alumina cristalina foi notado indicando que a alumina esta misturada homogeneamente com a zircônia. Um aumento na temperatura de calcinação de 650 para 750°C, levou a uma melhor cristalização da zircônia. Foi observado também que a incorporação da zircônia na estrutura da alumina estabilizou o óxido misto. O resultado da área específica do suporte do óxido misto (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%ZrO<sub>2</sub>) foi de 119m<sup>2</sup>/g.

### 2.2 EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA DISPERSÃO

Sekizawa (2000) estudou o sistema Pd/SnO<sub>2</sub> mais detalhadamente e observaram que a atividade do catalisador é fortemente influenciada pelo procedimento de preparação, principalmente o precursor de paládio e o tratamento térmico aplicado ao suporte. Temperaturas de calcinação elevadas, da ordem de 800°C, favorecem a oxidação do metano, sendo seu efeito pouco significativo a partir deste patamar.O SnO<sub>2</sub> em pó foi obtido de um pó comercial e hidrolisado a partir do SnCl<sub>4</sub>. Os pós dos óxidos foram pré-calcinados a 500-1400°C por 5h em ar. Os catalisadores de paládio foram preparados pelo método de impregnação a seco usando SnO<sub>2</sub> em pó e um sal de Pd (Pd (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>OO)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e PdSO<sub>4</sub>. A carga de paládio nos suportes variou de 1 a 10% em peso. Os catalisadores foram secados e subsequentemente calcinados em ar a 600-1000°C por 5h. As áreas específicas dos suportes foram determinadas por B.E.T usando adsorção de nitrogênio.As partículas de paládio depositadas sobre o SnO2 foram observadas através da MET. Os autores concluíram que a atividade catalítica é fortemente dependente do procedimento de preparação. Pd/SnO<sub>2</sub> preparado com impregnação de solução aquosa de Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> demonstraram excelente atividade catalítica em relação ao outros catalisadores. A atividade do catalisador  $Pd/SnO_2$  foi deteriorada pelo vapor de água, mas a extensão desta deterioração foi menor do que o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Segundo Persson (2003) observaram que a  $\gamma$ -alumina (S<sub>g</sub> = 144m<sup>2</sup>/g) usada como suporte em catalisadores de Pd, foi preparada pelos métodos incipiente úmido, grafite e a técnicas de microemulsão. A técnica de impregnação a seco consistiu em depositar o paládio sobre a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando como precursor o Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dissolvido em água deionizada. Na técnica de grafite o paládio foi depositado sobre a superfície da γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e foi usado o pentanodiato 2,4 como precursor. Este sal de paládio foi dissolvido separadamente em butanol antes da impregnação. Esta técnica foi realizada por 6h em uma atmosfera inerte no ponto de ebulição do butanol (117°C). A técnica de microemulsão difere das outras duas técnicas devido as partículas serem preparadas sem terem contato com o suporte. A microemulsão consiste de pequenos agregados chamados micelas, que em solução aquosa permite se dissolver o metal precursor. Para cada método de preparação foram usados 5% de Pd sobre y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todas as amostras foram primeiramente calcinadas a 500°C por 3h para evitar qualquer desativação térmica durante a reação. Os catalisadores foram aquecidos sobre uma superfície de tubos multilite (diâmetro de 4 mm) para testar sua atividade catalítica na combustão do metano. Os pós foram primeiramente dispersos em uma solução de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O. A lama seca foi para um moinho de bolas por 24h para se obter uma suspensão homogênea. Os tubos multilite foram imersos em solução de HCl na razão de temperatura por 2-3 min para obter uma área superficial que melhora a aderência da lama catalítica na superfície do tubo. A seguir, os tubos foram imersos em uma solução de HNO<sub>3</sub> a 80°C por 5 min para a formação dos óxidos superficiais. Os tubos foram então mergulhados na lama catalítica, secos a temperatura ambiente e calcinados a 1000°C por 4h. Para certificar que a camada catalítica sobre o tubo e o catalisador em pó consistia de iguais percentuais de peso, as amostras de Pd foram examinadas por EDX. Além disso, a conversão foi observada como sendo maior para o catalisador preparado pelo IW, em comparação aos catalisadores preparados pelas outras técnicas de deposição. Já os catalisadores preparados por uma das técnicas de microemulsão exibiram uma baixa atividade sobre as condições empregadas.

Símplicio (2005) estudou as propriedades catalíticas de sistemas PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de combustão do metano. Os catalisadores foram preparados por diferentes rotas e precursores de paládio de modo a obter diferentes dispersões de PdO. Os sais utilizados como precursores foram o nitrato Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, acetilacetonato PdC<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> e cloreto de paládio (PdCl<sub>2</sub>). As amostras obtidas a partir do cloreto e nitrato de paládio foram preparadas impregnando-se a alumina com soluções aquosas destes sais, enquanto que aquela obtida a partir de acetilacetonato foi preparada impregnando-se a alumina com uma solução do precursor em tolueno. Após as impregnações os materiais obtidos foram secos a 110°C por 2h e calcinados a 600°C sob fluxo de ar por 10h. As rotas empregadas foram: a impregnação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com as soluções de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> e acetilacetonato de paládio usando o método poliol, no qual, a deposição do paládio é realizada em um líquido poliol, como, por exemplo, etilenoglicol. As amostras obtidas a partir do cloreto, nitrato e acetilacetonato de paládio foram denominados PAC-6, PAN-6 e PAA-6. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), medidas de área específica e temperatura programada de dessorção (TPD) de O<sub>2</sub>. Os autores concluíram que o uso de diferentes precursores e as rotas de preparação desempenham um importante papel nas propriedades dos catalisadores. O tamanho de partícula do paládio e a estabilidade térmica do PdO foram modificadas, resultando em diferentes propriedades em relação a combustão do metano. O método poliol e o acetilacetonato geraram partículas de PdO bem dispersas sobre a alumina. Esta alta dispersão resultou em catalisadores com alta estabilidade térmica.

### 2.3 COMBUSTÃO CATALÍTICA DO METANO

A combustão catalítica no tratamento de gases de combustão tem como objetivo, eliminar traços de compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos residuais ou outros compostos orgânicos presentes nos gases de exaustão de processos químicos, petroquímicos e automotivos.

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

Uma grande aplicação da combustão catalítica dos gases de combustão está no tratamento das emissões provenientes do uso do GNV. O uso do GNV apresenta grandes vantagens, como a maior razão H/C entre os combustíveis fósseis, o que significa uma combustão mais limpa do que os combustíveis tradicionais como o diesel e a gasolina. Além disso, as quantidades de emissões de gases poluentes, como  $NO_x$ ,  $SO_x$  e particulados, são bem menores. Alguns testes realizados em ônibus na Europa mostraram que quando se utilizava diesel como combustível havia emissão de 5g de  $NO_x$  por kWh, enquanto que com o uso de GNV eram produzidos menos de 2g por kWh.

No Brasil, com o crescente aumento da demanda de GNV em grandes centros urbanos, medidas neste sentido foram elaboradas para diminuir a emissão de poluentes gerados pelo uso deste combustível.

A relação entre a estrutura de um catalisador e a taxa de reação por sítio catalítico  $(FR_0)$  tem sido estudada desde 1929. Os primeiros estudos sobre esse assunto foram realizados por Boreskov (1956). O autor estudou o comportamento de catalisadores em diferentes reações (hidrogenação do benzeno, oxidação do SO<sub>2</sub>, síntese da amônia e oligomeração do acetileno).

Boudart (1968) e colaboradores estudando reações catalisadas por metais suportados observaram que, para certas reações, a taxa de reação por área superficial do metal era insensível a variação do tamanho médio dos cristalitos do metal. Essas reações foram chamadas de insensíveis à estrutura do catalisador. Ao contrário, para algumas reações, os autores verificaram que a taxa de reação por área superficial do metal variava com a alteração

do tamanho médio dos cristalitos do metal. Essas reações foram denominadas de sensíveis à estrutura do catalisador.

Contudo, de forma geral, a sensibilidade à estrutura do catalisador está relacionada ao número de átomos superficiais do sítio catalítico e à sua disposição. Quanto maior o número de átomos no sítio catalítico, necessários para a adsorção das espécies na etapa determinante, maior a sensibilidade da taxa de reação à estrutura do catalisador.

Na oxidação do CH<sub>4</sub>, a questão da sensibilidade à estrutura, discutida na literatura, apresenta algumas divergências. Por exemplo, Cullis e Willat (1983), verificaram que a reação independe do tamanho dos cristalitos do Pd; Baldwin e Burch (1990), observaram uma variação na freqüência de rotação (FR<sub>0</sub>), sobre uma série de catalisadores, mas nenhuma relação entre o tamanho dos cristalitos de Pd e a FR<sub>0</sub>; Hicks (1990), verificaram que a FR<sub>0</sub> é maior para grandes partículas de Pd; Ribeiro (1994) observou que usando partículas de Pd na faixa de 1 a 10nm, preparadas com diferentes precursores metálicos e suportes, não houve variação significativa na taxa de reação de oxidação do metano.

Mais recentemente, Fujimoto (1998), estudando a combustão do CH<sub>4</sub> sobre cristalitos de paládio, entre 4 e 10nm, suportados em ZrO2 ou Al2O3, concluíram que essa reação é sensível à estrutura do Pd. O autor considerou duas possibilidades para explicar seus resultados sobre a sensibilidade da oxidação total do CH<sub>4</sub> à estrutura do Pd. A primeira considera que pequenos cristalitos de Pd estão fortemente ligados ao oxigênio e com isso diminuem a estabilidade e a densidade superficial de vacâncias de oxigênio. Outra possibilidade é que o PdO<sub>x</sub> formado seja um óxido irregular ou tenha grãos com tamanhos ou estrutura determinada apenas pelo mecanismo de oxidação.Como apresentado anteriormente, alguns estudos indicam que a oxidação total do CH<sub>4</sub> é sensível à estrutura do Pd e outros mostram exatamente o contrário. Contudo, a taxa de oxidação do Pd parece ser afetada pelo tamanho dos cristalitos do Pd. As diferenças apresentadas sobre a dependência da FR<sub>0</sub> com o tamanho dos cristalitos de Pd podem ser atribuídas a diversos fatores, tais como o tratamento térmico dado ao catalisador, as interações entre o Pd e O2 e entre o Pd e o suporte ou a mudança entre as fases de PdO e Pd. Por exemplo, em ar, a pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 779°C, a fase termodinamicamente estável é o PdO, enquanto Pd metálico é estável acima de 779°C. Diferenças na FR<sub>0</sub> foram atribuídas a aglomerados de PdO<sub>x</sub> com estrutura superficial que varia sensivelmente com o tipo de suporte e tamanho dos aglomerados.

