



Universidade Estadual Paulista – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

“Júlio de Mesquita Filho”

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese, caracterização e propriedades da matriz sílica-carbono impregnada com níquel obtida pelo método dos precursores poliméricos

RONALD TARARAM



Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE ELETROQUÍMICA E CERÂMICA

RONALD TARARAM

Síntese, caracterização e propriedades da matriz sílica-carbono impregnada com níquel obtida pelo método dos precursores poliméricos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela
Co-orientador: Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

Araraquara
2006

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: 25/09/1981
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Rio das Pedras
- 1.4. Estado civil: solteiro
- 1.5. Filiação: José Nivaldo Tararam e Cecília Regina T. Tararam
- 1.6. Endereço: Rua Antonio Arzola Sobrinho, 640 - São Cristovão II - Rio das Pedras/SP - CEP 13390-000 - Brasil.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Mestre em Química, programa de pós-graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.
- 2.2. Bacharel em Química, concluído em 24 de janeiro de 2004, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

3. ATIVIDADES DE EXTENSÃO REALIZADAS

- 3.1. Participação no Grupo Alquimia, projeto de grupo teatral para divulgação da Química, no período de março/2000 a agosto/2002, tendo como coordenadora a Prof^a Dr^a Maria Pedrina Dalponte Mattioli, do Departamento de Química Geral e Inorgânica.
- 3.2. Bolsista SESU/CAPES/MEC do Programa Especial de Treinamento (PET), atuando na área de Ensino, Pesquisa e Extensão, no período de fevereiro/2001 a abril/2002, sob orientação do Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira, do Departamento de Química Geral e Inorgânica.
- 3.3. Monitoria na disciplina de Química Fundamental, no período de março/2001 a agosto/2001, sob orientação do Prof. Dr. Younes Messeddeq, do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

4. TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 4.1. "Influence of alkaline ion (K^+) on the properties of the Ni/SiO₂ nanocomposites obtained by the polymeric precursor method" no Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, realizado de 26 a 29 de outubro de 2005, Costa do Sauípe - BA.

- 4.2. "Influence of alkaline ion (K^+) on the properties of the Ni/SiO₂ nanocomposites obtained by the polymeric precursor method" no IV Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, realizado de 16 a 19 de outubro de 2005, Recife - PE
- 4.3. "Effects of alkaline ions (Sr^{+2} and K^+) on the pore size distribution of the Ni/SiO₂ nanocomposites obtained by the polymeric precursor method" no Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, realizado de 10 a 13 de outubro de 2004, Foz do Iguaçu - PR.
- 4.4. "PMN ceramic obtained by mechanochemical synthesis of precursor oxides" no Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, realizado de 19 a 21 de novembro de 2003, Guarujá - SP.
- 4.5. "Influence of thermal treatment conditions on the phase composition of PMN ceramics prepared by mechanochemical synthesis" no X World Round Table Conference on Sintering, realizado de 3 a 6 de setembro de 2002, Belgrado - Yugoslávia.
- 4.6. "Phase evolution during mechanochemical synthesis of the PMN powders" no 8th International Conference on Electronic Ceramics and Their Applications, realizado de 25 a 28 de agosto de 2002, Roma - Itália.
- 4.7. "Properties of the PMN ceramics prepared by mechanochemical synthesis" no I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat, realizado de 7 a 10 de julho de 2002, Rio de Janeiro - RJ.

DEDICATÓRIA

Dedico este espaço para agradecer de coração, a Deus e àqueles que me permitiram ser a pessoa que sou hoje. Pessoas estas que se desdobraram para prover a mim a alegria de viver, de sonhar e de querer vencer na vida. Estes responsáveis são meus pais, José Nivaldo Tararam e Cecília Regina T. Tararam, meus avós Sílvio Tararam e Luiza Milan Tararam, bem como minha irmã Cibele A. Tararam e todos da família que de alguma forma contribuíram para a superação de mais esta etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Milena pelo amor que me dedica e pela compreensão, apoio e companheirismo.

*Aos Professores Dr. José Arana Varela e Dr. Elson Longo pelas orientações, discussões e apoio
ao meu trabalho.*

Em especial ao Dr. Alberto Adriano Cavalheiro, pela atenção, colaboração e amizade.

*Às Professoras Dra Maria Aparecida Zaghete Bertochi e Dra Elizabeth Berwerth Stucchi por
participarem da banca examinadora de qualificação deste trabalho e pela colaboração.*

*Por último, mas não menos importante, agradeço aos amigos e companheiros do LIEC, sem
exceção. Pessoas estas que sempre estarão presentes nos meus pensamentos.*

À FAPESP pelo financiamento

EPIGRAFE

“A Capacidade nada vale sem a Oportunidade”

Napoleão Bonaparte

RESUMO

O objetivo deste projeto está na obtenção de compósitos metal-cerâmica e no estudo da influência de alguns aditivos na matriz mesoporosa obtida. A proposta utiliza o método dos precursores poliméricos para obter a matriz mesoporosa de SiO₂-carbono impregnada com Ni. Esta metodologia é uma rota direta que dispensa as etapas mais complicadas e custosas de impregnação e redução das partículas metálicas. A influência na morfologia da matriz suporte foi observada inserindo nióbio e titânio na formação da matriz inorgânica. O processo de pirólise do precursor polimérico foi investigado através da inserção de potássio e estrôncio. A utilização adequada das técnicas de caracterização permitiu compreender a influência dos aditivos na microestrutura dos nanocompósitos, alterando sua distribuição no tamanho de poros, nucleação, dispersão e crescimento das partículas de níquel, além da estabilidade térmica e retenção da matéria orgânica. Análises da composição através de espectros de emissão secundária de raios X ajudaram também a obter informações sobre as nanopartículas de níquel e dos aditivos. Conclusivamente, a metodologia utilizada permitiu a obtenção direta de compósitos mesoporosos, merecendo atenção especial o compósito contendo potássio, que apresentou baixa microporosidade, alta dispersão das nanopartículas de Ni na matriz amorfa, além de boa estabilidade térmica, características estas, bem promissoras para aplicação em processos catalíticos em altas temperaturas, como a reforma de metano.