Ruckenstein (1981) estudou catalisadores de Pd, com tamanho de partículas de 3 a 35nm suportadas em filmes de alumina, após exposição desses ao oxigênio, nas temperaturas

de 350°C, 500°C, 750°C e 920°C, usando microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo analisada a mesma região da amostra Pd em cada temperatura. Após oxidação em  $O_2$  a 350°C, as amostras apresentaram grandes cristalitos de Pd (> 15nm) por outro lado, pequenos cristalitos de Pd apresentaram um comportamento mais drástico, visto que os cristalitos de Pd se espalharam sobre o suporte e suas formas se tornaram irregulares. Então, ficou evidenciado que o tamanho dos cristalitos do Pd tem influência na oxidação dos mesmos, sendo esse efeito menos pronunciado em altas temperaturas. Complementando este trabalho, os autores estudaram o comportamento dos cristalitos de Pd, após serem reduzidos com H<sub>2</sub> nas temperaturas de 650, 725 e 750°C. A sinterização dos cristalitos do Pd foi observada em todas as temperaturas sendo um fenômeno complexo que pode ocorrer através de vários mecanismos, tais como migração dos cristalitos do Pd. Quando a temperatura da oxidação total do CH<sub>4</sub> excede a de decomposição do PdO, ocorre uma desativação do catalisador, a qual pode ser atribuída à formação de Pd metálico. Outro fator importante na oxidação total do CH<sub>4</sub> é a inibição da taxa de reação causada pelos produtos, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.

### 2.3.1 O Sítio Ativo

Desde 1961, sabe-se que o paládio é o metal mais ativo para a oxidação completa do metano. Muitos autores tentam desde então entender qual é a fase ativa na reação, as quais podem ser o paládio metálico, o cátion paládio ou a combinação de ambos.

McCarty (1995) motivado com a histerese do ciclo de redução e reoxidação apresentada por Farrauto (1992) e pelos resultados de Sekisawa (1993), resolveu estudar a cinética de decomposição do PdO no sistema PdO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 absorvendo 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.

Já Baldwin (1990) sugeriu que na combustão do metano, a formação e atividade de PdO obtido por diferentes tratamentos de oxidação de Pd suportado, dependem de reestruturação dos cristalitos do PdO. Entretanto, todos esses estudos incluindo o de McCarty (1995), não podem determinar a natureza do sítio ativo a partir das medidas de velocidades relativas. Já Briott e Primet (1991) concluíram que as diferenças nas velocidades de combustão e na morfologia da partícula de PdO mássico estão relacionadas ao tamanho dos cristalitos de Pd medidos após a redução. McCarty também concorda com Farrauto (1992), no sentido de que muitas das mudanças na atividade catalítica são dependentes da temperatura e independente do tempo de reestruturação do sítio catalítico, provavelmente devido à formação de complexos superficiais metaestáveis como PdO<sub>2</sub> ou Pd(OH)<sub>2</sub>, 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 (1996) sugeriu que a reação de combustão do 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, Muller (1999) 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, Fujimoto (1996) propôs 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 cristalitos de PdO representado por Pd-PdO. Anos depois, estes autores concluíram que o mecanismo completo é semelhante ao mecanismo de redução-oxidação de Mars-Van Krevelen (Figura 2.3), onde os átomos de C na fase gasosa, ou o CH<sub>4</sub> fisissorvido, interage com um sítio de paládio insaturado na superfície do cristalito de PdO.Os átomos de hidrogênio são retirados sequencialmente 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 paládio metálico em contato atômico com  $PdO_x$ , durante a oxidação do metano.



Figura 2.3 Esquema de dissociação do metano na coexistência do sítio Pd-PdO. (FUJIMOTO,1996)

Pefferle (2001) investigou o mecanismo de reação da combustão catalítica de metano em baixas temperaturas usando isótopos de oxigênio na mistura reacional injetada. Para isso, utilizaram a técnica de injeção por pulsos no leito do catalisador (PdO/ZrO<sub>2</sub>) e monitoraram a distribuição do isótopo de oxigênio nos produtos de reação (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). 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 elevadas. 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 de reação.
# **3 METODOLOGIA**

# 3.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão apresentadas as diferentes técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o objetivo principal de especificar os procedimentos práticos empregados.

Para tanto, as técnicas foram subdivididas em três grupos básicos, segundo suas finalidades, conforme segue:

- preparação dos catalisadores;
- caracterização físico-química dos catalisadores; e
- emprego dos catalisadores na reação de oxidação do metano

# 3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os procedimentos para a preparação dos catalisadores são descritos a seguir, incluindo-se os diferentes tratamentos térmicos aos quais foram submetidos, bem como uma relação dos diferentes sólidos obtidos, com suas respectivas composições nominais e designações.

Os suportes preparados foram:

- óxido de zircônio ou zircônia;
- óxido de alumínio ou alumina; e
- óxidos mistos de alumina-zircônia.

Foram preparadas oito amostras a serem empregadas como suporte: uma de zircônia, uma de alumina e seis de óxidos mistos de alumina-zircônia, nas quais os teores em massa de zircônia foram variados de 1 a 25%.

#### 3.2.1 Preparação do óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>)

A partir dos trabalhos de Chuah e Tichit (1996), foi definida uma metodologia de preparação do óxido de zircônio. Uma solução de oxicloreto de zircônio (0,2N) foi colocada num pipetador automático e gotejada uniformemente sobre uma solução de  $NH_4OH$  utilizando-se o método de precipitação gel, a temperatura de 60°C, sob agitação constante durante todo o processo de precipitação, tendo ocorrido a seguinte reação:

$$ZrOCL_2$$
.  $8H_2O + 2 NH_4OH \rightarrow ZrO_2$ .  $2H_2O + 2NH_4Cl + 7H_2O$ 

O pH foi mantido constante durante todo o processo (pH =10) pela adição de solução de hidróxido de amônia. Terminada a etapa de precipitação, o sistema ficou em repouso por 16h a temperatura ambiente. Após o envelhecimento, o precipitado foi submetido à lavagem com água destilada a quente (a 60°C) para remoção da amônia e cloro. A lavagem do gel precipitado foi realizada até teste negativo de cloreto de prata (teste feito para uma alíquota da água de lavagem com algumas gotas de solução de nitrato de prata 0,1N). A secagem foi realizada em estufa a vácuo, marca Heraeus Vacutherm, por 16h na temperatura de 70°C. Esta etapa é considerada crítica, pois as partículas tendem a formar aglomerados duros e densos. Após resfriar a temperatura ambiente a amostra foi triturada e colocada em dessecador. As amostras foram calcinadas por 3h a 500°C em mufla marca Quimis.

# 3.2.2 Preparação do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A solução de AlCl<sub>3</sub> (0,5 mol/l) foi colocada num pipetador automático e gotejada uniformemente sobre a solução de NH<sub>4</sub>OH (6N) sob agitação constante, durante todo o processo de precipitação e o pH foi mantido constante durante todo o processo (pH =10). Terminada a precipitação o sistema foi deixado em repouso para envelhecimento por 16h a temperatura ambiente. Após o envelhecimento, o gel foi lavado com água destilada a 60°C até a completa remoção do cloro (idem ao procedimento descrito no item 3.2.1).

Em seguida o material foi secado em estufa a vácuo marca Heraeus Vacutherm por 16h na temperatura de 70°C. Após resfriamento, o material foi triturado e colocado em dessecador. As amostras foram calcinadas em mufla marca Quimis por 3h a 500°C.

## 3.2.3 Preparação dos óxidos mistos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)

Os óxidos mistos foram preparados através da co-precipitação empregando-se soluções de oxicloreto de zircônio 0,2N (ZrOCl<sub>2</sub>. 8H<sub>2</sub>O) e cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) 0,5M utilizando-se o método de precipitação gel. Os óxidos mistos preparados continham soluções de concentrações adequadas para a obtenção de óxidos com as proporções de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> com o x variando de 1%, 5%, 9%, 15%, 20% e 25%. Essas soluções foram misturadas e gotejadas (15gotas/10seg) sobre uma solução de hidróxido de amônio, sob aquecimento a 60°C e agitação, com o auxílio de uma bomba peristáltica. O gel formado permaneceu por 16h à temperatura ambiente para envelhecimento e em seguida foi lavado com água destilada (a 60°C) para a remoção total de cloro (teste com solução de nitrato de prata). O sólido foi secado em uma estufa a vácuo na temperatura de 70°C por 16h. Após resfriamento o material

foi resfriado a temperatura ambiente, triturado e guardado em dessecador. As amostras foram calcinadas em mufla por 3h a 500°C.

# 3.3 IMPREGNAÇÃO DOS SUPORTES E TRATAMENTOS TÉRMICOS

O método de impregnação utilizado para os catalisadores estudados foi o da impregnação a seco, também chamado de impregnação incipiente. Neste caso, o volume da solução aquosa de impregnação utilizada é igual ao volume poroso total do suporte, ou seja, corresponde à massa do mesmo que será impregnada ( $V_{solução} = V_{poroso total} = V_p x$  massa).

Os volumes porosos específicos ( $V_p$ ) foram determinados pelo método do ponto úmido. Este método consiste em determinar a capacidade de absorção de um líquido pelo suporte em pó, até tornar-se úmido, isto é, antes de surgirem aglomerados ou pasta. Neste trabalho foi empregado como líquido a água destilada, a qual foi colocada numa bureta de 10mL. A água foi gotejada lentamente, e com o auxílio de um bastão de vidro foi misturada ao suporte contido num béquer, até a visualização do ponto úmido. A massa do suporte empregada foi igual a 1g e foram realizadas no mínimo três determinações do volume absorvido de líquido. Assim, o valor médio obtido foi empregado como sendo o volume poroso específico.

Para a impregnação dos suportes foi usado o cloreto de paládio (C = 0,1485g de Pd/mL). Os catalisadores de paládio suportados em alumina, zircônia ou em óxidos mistos de alumina-zircônia foram preparados de modo a obter um teor de paládio igual a 1%, conforme Tabela 3.1.

Catalisadores	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m)	$ZrO_2$ (%m)
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $1%$ ZrO <sub>2</sub>	99,0	1,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	95,0	5,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9%ZrO <sub>2</sub>	91,0	9,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $15%$ ZrO <sub>2</sub>	85,0	15,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $20%$ ZrO <sub>2</sub>	80,0	20,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25%ZrO <sub>2</sub>	75,0	25,0
1%Pd/ZrO <sub>2</sub>	0,0	100,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,0	0,0

Tabela 3.1 - Composição dos catalisadores preparados com 1% de Pd

# 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização de um catalisador fornece informações de três naturezas distintas, porém inter-relacionadas que são: composição e estrutura química, propriedades texturais e comportamento catalítico. Em princípio, pode-se considerar que praticamente qualquer método de análise relacionado à ciência dos materiais tem potencial para ser usado na caracterização dos catalisadores. No entanto, a experiência tem demonstrado que apenas um número relativamente restrito de técnicas tem real importância na ciência da catálise.

Ainda assim, o campo é muito vasto e existem situações em que há mais de uma alternativa técnica disponível para a avaliação de uma determinada propriedade. Os métodos mais freqüentemente utilizados e que já se encontram relativamente padronizados, estão resumidos na Tabela 3.2.

Propriedades	Métodos de Caracterização
Massa específica, porosidade, volume poroso.	Picnometria, Absorção de Líquido.
Área superficial específica	Método de B.E.T
Área metálica específica	Volumetria de Gases (H <sub>2</sub> , CO), MET.
Perfil de redução, espécies redutíveis.	R.T.P
Cristalinidade dos suportes	D.R.X
Atividade, seletividade	Análise cinética.

Tabela 3.2 – Métodos mais usados na caracterização de catalisadores

As diferentes técnicas de caracterização empregadas para o estudo dos catalisadores preparados foram selecionadas a partir da necessidade de melhor conhecer as propriedades físicas e químicas dos mesmos, e de uma análise das técnicas mais usualmente utilizadas no estudo das espécies presentes num catalisador, sendo relacionadas a seguir:

- 1. Análise Química Elementar (ICP)
- 2. Difração de raios-X (DRX)
- 3. Quimissorção de CO
- 4. Desidrogenação do Cicloexano
- 5. Método B.E.T.
- 6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)
- 7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)
- 8. Testes Catalíticos com a Reação de Desidrogenação do Cicloexano e Oxidação do Metano.
- 9. Ultravioleta-visível (UV/Vis)
- 10. Redução à Temperatura Programada (RTP)
- 11. Análise Termogravimétrica (ATG)

## 3.4.1 Análise Química Elementar

As análises químicas elementares, para a determinação dos teores metálicos dos catalisadores, foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP), marca ARL – modelo 3410, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia Química de Lorena – EEL/USP.

A metodologia para digestão das amostras consistiu em pesar aproximadamente 0,2g das amostras em cápsulas de Teflon, juntamente com 2 mL de HF e 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrados e, em seguida, acoplá-las a um sistema de aço-inox que permitiu trabalhar sob baixa pressão e temperatura (bomba de decomposição). Todo esse conjunto foi aquecido em banho de areia e mantido a uma temperatura constante. Após a abertura das amostras, estas foram diluídas em quantidade suficiente para 100ml a fim de obter valores de concentração dos metais analisados na faixa desejada. A Figura 3.1 abaixo mostra o esquema da bomba de decomposição empregada para digestão das amostras que foram levadas para análise.



Figura 3.1 Esquema da bomba de decomposição utilizada para digestão das amostras.

#### 3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas no Departamento de Materiais/DEMAR-EEL/USP, empregando-se a técnica do pó, em um difratômetro da marca SEIFERT modelo ISSO-DEBYEFLEX 1001, com radiação CuK $\alpha$  com filtro de Ni. A tensão e a corrente utilizadas nos experimentos foram de 40KV e 30mA, respectivamente. Os ângulos 20 Bragg foram varridos entre 10 e 80 graus, com velocidade de varredura de 0,05°/passo e tempo de contagem de 3s por ponto.

## 3.4.3 Quimissorção de CO

Antes da determinação da quimissorção de CO a amostra foi reduzida como descrito a seguir: O método consistiu em colocar uma amostra de catalisador (0,3g) no equipamento mostrado na Figura 3.2 onde as laterais foram tampadas com lã de rocha, foi passado N<sub>2</sub> por 15minutos e em seguida a temperatura foi sendo elevada até 300°C. Ao atingir 300°C o gás foi trocado pelo hidrogênio e deixado por 3h. Após a redução com H<sub>2</sub>, o material foi resfriado com nitrogênio até temperatura ambiente. Em seguida o material foi apassivado com uma mistura gasosa de 2% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, na vazão de 50ml/min de N<sub>2</sub> e 1ml/min de O<sub>2</sub>. Após a realização deste tratamento o material foi levado para o teste de quimissorção. A Figura 3.2 representa o esquema do equipamento utilizado para a redução dos catalisadores, antes da quimissorção de CO.



Figura 3.2 Esquema do dispositivo usado na redução dos catalisadores

Após a redução dos catalisadores a quimissorção de CO foi realizada no aparelho CHEMBET 3000, mostrado na Figura 3.3, pertencente ao Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química/ DEQUI –EEL



Figura 3.3 Equipamento CHEMBET- 3000 da Quantachrome

A análise consistiu na colocação de uma massa de catalisador de aproximadamente 0,1g em uma célula de quartzo. Em seguida esta amostra passou por uma ativação com  $H_2$  a 300°C por 1h, seguida de uma purga com He a 400°C por 3h. A adsorção de monóxido de carbono foi realizada na forma de pulsos de injeção de CO. O acompanhamento se deu por um gráfico com picos de CO não adsorvido referentes a cada injeção. No final da análise, através do software TPRWIN a partir da quantidade de CO adsorvido pela amostra, foi calculada a área superficial específica do metal, diâmetro médio das partículas e a dispersão.

A dispersão metálica foi calculada com base na quimissorção do CO, com a adoção da estequiometria de CO/Pd = 1 (forma linear), apesar da ocorrência da estequiometria de CO/Pd = 2 (forma de ponte), porém este método têm sido muito empregado para a caracterização do paládio em catalisadores (SEKIZAWA, 2000).

#### 3.4.4 Avaliação catalítica na reação de Desidrogenação do cicloexano

Os sistemas catalíticos preparados foram avaliados na reação de desidrogenação do cicloexano cujo protocolo experimental será apresentado a seguir.

# 3.4.4.1 Desidrogenação do cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano, insensível à estrutura da fase ativa de catalisadores de metal nobre suportado, vem sendo empregada como técnica auxiliar de caracterização.

$$C_6H_{12(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)} + 3 H_{2(g)}$$

Uma reação insensível à estrutura corresponde a uma reação na qual um catalisador, seja suportado ou mássico, produz a mesma freqüência de rotação independente das dimensões das partículas metálicas ou de sua estrutura. A freqüência de rotação nessa reação pode fornecer informações valiosas sobre o número de sítios efetivamente ativos ou eventuais interações da fase metálica com o suporte.

Neste trabalho, os catalisadores foram testados na reação de desidrogenação do cicloexano, conduzida em fase gasosa a 300°C e à pressão atmosférica. Para tanto, utilizou-se um microreator tubular diferencial em vidro borossilicato, com diâmetro interno de 15mm. A mistura efluente do reator foi analisada através de cromatografia gasosa. O dispositivo experimental utilizado para a reação é apresentado na Figura 3.4, sendo composto basicamente por reguladores de vazão de gases, conjunto saturador-condensador, microreator e cromatógrafo a gás.



Figura 3.4 Esquema do dispositivo usado na desidrogenação do cicloexano

# 3.4.4.2 Equipamentos

Os equipamentos que compõem o dispositivo experimental são basicamente os seguintes:

- cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, com detector de ionização de chama;

- integrador-processador (Varian modelo 4270) para análise dos produtos da reação;

- controlador de vazão de gases Matheson, com quatro canais independentes;

- banhos termostáticos para controle de temperatura, fabricados pela Optherm com o objetivo de manter constante a pressão parcial de  $C_6H_{12}$  na mistura gasosa  $C_6H_{12} + H_2$ ;

- forno elétrico tubular equipado com indicador/controlador de temperatura (marca Robert Schaum).

#### 3.4.4.3 Procedimento Experimental

Para os testes catalíticos na desidrogenação do cicloexano foi empregado o seguinte procedimento experimental:

- secagem do catalisador em estufa por 2h à temperatura de 120°C;

- resfriamento do catalisador até a temperatura ambiente em dessecador;

- pesagem da amostra do catalisador;

- introdução da amostra no microreator, acomodando-o sobre uma camada de lã de vidro;

- limpeza do sistema pela passagem de um fluxo de nitrogênio de 60 cm<sup>3</sup>/min à temperatura ambiente durante 15 min;

- aquecimento do microreator até 300°C, a 10°C/min ainda sob fluxo de N<sub>2</sub>;

- redução do catalisador pela passagem de fluxo de  $H_2$ , a 60cm<sup>3</sup>/min à temperatura de 300°C durante 3horas;

- fechamento do microreator na temperatura de reação (300°C);

- passagem de fluxo de H<sub>2</sub> pelo conjunto saturador-condensador de cicloexano a 12°C, proporcionando uma pressão parcial de cicloexano de 52,6 torr em hidrogênio, por cerca de 30 minutos mantendo-se o reator isolado, a fim de estabilizar a composição da mistura de alimentação H<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> e purgar o ar atmosférico presente no conjunto saturador-condensador;

- análises da mistura reacional por cromatografia a gás a fim de verificar a estabilização da concentração do cicloexano desejada;

- abertura da mistura reacional para o reator e seqüência de análises dos produtos da reação, regularmente espaçadas de 10 minutos, num total de 2 horas de reação.

Para manter a reação sob regime cinético utilizou-se uma conversão inferior a 10% de cicloexano. Para tanto, as massas dos catalisadores empregadas variaram entre 0,01 a 0,02g para teste de limitação difusional. A fim de obter-se homogeneidade na superfície do leito catalítico foi adicionada zircônia calcinada (aproximadamente 0,1g) à amostra.

3.4.4.4 Condições de operação de análise por cromatografia gasosa

A coluna utilizada para as análises foi uma coluna empacotada com 10% Dynonilftalato sobre Chromosorb W, em tubo de aço inoxidável 1/8 de 4,5m de comprimento. As condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos foram as seguintes:

- massa do catalisador: entre 0,01 e 0,02g;

- grau de conversão: inferior a 10% (reator diferencial);
- temperatura do condensador de C<sub>6</sub>H<sub>12:</sub> 12°C
- pressão parcial do C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> na alimentação do reator: 52,6 Torr;
- pressão parcial do H<sub>2</sub> na alimentação do reator: P<sub>ambiente</sub> -52,6torr
- temperatura da reação: 300°C;

As condições operacionais do cromatógrafo são listadas a seguir:

- Temperatura da coluna: 80°C;
- Temperatura do detector de ionização de chama: 200°C;
- Temperatura da válvula de amostragem: 80°C;
- Volume da válvula de amostragem: 0,25cm<sup>3</sup>; e.
- Vazão do gás de arraste (N<sub>2</sub>): 30cm<sup>3</sup>/min.

O processo de desativação dos catalisadores nas reações de desidrogenação de hidrocarbonetos obedece a uma lei de segunda ordem. Esta foi utilizada para determinar as atividades iniciais, não perturbadas pela desativação.

Sendo a desativação dos catalisadores durante a desidrogenação do cicloexano de segunda ordem, pode-se produzir um gráfico do inverso da conversão a benzeno versus tempo de reação obtendo uma reta que, extrapolada ao tempo inicial de reação informa o inverso da conversão inicial. Este dado, assim obtido, estará eximido de quaisquer instabilidades iniciais do sistema e poderá ser utilizado como fonte de comparação da atividade dos sólidos produzidos e estudados neste trabalho.

Considerando os componentes da mistura reacional como gases ideais, é possível calcular a velocidade inicial de reação ( $V_0$ ), nas CNTP, pela equação:

$$V_{0} = \frac{p^{0}(C_{6}H_{6}).v.N.Patm}{760torr.60\frac{s}{\min}.22400\frac{cm^{3}}{mol}.\frac{Treal}{273}.mcat}$$

onde:

 $V_0$  = velocidade inicial de reação, nas CNTP, em moléculas de benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) formadas por segundo e por grama de catalisador;

 $P^{0}$  (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) = pressão parcial inicial do benzeno, em torr;

 $v = vazão de H_2$ , em cm<sup>3</sup>/min;

N = número de Avogadro: 6,023.  $10^{23}$  moléculas/mol;

T<sub>real</sub> = temperatura ambiente, em Kelvin;

m<sub>cat</sub> = massa do catalisador, em gramas;

Com os valores de velocidade inicial de reação para cada catalisador utilizado, empregou-se a equação abaixo para obter a freqüência de rotação inicial ( $FR_0$ ) que permite uma comparação da atividade dos catalisadores, pois esta informação leva em consideração o número de sítios expostos em cada material.

$$FR_0 = V_0 / Y$$

onde:

 $FR_0$  = freqüência de rotação inicial, em s<sup>-1</sup>;

Y = número de átomos metálicos superficiais de Pd por grama de catalisador onde:

$$Y = S_m$$
. 1,27. 10<sup>19</sup> átomos de Pd/m<sup>2</sup>

#### 3.4.5 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada, RTP, é largamente aplicada na caracterização de catalisadores, permitindo determinar o seu perfil de redução e as espécies redutíveis presentes. Esta técnica permite o estudo da influência tanto do suporte (interação metal-suporte), quanto dos procedimentos de preparação e da aplicação de promotores na redutibilidade da superfície do catalisador.

O método da RTP consiste essencialmente no acompanhamento do consumo de  $H_2$  de uma mistura gasosa que passa por uma amostra de catalisador submetida a uma taxa linear de aquecimento. Pelo consumo de  $H_2$  avalia-se o grau de redução do metal, bem como uma possível redução subseqüente de parte do suporte. A posição relativa dos picos de redução permite avaliar as diferentes espécies óxido-precursoras formadas na calcinação ou mesmo durante a preparação das amostras.

Neste trabalho foram usadas as seguintes condições experimentais:

- massa da amostra = 0,100g
- vazão da mistura 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 30cm<sup>3</sup> /min<sup>-1</sup>
- taxa de aquecimento =  $10^{\circ}$ C/min
- temperatura inicial =  $-100^{\circ}$ C
- temperatura final =  $800^{\circ}$ C

O procedimento adotado nas análises de RTP pode ser dividido em duas etapas:

Na primeira, o reator foi resfriado até aproximadamente -100°C mergulhando-o em  $N_2$ líquido em um frasco Dewar sob fluxo de He. Depois de obtido o equilíbrio nessa temperatura, o gás inerte foi substituído pela mistura redutora  $H_2/N_2$  para a obtenção da linha de base no perfil de RTP. A análise foi iniciada removendo-se lentamente o frasco "Dewar" do reator, buscando-se obter um aumento linear da temperatura do leito catalítico até próximo da temperatura ambiente.

Na segunda etapa, foi instalado o forno elétrico ao redor do reator para o prosseguimento do aquecimento até a temperatura final desejada.

O abaixamento inicial da temperatura até aproximadamente -100°C se fez necessário devido à possibilidade da redução das fases óxidas de Pd ocorrer a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

#### 3.4.6 Fisissorção com N<sub>2</sub> (método B.E.T.)

A área superficial dos suportes foi determinada por adsorção de N<sub>2</sub> a -196°C, conforme o método B.E.T. A quimissorção de H<sub>2</sub>, foi medida em aparelho Micrometrics-ASAP 2010 C. Os gases empregados nos experimentos foram H<sub>2</sub> (White Martins, 99,999%), O<sub>2</sub> (White Martins, 99,999%), He (White Martins, 99,999%) e N<sub>2</sub> (White Martins, 99,999%). A quantidade de suporte usado em cada experimento variou de 0,12g a 0,19g, e as medidas de adsorção foram realizadas a temperatura ambiente.

#### 3.4.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de sólidos foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P para o núcleo <sup>27</sup>Al. As amostras dos suportes, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de zircônia. As condições experimentais de análise estão na Tabela 3.3.

Referência	<sup>27</sup> Al
Frequência (MHz)	78,205
Duração do pulso	4µs
Ângulo (°)	15
Número de varreduras	10000
Pausa entre Pulsos (s)	1

# Tabela 3.3 - Condições experimentais para análise de RMN de <sup>27</sup>Al.

#### 3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Visando obter informações sobre a distribuição do paládio na superfície dos sistemas os catalisadores foram analisados empregando a técnica de espectrometria dispersiva de energia (EDS- Energy Dispersive Spectrometry) acoplada a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca LEO 1450 VP, do Departamento de Materiais da EEL/USP. Os testes com as amostras foram realizados num modo retroespalhado.As amostras em pó foram fixadas em uma porta-amostra de grafite com o auxílio de fita adesiva (também de grafite). Estas análises permitiram a identificação dos diferentes elementos químicos em cada sólido, através da emissão de raios-X pelo mesmo, tendo sido utilizadas para tanto tabelas das raias de emissão características de cada elemento. A partir das intensidades das raias de radiação foram estimados os teores da cada componente da amostra. Cada uma das amostras foi analisada quanto à sua composição em Pd, Al, Zr. Para uma determinação representativa fezse necessário realizar um mínimo de seis análises, ou seja, em seis microrregiões da amostra estudada e assim foram calculados os valores médios em percentagem de massa relativos aos elementos determinados.

Um fato a ser destacado é a sensibilidade do aparelho utilizado no EDS, da ordem de 1% em massa, razão pela qual esta análise torna-se inviável para a determinação de elementos contendo teores menores do que 1%.

#### 3.4.9 Adsorção de n-butilamina

A n-butilamina é uma base muito utilizada na determinação da quantidade e o tipo de sítios ácidos que uma determinada amostra apresenta. A amina é uma base e é considerada molécula sonda para quantificar indiretamente o número de sítios ácidos existentes. O método consiste na adsorção da n-butilamina na amostra e esta é posteriormente dessorvida em uma termobalança, onde os resultados das curvas termogravimétricas permitem quantificar as moléculas adsorvidas.O procedimento utilizado foi o seguinte:

a) Foi pesado aproximadamente 0,05g da amostra a ser analisada e colocada no micro reator tubular de leito fixo.

b) Esta foi ativada com  $N_2$  a 30ml/min, desde a temperatura ambiente até 500°C a uma taxa de 10°C/min.

c) Após atingir a temperatura de 500°C, a amostra foi deixada durante 30min.

d) Após a ativação foi abaixada a temperatura até 150°C sob fluxo de N<sub>2</sub> a 30ml/min.

e) Com o sistema estabilizado em 150°C, foi desviado o fluxo para n-butilamina e permaneceu durante 0,5h.

f) Após 0,5h foi retornado com  $N_2$  e a amostra foi levada para análise em balança termogravimétrica.

As amostras tratadas sob fluxo de n-butilamina foram colocadas na balança termogravimétrica para a obtenção dos perfis de dessorção da molécula sonda, o que permite quantificar as moléculas de n-butilamina adsorvidas e que tipos de sítios podem ter sido ocupados.

# 3.4.10 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments 5100, Modulo TGA 2050 do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), com aquecimento de 30 até 900°C a uma taxa de aquecimento 10°C/min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 100ml. min<sup>-1</sup> de ar sintético.

## 3.4.11 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As análises de Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS), na região de UV-Visível foram realizadas em um equipamento Varian, modelo Cary 500 do Instituto Nacional de

Tecnologia (INT), dotado de acessório para refletância difusa com geometria tipo "praying mantis", na faixa de 200 a 800nm, a intervalos de 2nm com fenda de 1nm e velocidade de aquisição de 0,4nm. A referência usada para os suportes foi o próprio suporte. Depois de obtida a relação entre a refletância da amostra e a refletância da referência, a cada comprimento de onda, a função Schuster-Kubelka-Munk foi calculada da expressão:

$$F(R_{00}) = (1 - R_{00})^2 / 2R_{00}$$

onde:

 $R_{00}$  é a razão entre a intensidade da luz refletida pela amostra e a refletida pela referência. Os gráficos são expressos como F( $R_{00}$ ) versus comprimento de onda em nanômetros.

#### 3.4.12 Emprego dos catalisadores na reação de oxidação do metano

A oxidação do metano foi realizada num microreator dinâmico diferencial de quartzo de leito fixo na forma de "U", empregando-se uma mistura reacional gasosa composta de 2,5% mol de CH<sub>4</sub>, 10% mol de O<sub>2</sub> e balanço de N<sub>2</sub>, realizado a pressão atmosférica, com vazão de 100ml/min. A massa de catalisador (0,02g) foi estabelecida para evitar gradientes de temperatura no reator.

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica com temperaturas crescentes de 50°C variando de 250 a 650°C, tendo sido empregada uma mistura rica em oxigênio a uma vazão de 100 ml/min.

Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo a gás em série com a unidade experimental, modelo HP 6890A equipado com coluna Hayesep D e um detector de condutividade térmica.

Inicialmente, o material foi submetido à secagem a 150°C (3°C/min), sob fluxo de N<sub>2</sub>, por 30 min e posteriormente a amostra foi reduzida in situ a 300°C por duas horas sob fluxo de H<sub>2</sub> e uma purga com temperatura variando de 300 a 500°C com N<sub>2</sub> por 20 min.

A estabilização do catalisador foi feita na temperatura de 500°C por 20h, tempo necessário para que o sistema atingisse o estado estacionário e em seguida foi realizada a oxidação do metano.

As medidas cinéticas foram realizadas em um sistema reacional como o ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3.5 Sistema reacional utilizado para estudar a cinética da oxidação total do CH<sub>4</sub>.

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# 4.1 FISISSORÇÃO COM N<sub>2</sub> (MÉTODO B.E. T).

Os resultados obtidos através da técnica de BET para os suportes são apresentados na Tabela 4.1.

Amostras	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
$Al_2O_3$	303
$ZrO_2$	50
$Al_2O_3\text{-}1\%ZrO_2$	299
$Al_2O_3$ -5% $ZrO_2$	320
$Al_2O_3-9\%ZrO_2$	302
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%ZrO <sub>2</sub>	298
$Al_2O_3\text{-}20\%ZrO_2$	217
$Al_2O_3\text{-}25\% ZrO_2$	286

Tabela 4.1 – Propriedades texturais dos suportes utilizados

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1 vê-se que a zircônia possui uma área específica bem menor que da alumina, conforme já descrito na literatura. Os suportes mistos com 1, 5, 9 e 15% apresentaram propriedades texturais bastante semelhantes à da alumina pura. Já as amostras de óxidos mistos contendo teores de zircônia acima de 15% apresentaram área superficial específica menor do que a da alumina pura. A maior perda de área destes suportes pode estar associada ao bloqueio dos poros da alumina por cristalitos de zircônia, que se formam quando a quantidade de zircônia ultrapassa a da monocamada. Pineda (1999) trabalhou com precursores diferentes, mas obteve áreas equivalentes para os suportes com porcentagens de 5 e 10% de zircônia em alumina, comprovando a eficiência do método escolhido para a preparação dos suportes deste trabalho.

Laksmi (2000) trabalhando com o mesmo método sol-gel obtiveram resultados equivalentes para a alumina e valores menores para a zircônia. Já Domingues (2000) trabalhando com os mesmos precursores de Pineda obtiveram um resultado menor em relação aos óxidos mistos. Enache (2003) usando precursores orgânicos de Al e Zr encontraram valores menores de área superficial específica para os óxidos mistos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub>, o que justificou a escolha de precursores mais viáveis economicamente para a execução deste trabalho.

# 4.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS) traz informações sobre o tamanho das partículas óxidas quando as técnicas de DRX e MEV não são conclusivas. Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os espectros de DRS dos catalisadores.



Figura 4.1 DRS dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> (com x variando em 1, 5 e 9% de ZrO<sub>2</sub>)



Figura 4.2 DRS dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> (com x variando em 15, 20 e 25% de ZrO<sub>2</sub>)

O espectro do catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou três bandas em 221, 279 e 420. A banda em torno de 221nm é característica da transferência de carga do oxigênio do suporte da alumina para os orbitais d do Pd (CIUPARU, 2000). A banda em torno de 279nm é atribuída à transferência de carga do ligante cloreto (PdNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para os orbitais d do paládio (RAKAI, 1992). Já a banda em 420nm é devido à transição d-d permitida do PdO.

O catalisador 1%Pd/ZrO<sub>2</sub> também apresentou duas bandas distintas em 283, 416nm e um ombro em 255nm. Porém, no catalisador 1%Pd/ZrO<sub>2</sub>, as bandas em torno de 283 e 416nm foram mais intensas do que no catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> com x variando de (1,5 e 9%) apresentaram uma banda de absorção em 222, 226, 230nm e uma outra banda de absorção em 286 e 283nm, respectivamente. Já os catalisadores 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> com x variando (15, 20 e 25%) apresentaram três bandas de absorção em torno de 235, 281 e 400nm.

De acordo com Rakai (1992), os óxidos de paládio de tamanho de partícula pequenos absorveriam em região de maior energia (menor comprimento de onda). De acordo com o autor, o aparecimento da banda em torno de 280nm indica catalisadores com pequeno tamanho de partículas. As bandas localizadas a 416 e 420nm, verificadas nos espectros acima estão relacionadas à presença de clusters de PdO. Segundo o autor a adsorção nesta região aumenta com o aumento da porcentagem de zircônia.

# 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

A Figura 4.3 e a Tabela 4.2 abaixo mostram as perdas de massa dos suportes utilizados neste trabalho.



Figura 4.3 Análise Termogravimétrica (ATG) dos suportes

Através da Figura 4.3 podemos observar as perdas de massa durante o aquecimento e as análises termogravimétricas indicaram que estes sistemas são relativamente estáveis do ponto de vista térmico, visto que nenhuma perda de massa foi observada acima de 650°C.

A Tabela 4.2 abaixo mostra as perdas de massa dos suportes usados neste trabalho, bem como suas massa iniciais.

	No.								
Amostra	de	Início	Massa	Final	Massa	Massa	%	% de	Xmoles
	perda	T(°C)	(mg)	$T(^{o}C)$	(mg)	perdida		Perda	n-
	de							Total	but.10 <sup>3</sup> /
	massa								m <sup>2</sup> gsup
	1	72,15	100	184,15	96,87	3,13	3,13%		
	2	243,94	95,81	362,46	94,37	1,44	1,50%		
$Al_2O_3-1\%ZrO_2$	3	426,33	93,82	539,79	92,72	0.10	1.17%	7.75%	3.6
2 0 2	4	601,73	92,26	720,3	91,47	0.79	0.86%	,	,
	5	779,44	91,14	892,55	90,14	1,00	1.09%		
		,	,	,	,	,	,		
	1	72,96	99,9	191,8	96,72	3,18	3,18%		
	2	248,59	95,75	364,65	94,43	1,32	1.38%		
$Al_2O_3-5\%ZrO_2$	3	432.89	93.76	542.46	92.74	1.02	1.09%	7.06%	3.0
	4	604.14	92.2	725.35	91.2	1.00	1.08%	.,	-,-
	5	776.85	91.14	892.99	90.84	0.30	0.33%		
	U		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	0,2,,,,	, 0,01	0,00	0,0070		
	1	22.15	99.71	148.11	94.18	5.53	5.54%		
	2	207.34	92.83	331.05	91.22	1.61	1.73%		
$Al_2O_2-9\%ZrO_2$	3	397 75	90.8	524 37	89.7	1 10	1 21%	945%	43
111203 2702102	4	586.25	89.17	707.41	88.51	0.67	0.74%	,	.,e
	5	771.69	88 18	894 14	87.98	0.20	0.23%		
	1	24 25	99.82	143.02	94 88	4 94	4 95%		
	2	27,25	03 10	328 56	01 60	1 50	1,55%		
$\Delta l_{0} = 15\%7r\Omega_{0}$	23	205,00	91 16	516 73	90.00	1,50	1,0170	8 94%	4.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15 /02lO <sub>2</sub>	1	583.84	80.32	700.84	88.68	0.64	0.72%	0,7470	7,1
	-+ -5	771 70	88 53	804 23	88.18	0,04	0,7270		
	5	//1,/0	00,55	074,25	00,10	0,55	0,5770		
	1	23 53	99.82	142 30	95.04	4 78	178%		
	2	204 78	03.28	336.18	01 55	173	1.85%		
10,25%7r0	2	204,78	01.08	526.86	91,55 00.10	0.08	1,05%	8 030	13
$A1_2O_3-25\% Z1O_2$	5	595,02	91,08 80.75	712.42	90,10	0,98	1,0770	8,95%	4,5
	4	J00,12 766 57	09,73 00 60	/12,45	00,0J 00 40	0,90	1,00%		
	5	/00,57	00,00	894,50	00,40	0,20	0,25%		
	1	21.12	00.86	141 77	05.05	1 9 1	1 870%		
	2	21,12	99,00	222 10	93,03	4,01	4,0270		
41.0	2	207,54	95,95	524 27	92,44	1,49	1,50%	8 0602	4.0
$AI_2O_3$	5	592,07 596 20	91,79	524,57 707 20	90,75	1,00	1,15%	0,90%	4,0
	4	380,30	90,17	107,39	89,34 00 75	0,85	0,92%		
	3	//1,1/	89,19	892,99	88,75	0,44	0,49%		
	1	26.05	00 02	111 56	08 00	0.04	0 010%		
	1 2	20,95	77,73 08 55	222 65	70,77 08 20	0,94	0,24%		
7:0	2 2	210,34 400.04	90,JJ 07.09	552,05 521,11	90,30 07 42	0,23	0,25%	2 020	56
$\Sigma IO_2$	Э 4	400,04 580.06	97,98	JZ1,11 714 79	97,42	0,30	0,37%	2,05%	5,0
	4	389,90 770 45	97,54	/14,/8	97,14	0,20	0,20%		
	3	770,43	97,07	074,33	97,00	0,07	0,07%		

Tabela 4.2 – Perdas de massa dos suportes

Para efeito de comparação, foram calculadas as porcentagens em perda de massa referentes a n-butilamina por grama de suporte e a fim de normalizar tais resultados foram considerados os números de moles da n-butilamina adsorvida relativa às áreas superficiais específicas de cada suporte. Podemos confirmar através da Tabela 4.2 a maior acidez da  $ZrO_2$  quando comparada à alumina pura e ainda que, os óxidos mistos de teroes iguais a 9, 15 e 25% apresentaram valores intermediários de acidez em relação aos óxidos puros, entretanto aqueles com teor de  $ZrO_2$  iguais a 1 e 5% apresentaram menor acidez do que a alumina pura.

# 4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A Figura 4.4 mostra os resultados das análises de RMN de  $^{27}$ Al da amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e das amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> com teores distintos de ZrO<sub>2</sub> (1, 5,9,15,20, e 25%).

A amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu duas bandas em 75ppm e 0ppm. A primeira banda é atribuída à espécie de Al em coordenação tetraédrica, enquanto que a segunda banda é atribuída ao Al em coordenação octaédrica.



Figura 4.4– Espectros de RMN de <sup>27</sup>Al dos suportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1% ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5% ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9% ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15% ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25% ZrO<sub>2</sub>.

Nos suportes com alumina, e nos óxidos mistos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> com x variando de 1% a 25% de ZrO<sub>2</sub>, não foram observadas nenhuma alteração nas intensidades dos sinais de AlOh e AlTd independente dos teores adicionados. Tal fato pode ser uma indicação de que não há sinal da substituição dos átomos de Al em nenhuma coordenação pelos átomos de Zr.

Pela técnica RMN como não houve variação nos valores de alumínio tetraédrico e alumínio octaédrico, podemos descartar a possibilidade da ZrO<sub>2</sub> estar infiltrada na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.5- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Na Figura 4.5 temos o difratograma de raios-X da zircônia, o qual mostra reflexões bem definidas características das fases monoclínica e tetragonal (Jung e Bell, 2000; Cerrato, 1997).



Os resultados das análises das amostras  $Pd/ZrO_2$ ,  $Pd/Al_2O_3$  e  $Pd/Al_2O_3$ -x $ZrO_2$  (onde x varia nos teores de 1%, 5%, 9%, 15%, 20% e 25%) por difratometria de raios X são mostradas nas figuras 4.6 e 4.7.

A partir da comparação do diagrama padrão de  $ZrO_2$  da Fig 4.5 e também da ficha cristalográfica mostrada no Anexo I, observou-se a presença da  $ZrO_2$ -monoclínica (91%) e  $ZrO_2$ -tetragonal (9%) na amostras dos catalisadores.

Nas figuras 4.6 e.4.7 a análise do diagrama referente à amostra de Pd/ZrO<sub>2</sub> não foi observado pico relativo ao Pd, podendo ser atribuído este resultado à baixa concentração deste metal e também a sensibilidade do equipamento da ordem de 2% de teor de metal. Entretanto, Batista (2003), analisando o DRX de uma amostra de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também observou a não ocorrência do pico de paládio, o que o autor sugeriu como sendo relativos aos cristalitos de paládio tão pequenos (< 5 nm) ou amorfos que não puderam ser analisados por difração de raios X.



Figura 4.6- Difratograma dos catalisadores de paládio com teores de 1, 5 e 9% de ZrO<sub>2.</sub>

Na amostra de 1%Pd/ZrO<sub>2</sub> o aparecimento de picos estreitos, entre 29,8 e 34,0°, de alta intensidade e bem definidos, indicam que a fase monoclínica da ZrO<sub>2</sub> encontra-se com alto grau de cristalização. Já nos óxidos mistos, os picos observados em 37,6, 45,9 e 67,0° foram identificados como sendo pertencentes a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3.</sub> A presença de picos largos e de baixa intensidade indica a baixa cristalinidade dos óxidos mistos. O não aparecimento de picos de zircônia pode ser indicativo que esta tenha migrado para as camadas subsuperficiais da alumina, ou que esta pode se encontrar no estado amorfo. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Cassineli (2006), e Sousa (2003), que utilizaram catalisadores de paládio com teores de 0, 1, 6, 12 e 20% em peso impregnados em suportes de alumina. Os resultados de DRX mostraram apenas picos de difração referentes à fase da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não sendo observado pico referente à espécie de PdO, o que segundo o autor, estes resultados sugerem que o paládio encontra-se bem disperso. Neste trabalho, o aumento do teor de zircônio nos óxidos mistos de 1 para 25% ocasionou um alargamento e uma diminuição na intensidade dos picos, indicando um material menos cristalino e mais amorfo. Analisando o DRX de óxido de zircônio suportado, em alumina, Sousa (2003), verificou que as reflexões principais da alumina estão presentes, e observou que conforme foi aumentado o teor de zircônio houve uma distorção da reflexão na região de 28-40º que segundo a autora, pode ser um indicativo de formação de uma fase de baixa cristalinidade.



Figura 4.7 Difratograma dos catalisadores de Pd com teores de 15, 20 e 25% de ZrO<sub>2</sub>.

# 4.6 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR (ICP)

Os catalisadores foram analisados por ICP quanto aos teores de paládio, alumina e zircônia. A Tabela 4.3 abaixo apresenta os teores nominais e experimentais dos catalisadores de paládio bem como as porcentagens dos óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>.

Tabela 4.3 – Teores de paládio nas amostras de Pd/ZrO <sub>2</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xZrO <sub>2</sub> e Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> analisados por ICP.					
Catalisadores	(%) de Pd	% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% de ZrO <sub>2</sub>		
1%Pd/ZrO <sub>2</sub>	0,97	-	99,03		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1-ZrO <sub>2</sub>	1,03	97,80	1,17		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5-ZrO <sub>2</sub>	1,09	93,70	5,21		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9-ZrO <sub>2</sub>	0,93	90,31	8,76		
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	99,06	-		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15-ZrO <sub>2</sub>	0,96	84,43	14,61		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20-ZrO <sub>2</sub>	0,97	79,27	19,76		
$1\%Pd/Al_2O_3\ 25\text{-}ZrO_2$	0,98	72,31	26,71		

A concordância entre o teor nominal de Pd e o medido por ICP indica que todo o Pd adicionado está presente na amostra, bem como o teor de zircônia nos óxidos mistos estão de acordo com os teores nominais propostos. A quantificação de cloro nos catalisadores preparados não foi detectada por este método de análise, indicando ser praticamente nula.

# 4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS)

Esta análise foi realizada sobre os óxidos de alumina e zircônia e sobre os catalisadores preparados. Nas figuras 4.8 a 4.17 são mostradas as micrografias obtidas por MEV, com aumentos de 300x e 600x para cada amostra.

Nos suportes de zircônia foram observadas partículas pequenas de 1 a 100µm, com formato irregular, onde várias dessas partículas estavam agregadas e com trincas, sugerindo um material frágil.

Já a alumina possui um formato mais arredondado. As partículas pequenas agregadas as grandes são devido ao método de preparação sol-gel empregado, este material mais arredondado não possui trincas.

O catalisador de Pd suportado sobre zircônia possui um tamanho médio de 1 a 100µm com formato irregular, sendo este catalisador mais frágil que a alumina. Já o catalisador de paládio sobre a alumina possui um tamanho menor (de 1 a 50µm) com forma mais arredondada devido à presença da alumina.

Nos catalisadores suportados sobre os óxidos mistos quando aumentado o teor de zircônia de 1 para 5%, observou-se uma queda no tamanho das partículas de 50% indicando que a zircônia pode ter entrado na estrutura da alumina o que confirma a suposição discutida nos resultados de difração de raio-X. Com os teores de zircônia variando de 15, 20 e 25% não houve qualquer mudança significativa nas micrografias de 300x ou 600x.

Com a técnica de EDS, acoplada ao MEV, foi possível verificar e quantificar os elementos presentes nos suportes e catalisadores. Foi verificado também um valor muito baixo de cloro pela técnica de EDS, o que confirmou a eficiência da etapa de lavagem do gel precipitado descrito anteriormente e a pouca influência do precursor de paládio.

Os catalisadores preparados e analisados por MEV/EDS apresentaram resultados próximos de 1% com desvio máximo de 12%. A Tabela 4.4 mostra as porcentagens dos suportes e dos catalisadores bem como as suas composições em peso e atômica.

Catalisadores/suportes	Elementos analisados	(% peso)	(% atômica)
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	39.24	52.13
111203	Al	60.76	47.87
	7 11	00,70	17,07
$ZrO_2$	0	24,10	64,42
2	Zr	75,90	35.58
		)	)
1%Pd/ZrO <sub>2</sub>	0	30,80	70,17
	Al	2,36	3,18
	Zr	65,97	26,36
	Pd	1,07	0,30
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1%ZrO <sub>2</sub>	0	37,72	51,17
	Al	60,08	48,32
	Zr	0,80	0,42
	Pd	1,11	0,09
	0	12.05	
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	0	43,95	60,24
	Al	46,08	37,45
	Zr	7,67	1,84
	Pd	1,12	0,47
$1\% \text{ Pd/Al_2O_2-9\%7rO_2}$	0	42.88	58 41
170107H203-9702H02	A1	42,00	30,70
	Al 7r	7 46	1 78
		7,40	1,70
	Fu	1,10	0,11
$1\% \text{ Pd/Al}_2\text{O}_3$	0	42,89	56,22
	Al	56,07	43,58
	Pd	1.08	0.21
		,	- ,
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%ZrO <sub>2</sub>	0	47,47	64,04
	Al	41,79	33,43
	Zr	10,47	2,48
	Pd	0,99	0,05
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%ZrO <sub>2</sub>	0	38,34	56,95
	Al	43,53	38,34
	Zr	17,80	4,64
	Pd	0,96	0,07
10% Dd/A1 0 2507 7.0	0	12 00	60.22
1 70 FU/AI2O3-25%/21O2	U A 1	42,00 41.05	00,33
		41,95	33,00
	Zr	15,81	3,98
	Pa	1,09	0,03

Tabela 4.4 – Composição dos elementos caracterizados por MEV/EDS





Figura 4.8 Micrografias obtidas em MEV para a alumina (a) 300X e (b) 600X





Figura 4.9 Micrografias obtidas em MEV para a  $ZrO_2$  (a) 300X e (b) 600X





Figura 4.10 Micrografias obtidas em MEV para o  $1\,\%\,Pd/Al_2O_3\left(a\right)\,300X$  e (b) 600X





Figura 4.11 Micrografias obtidas em MEV para o  $1\% Pd/Al_2O_3\text{-}1\% ZrO_2$ 





Figura 4.12 Micrografias obtidas em MEV para o  $1\,\%\,Al_2O_3$ -5 $\%\,ZrO_2$  (a) 300X e (b) 600X





Figura 4.13 Micrografias obtidas em MEV para o  $1\% Pd/Al_2O_3\text{-}9\% ZrO_2$ 





Figura 4.14 Micrografias obtidas em MEV para a 1% Pd/ZrO<sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X





Figura 4.15 Micrografias obtidas em MEV para o 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%ZrO<sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X





Figura 4.16 Micrografias obtidas em MEV para o  $1\,\%\,Pd/Al_2O_3.20\,\%\,ZrO_2$  (a) 300X e (b) 600X




Figura 4.17 Micrografias obtidas em MEV para o 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub> (a) 300X e (b) 600X

### 4.8 QUIMISSORÇÃO DE CO

Os resultados de quimissorção de CO nos catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 4.5.

obtidas por quimissorção de CO					
Catalisadores	Sm	D	d <sub>p</sub>		
	$(m^2/g)$	(%)	(nm)		
1%Pd/ZrO <sub>2</sub>	2,38	54	2,1		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,62	59	2.0		
$1\% Pd/Al_2O_3-1\% ZrO_2$	3,97	81	1,4		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	3,95	89	1,3		
$1\% Pd/Al_2O_3-9\% ZrO_2$	3,88	87	1,3		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $15%$ ZrO <sub>2</sub>	1,70	38	2,9		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $20%$ ZrO <sub>2</sub>	1,50	33	3,4		
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25%ZrO <sub>2</sub>	1,60	32	3,1		

Tabela 4.5 – Características da fase metálica dos catalisadores 

Na Tabela 4.5 os resultados de quimissorção de CO mostram que os catalisadores com menores teores de ZrO<sub>2</sub>, 1, 5 e 9% possuem diâmetro das partículas metálicas menores, na faixa de 1,3nm ou seja, mostraram uma maior dispersão, em média de 86%. Já os catalisadores com teores elevados de zircônio (15, 20 e 25%) apresentaram um aumento no diâmetro das partículas na faixa de 3,1nm e, consequentemente uma menor dispersão, em média de 34%.

A alta dispersão dos catalisadores com teores de  $ZrO_2$  de 1, 5 e 9% pode ser associada à existência de zircônia amorfa sobre a alumina, sugerindo uma influência benéfica nestes teores. A diminuição na dispersão dos catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> com x variando de 15, 20 e 25% de ZrO<sub>2</sub> pode ser devido ao bloqueio dos poros da alumina por cristalitos de zircônia. Assim, o paládio estaria interagindo não só com a camada amorfa de zircônia, como também com a sua fase cristalina, levando à formação de aglomerados de paládio.

Martins (2001) estudou catalisadores 1%Pd/ZrO<sub>2</sub>, 1%Pd/CeO<sub>2</sub> e 1%Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparados com nitrato de paládio como precursor e calcinados também a 500°C. Estes catalisadores apresentaram diferentes dispersões quando o gás quimissorvido foi H2 ou CO, levando à conclusão de que os resultados mais confiáveis foram aqueles obtidos com a quimissorção de CO, ou seja, a dispersão do Pd no catalisador 1%Pd/ZrO<sub>2</sub> foi igual a 19%. Sendo assim, neste trabalho utilizou-se a quimissorção de CO, já discutida no item 3.4.3, como o método mais adequado para a caracterização do paládio suportado em óxidos mistos como a zircônia.

#### 4.9 - DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO

A reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada neste trabalho como técnica auxiliar para a caracterização dos catalisadores, pois além de ser uma reação de interesse industrial, pode fornecer informações valiosas sobre o número de sítios metálicos e assim uma comparação da dispersão do metal nos catalisadores de acordo com a atividade destes materiais. A Tabela 4.6 abaixo apresenta os resultados da reação de desidrogenação do cicloexano, em fase gasosa. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial  $(V_0)$  calculada a partir do número de átomos de Pd superficiais por grama de catalisador (Y), obtido através das medidas de volumetria de gases por quimissorção de CO, bem como os valores de freqüência de rotação inicial (FR<sub>0</sub>),calculada pela relação V<sub>0</sub>/Y.

Catalisador	Y.10 <sup>-19</sup> (sítios/g <sub>cat</sub> )	% Conversão	$V_{0}. 10^{19}$ (mol $C_{6}H_{6}/s.g_{cat}$ )	FR <sub>0</sub> (s <sup>-1</sup> )
1%Pd/ZrO <sub>2</sub>	3,1	4,8	3,9	1,3
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $1%$ ZrO <sub>2</sub>	5,0	11,7	9,6	1,9
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	5,0	13,8	11,7	2,3
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9%ZrO <sub>2</sub>	4,9	12,6	9,9	2,1
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3	7,9	6,6	2,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $15%$ ZrO <sub>2</sub>	2,1	7,6	6,3	3,0
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%ZrO <sub>2</sub>	1,9	7,4	6,3	3,4
$1\% Pd/Al_2O_3-25\% ZrO_2$	1,8	7,9	6,3	4,2

Tabela 4.6 – Resultados dos testes catalíticos na reação do cicloexano, a 300°C.

Considerando os resultados de conversão (para valores de massa iguais a 0,01g) observa-se que a atividade do catalisador 1%Pd/ZrO<sub>2</sub> foi igual a 60% da atividade do catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que a adição de teores até 9% de ZrO<sub>2</sub> ao suporte promoveu materiais mais ativos, tendo sido obtido um máximo de conversão quando o material empregado continha teores de 5% de ZrO<sub>2</sub> em alumina.

Os valores de velocidade inicial ( $V_0$ ) calculados a partir da % de conversão inicial, enfatizam o aumento da atividade de desidrogenação quando o paládio foi suportado em óxidos mistos contendo até 9% de ZrO<sub>2</sub>. As freqüências de rotação dos catalisadores monometálicos de paládio suportado sobre os óxidos mistos com teores de 1, 5 e 9% apresentaram valores em torno de  $2,1s^{-1}$ , e em torno de  $3,2 s^{-1}$  para os catalisadores com maiores teores de zircônia. Uma freqüência de rotação 52% maior quando os teores de zircônia são de 15, 20 e 25%, indicaria que a existência de uma interação deste suporte com o paládio, porém a dispersão metálica ( ver Tabela 4.5) inferior destes materiais, é o fator responsável por esse aumento.

### 4.10 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A Figura 4.18, mostrada abaixo apresenta os perfis de redução à temperatura programada (RTP) para os diferentes catalisadores calcinados suportados sobre óxido misto.



Figura 4.18 Perfis de TPR dos catalisadores Pd/ZrO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub> com x variando de (1, 5, 9, 15, 20 e 25% de ZrO<sub>2</sub>)

Os perfis de redução dos catalisadores 1%Pd/ZrO<sub>2</sub> e 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devem ser tomados como medidas de referência.

No catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o aparecimento de um pico positivo a 100°C é atribuído ao consumo de hidrogênio referente a redução do PdO (NORONHA, 1991).

No caso do catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%ZrO<sub>2</sub>, observa-se também um pico em torno de 100°C que esta relacionado a redução de PdO conforme descrito anteriormente. Estes resultados estão de acordo com Noronha (1991), os quais mostraram que a redução do paládio ocorre facilmente já à temperatura ambiente. Diferentemente desse autor, neste trabalho procurou-se determinar a temperatura de redução do Pd, razão pela quais as amostras foram previamente resfriadas a -100°C, podendo-se assim observar que a redução iniciou-se em torno de -8°C. O pico negativo no catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub> refere-se à decomposição do hidreto formado na rede atômica do paládio.

Já os catalisadores 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub> e 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9%ZrO<sub>2</sub> apresentaram picos de consumo de hidrogênio em torno de -8°C. Os catalisadores 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%ZrO<sub>2</sub>, 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%ZrO<sub>2</sub> e 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub> pequenos picos em torno de 70°C se refere ao consumo de hidrogênio devido à redução de espécies de PdO.

### 4.11 ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO TOTAL DO METANO

As curvas de conversão do metano em função da temperatura de reação estão representadas na Figura 4.19.



Figura 4.19 – Curvas de conversão do metano em função da temperatura de reação dos catalisadores.

Observa-se que a ignição ocorre em temperatura da ordem de 350°C para a amostra Pd/ZrO<sub>2</sub>, sendo a conversão total atingida a 550°C. O comportamento desse sistema tem sido

bastante descrito na literatura (BALDWIN, 1990) e os resultados encontrados neste trabalho são bastante concordantes, podendo-se, então tomá-lo como referência.

O catalisador mais ativo foi o de  $Pd/ZrO_2$  que atingiu 72% de conversão a uma temperatura de 400°C, obtendo uma redução de temperatura de 50°C em relação ao catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub> que alcançou 70% á temperatura de 450°C.

Sendo o comportamento da atividade catalítica muito diferenciado nas temperaturas de 400 e 450°C, o que evidenciou a maior atividade do catalisador de Pd suportado em  $ZrO_2$ , porém mostrou uma conversão maior do que o dobro (72% de conversão) da dos demais materiais quando testados a 400°C. Deve-se ressaltar que a associação da ZrO2 a Al2O3 apresentou efeito de sinergia na atividade catalítica para materiais com teores de 1% de ZrO<sub>2</sub> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5% de ZrO<sub>2</sub> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentaram 20% e 30% de conversão de CH<sub>4</sub> à 400°C, respectivamente. Os demais catalisadores à 400°C alcançaram baixas conversões, ou seja, valores de até 10% de conversão. Estas observações são fortalecidas quando os catalisadores foram testados à 450°C, observando-se conversões de 90%, 70% e 63% para catalisadores de 1%Pd/ZrO<sub>2</sub>, 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub> e 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1%ZrO<sub>2</sub>. O catalisador contendo 9%ZrO<sub>2</sub> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou maior atividade do que os materiais que continham maiores teores de ZrO<sub>2</sub>, bem como o catalisador de Pd sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura. Os testes foram efetuados até 550°C, quando foi observado um aumento significativo na atividade catalítica do catalisador de 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que alcançou 90% de conversão de CH<sub>4</sub>, o que realçou a melhor atividade do catalisador 1%Pd/ZrO<sub>2</sub> que alcançou a mesma conversão na temperatura de 450°C. Uma vez que a quantidade de metal adicionada no suporte é praticamente a mesma em todos os catalisadores, a diferença no desempenho catalítico dos catalisadores deve estar relacionada com a natureza do suporte.

O uso de diferentes suportes pode influenciar a atividade catalítica de duas formas. No primeiro caso, o suporte estaria determinando a dispersão das partículas metálicas. De acordo com a literatura Fujimoto (1998), o efeito do tamanho das partículas na oxidação de hidrocarbonetos está diretamente relacionado com as espécies de PdO presentes e com a força de ligação Pd-O. Geralmente, dois tipos de óxidos de paládio têm sido identificados: PdO mássico e PdO com forte interação com o suporte. A primeira espécie está presente em catalisadores com baixas dispersões, enquanto, que a segunda é característica de catalisadores bem dispersos, com uma forte interação com o suporte. Estas diferentes espécies de óxido de paládio apresentam propriedades de adsorção e dessorção do oxigênio diferentes. Segundo Fujimoto (1998), as partículas de PdO<sub>x</sub> menores ( ou as que possuem um maior contato com o suporte) teriam uma ligação Pd-O mais forte do que as partículas

maiores. Esta ligação Pd-O mais forte causaria um decréscimo na estabilidade e na densidade das vacâncias de oxigênio necessárias em uma das etapas da reação. Assim sendo, os catalisadores com menor dispersão apresentam maior atividade intrínseca.

Uma outra forma de haver efeito do suporte na atividade catalítica é através de uma atuação química. De acordo com a literatura, os suportes redutíveis podem favorecer as reações de oxidação total proporcionando um mecanismo alternativo para a reação (FRIEDEL, 1993).

A aplicação destes materiais deve ocorrer com gases de exaustão liberados na faixa de temperatura de 350 a 450°C, logo é de extrema importância o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes e estáveis para a combustão do CH<sub>4</sub> nestas condições.

### **5. CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram que as seguintes conclusões fossem estabelecidas:

- O método sol-gel levou a obtenção de óxidos mistos com área superficial específica próxima a 300m<sup>2</sup>/g, o que favoreceu catalisadores com altas dispersões metálicas.
- A impregnação seca dos suportes promoveu materiais com teor real muito próximo ao teor nominal e ainda com dispersões de paládio na faixa de 86%.
- Os resultados de DRX sugeriram a hipótese da zircônia ter migrado para os canais internos da alumina e os resultados de RMN mostraram que não houve substituição de átomos de Al em nenhuma coordenação pelos átomos de zircônio, confirmando a hipótese da zircônia estar na forma amorfa misturada à alumina.
- A técnica de desidrogenação do cicloexano mostrou ser de grande utilidade na comprovação dos resultados da dispersão metálica. A conversão máxima de desidrogenação foi obtida quando a porcentagem de zircônia no óxido misto foi de 5%, ou seja o catalisador mais disperso foi o de 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub>. Quando as porcentagens de ZrO<sub>2</sub> foram acima de 9% não houve nenhuma melhora significativa na conversão se comparados ao catalisador com 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- ➢ O catalisador 1%Pd/ZrO₂ foi o mais ativo na oxidação do metano.
- A associação dos óxidos mistos alumina-zircônia com teores até 9% de ZrO<sub>2</sub> promoveu um aumento na atividade de oxidação de CH<sub>4</sub>, quando comparados aos catalisadores com maiores teores de ZrO<sub>2</sub>, bem como com o suportado em alumina.
- Neste trabalho, o catalisador mais ativo na desidrogenação do cicloexano também foi o mais ativo na oxidação do metano, ou seja, aquele o qual continha as partículas de PdO mais dispersas.

### REFERÊNCIAS

ARAUJO, A. S., FERNANDES, V. J., VERISSIMO, A., Acid properties of SiMCM-41 Mesoporous Molecular Sieve, **Journal of Catalysis**, v. 59, p. 649-655, 2000.

BALDWIN. T. R., BURCH, R., Remarkable activity enhancement in the catalytic combustion of methane on supported palladium catalysts, **Catal Lett.**, v. 66, p. 337-358, 1990.

BOUDART, et al., Journal of Catalysis, v. 11, p.35, 1968.

BORESKOV, G. K., SLINKO, M. G., CHELASOVA, V. S. Zh Fiz Klim., v. 30, p.2787, 1956.

BATISTA, J. O. S. Oxidação total do metano sobre catalisadores de paládio, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2003.

BRIOT, P., PRIMET, M. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Effect of aging under reactants. Applied. Catalysis, v. 68, p. 301-314, 1991.

BURCH, R.; LOADER, P. K.; An investigation of the use of zirconia as a support for rhodium catalysis, **Applied of Catalysis** A: General, v. 143, p.317-335, 1996.

CASSINELLI, W. H., ARAÚJO, J. C. S.; MARQUES, C. M. P., Caracterização de catalisadores de  $Pd/Al_2O_3$  promovidos com  $La_2O_3$ . In: ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE, 2006, Lorena/Cachoeira Paulista-SP, p.111-113.

CERRATO,G.BORDIGA,S.; BARBERA,S.; MORTERRA,C.; Surface characterization of monclinic ZrO<sub>2</sub> – I. Morphology, FTIR spectral feactures, and computer modeling, **Applied Surface Science**, 115, p.53-65, 1997.

CARTENS, J. N., SU, S. C., BELL, A. T., Factors Affecting the Catalytic of Pd/ZrO<sub>2</sub> for the Combustion of Methane, **Journal of Catalysis**., v. 176, p. 136-142, 1998.

CHUAH. G. K; JAENICE. S; CHEONG. S. A, The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia, **Applied of Catalysis** A: General, v. 145, p. 267-284, 1996.

CIUPARU, D.; KATSIKIS, N.; PFERFERLE, L. The temperature and the time dependence of the water inhibition on supported palladium catalysts for methane combustion, **Applied Catalysis** A General v. 216, p. 209-216, 2000.

CULLIS. C. F, WILLAT. B. M, Oxidation of methane over supported precious metal catalysts, **Journal of Catalysis**, p. 267-285, 1983.

DOMINGUES. J. M, HERNANDEZ. J. L, SANDOVAL. G, Surface and catalytic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions prepared by sol-gel methods, **Applied Catalysis** A: General vol. 197, p. 119-130, 2000.

ENACHE. D et al Preparation of  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> mixed supports: their characteristics and hydrothermal stability, **Colloids and Surfaces** A: Physicochem. Eng. Aspects v. 220, p. 223-233, 2003.

ESCANDÓN, L. S., Oxidation of methane over palladium catalysts effect of the support. **Chemosphere**, vol.58, n 1, p.9-17, 2005.

FARRAUTO. R. J. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, **Applied Catalysis** A, v. 181, p. 227-237, 1992.

FRANCO. M. L. G, Study of n-hexane isomerization on mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> catalysts. **Catalysis Today** v. 65, p. 137-141, 2001.

FRIEDEL. P: GROPPI. G. Catalytic combustion for the production of energy, **Catalysis Today**, vol 54, p. 165-180, 1993.

FUJIMOTO, K. In: ACS NATIONAL MEETING, 211<sup>th</sup>. 1996, ACS, vol. 41, p. 110-113, New Orleans, 1996.

FUJIMOTO, K. GARBOWSKI, E., Structure, and Reactivity of PdO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures, **Journal of. Catalysis**., v. 179, p. 431-442, 1998.

GARBOWSKI, E., et al. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysis: Evidence for reconstruction of particles, **Applied. Catalysis**. A: General, v. 109, p. 277-291, 1994.

GELIN. P, PRIMET. M, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal catalysts: a review. **Applied Catalysis**, v. 39, p. 1-37, 2002.

JUNG,K.T.; BELL,A.T.; The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia, **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, 163, p.27-42, 2000.

HICKS, R. F., et al Structure Sensitivity of Methane Oxidation over Platinum, and Palladium. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 208-294, 1990.

LAKSHMI. J. L, et al Synthesis, characterization and activity studies of vanadium catalysts supported on sol-gel derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide, **Journal of Catalysis** A: Chemical, v.152, p. 99-110, 2000.

LILIAN, S. F et al. Oxidação total do butyl carbitol em catalisadores de paládio suportado em diferentes óxidos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, p. 937-943, 2003.

MARTI, P. E., MACCICJEWSKI, M., BAIKER, A., Methane oxidation over palladium on zirconia prepared from amorphous Pd1Zr3 alloy, **Journal of Catalysis**, v. 139, p. 494-509, 1993.

MARTINS, L. R., Oxidação Total de Aromáticos em Catalisadores de Pd/Ce-ZrO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> e Pd/ZrO<sub>2</sub>. 2001, Tese (Doutorado)- Instituto Militar de Engenharia.

McCARTY, J. G. Catalysis Today v. 26, p. 283, 1995.

MELO, A. C. Q. M.,; et al. Preparation of zirconium oxide on silica and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, temperature

programmed oxidation and infra-red spectroscopy. Applied Catalysis, v.70, p. 53-71, 1999.

MULLER, C.; et al. Journal Phys. Chem, v. 100, p. 2006, 1996.

MULLER. C. A, et al. Combustion of methane over palladium/zirconia: effect of Pd-particle size and role of lattice oxygen. **Catalysis Today, v.** 47, p. 245-252, 1999.

NAITO, S., TANIMOTO, M. Novel support effects on the mechanism of propene-deuterium addition and exchange reactions over dispersed  $ZrO_2$ . Journal of Catalysis, v.154, p. 306-313, 1995.

NORONHA, F. B; et al. The promoting effect of  $Nb_2O_5$  addition to  $Pd/Al_2O_3$  catalysts on propane oxidation. **Catalysis Today**, v. 57, p. 275-282, 1991.

NORTIER, P.; et al. Effects of Crystallinity and Morphology on Surface Properties of Alumina. **Applied catalysis**, v.61, 141-160, 1990.

PARRY, E. P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids characterization of surface acidity. Journal of Catalysis, v.2, p. 371-379, 1963.

PERSSON.K, et al. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane. **Applied Catalysis** A General, v. 249, p. 165-174, 2003.

PFEFFERLE, L.; CIUPARU, D.; ALTMAN, E. Journal of Catalysis v.203, p. 64, 2001.

PINEDA. M.M et al. Synthesis characterization and catalytic in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides. **Applied Catalysis** B: Environmental, v. 21, p. 79-88, 1999.

RAKAI, P. G.; et al. Preparation and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15% ZrO<sub>2</sub> composites. **Scripta Materials,** v. 48, p. 437-441, 1992.

RAO, P.; et al. Effect of  $Al_2O_3$  addition on phase composition in the  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> system. **Ceramics International**, v. 30, p. 923-926, 2004.

REDDY. B. M, et al. Surface characterization and catalytic activity of surface, molybdate and tungstate promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts. **Journal of Molecular Catalysis** A: Chemical, v. 227, p. 81-89, 2005.

RIBEIRO. F. H.; CHOW, M., ; DALLA BETTA, R. A.. Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 146, p. 537-544, 1994.

RUCKENSTEIN, et al. Catalytic Combustion of Methane on Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 62, p. 209-217, 1981.

SEIMANIDES, S., STOUKIDES, M., Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconium. **Journal of Catalysis**, v. 98, p. 540-549, 1986.

SEKISAWA, H.; et al. Journal of Catalysis, v. 142, p. 655, 1993.

SEKIZAWA. K, et al. Catalysis Today, p. 59-69, 2000.

SIMPLÍCIO. L. M. T, SALES. E. A, BRANDÃO. S. T. Combustão catalítica do metano sobre catalisadores PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efeito da dispersão do PdO sobre as propriedades catalíticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13°, 2005.

SOUSA, K. R. Óxido de zircônio suportado em alumina, Propriedades Superficiais. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

SOUZA. M. M. V. M, SCHMAL. M, Conversão do metano a gás de síntese por oxidação parcial e reforma com  $CO_2$  em catalisadores suportados de Pt, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12°, 2003, Angra dos Reis-RJ. Anais, v.2, p.533-538.

TICHIT. D, EL ALAMT. D, FIGUERAS. F, Preparation and anion exchange properties of zirconia. **Applied Catalysis** A: General, v. 154, p. 195-210, 1996.

YANG. S, et al. Methane combustion over supported palladium catalysts. **Applied Catalysis**, vol 28, p. 223-233, 2000.

### **APENDICE I**

## **APÊNDICE - PARTICIPAÇÕES E PUBLICAÇÕES**

## VII ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE

Escola de Engenharia de Lorena/Inpe

26 a 27 de Maio de 2006

Lorena/Cachoeira Paulista/SP (Artigo publicado)

## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA EMPREGO NO CONTROLE DE POLUIÇÃO AMBIENTAL

# IX JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA e PÓS-GRADUAÇÃO

Universidade Estadual Paulista/UNESP

21 a 25 de Agosto de 2006

Guaratinguetá/SP (Apresentação Oral)

# ATIVIDADE DE DESIDROGENAÇÃO DE CATALISADORES DE PALÀDIO SUPORTADO EM ÒXIDOS DE ZIRCÔNIA E ALUMINA

XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) - III CBTERMO

Santos/SP

24 a 27 de Setembro de 2006

Santos/SP (Apresentação de Pôster)

# **APÊNDICE II**



### Difratograma de raios X da zircônia

Figura A.1 – Difratograma de raios X da zircônia monoclínica, programa PowderCell (NOLZEB e KRAUS, 1996).