Palavras-chave: nanopartículas de níquel, nanocompósito, sílica mesoporosa

ABSTRACT

The aim of this project is the obtaining of metal-ceramic composites and at studying the influence of additives in the obtained mesoporous matrix. The polymeric precursor method was used to obtain the mesoporous matrix of SiO₂ carbon embedded with Ni. This methodology is a direct route and does not require complicated and expensive stages of impregnation and reduction of metallic particles. The influence on morphology of the support matrix was observed inserting niobium and titanium in the formation of inorganic matrix. The pyrolysis process of the polymeric precursor was investigated through the insertion of potassium and strontium in the polymeric resin. The adequate use of characterization techniques allows comprehending the influence of additives on nanocomposites microstructure, changing their pore size distribution, nucleation, dispersion and growth of nickel particles, besides thermal stabilization and retention of organic mater. Analysis of composition by means of X-ray secondary emission spectra also aid to get information about nickel and additives nanoparticles. Conclusively, the methodology used permitted the direct obtaining of mesoporous composites, with special attention to the composites with potassium, which presented low microporosity, high dispersion of Ni nanoparticles in the amorphous matrix, as well as good thermal stability, features so promising for application in high temperature catalytic processes, such as methane reform.

Keywords: nickel nanoparticles, nanocomposite, mesoporous silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Apresentação visual da reforma de CH_4 com CO_2 em catalisador Ni-suportado.....	24
Figura 2: Modelo proposto por Goto e colaboradores para explicar o fenômeno de deposição de material carbônico no processo catalítico da reforma do CH_4	26
Figura 3: Ilustração da reação de complexação entre o TEOS e o ácido cítrico, resultando em citrato de silício.....	34
Figura 4: Fluxograma de preparação dos nanocompósitos.....	37
Figura 5: a) Classificação das isotermas de adsorção em sólidos contendo poros de raio r e b) Tipos de histerese de adsorção-dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta.....	39
Figura 6: Diagramas-t típicos de sólidos porosos (a, c) e não porosos (b).....	41
Figura 7: Curvas TG (a) e dTG (b) obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de N_2 para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.....	51
Figura 8: Curvas TG obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de O_2 para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.....	53
Figura 9: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para amostras a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisadas a 800 °C por 15 min.....	56
Figura 10: Curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de poros para os compósitos contendo Ni: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisados a 800 °C por 15 min em atmosfera de N_2	58
Figura 11: Distribuição do tamanho de poros para as amostras tratadas a 800 °C durante 60 min e curva de adsorção-dessorção de N_2 (figura inserida) para: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio.....	60

Figura 12: Difrátogramas de raios-X dos compósitos contendo Ni: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisados a 800 °C por 15 min em atmosfera de N ₂	65
Figura 13: Espectros na região do infravermelho dos compósitos contendo Ni: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisados a 800 °C por 15 min em atmosfera de N ₂	68
Figura 14: Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), típica dos nanocompósitos estudados.....	69
Figura 15: Morfologia da amostra tratada a 800 °C por 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO ₂ -carbono sem aditivo e b) espectros de EDX das regiões.....	70
Figura 16: Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO ₂ -carbono com 5 % de potássio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas.....	70
Figura 17: Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO ₂ -carbono com 5 % de estrôncio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas.....	71
Figura 18: Padrão de difração típico para todas as amostras pirolisadas na região a) da matriz de SiO ₂ -carbono e b) das nanopartículas de Ni.....	73
Figura 19: Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 60 min contendo 10 % Ni para a) SiO ₂ -carbono sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio.....	75
Figura 20: Curvas TG (a) e dTG (b) obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de N ₂ para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.....	77
Figura 21: Curvas TG (a) e dTG (b) obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de O ₂ para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.....	77
Figura 22: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para amostras contendo Ni com matriz mista de a) nióbio e b) titânio, pirolisadas a 800 °C por 15 min.....	78

- Figura 23: Curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de poros para amostras contendo Ni com matriz mista de a) nióbio e b) titânio, pirolisadas a 800 °C por 15 min..... 79
- Figura 24. Distribuição do tamanho de poros para as amostras tratadas a 800 °C durante 60 min e curva de adsorção-dessorção de N₂ (gráfico inserido) das amostras: a) com nióbio e b) com titânio..... 81
- Figura 25. Difrátogramas de raios-X para as amostras contendo Ni com matriz mista de a) nióbio e b) titânio, pirolisadas a 800 °C por 15 min em atmosfera de N₂..... 82
- Figura 26. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO₂-carbono com 25 % de nióbio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas..... 83
- Figura 27. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO₂-carbono com 25 % de titânio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas..... 83
- Figura 28. Morfologia da amostra de SiO₂-carbono com 25 % de titânio tratada a 800 °C por 60 min..... 85
- Figura 29. Morfologia da amostra de SiO₂-carbono com 25 % de nióbio tratada a 800 °C por 60 min: a) aspecto geral e b) ampliação na região do carbono ordenado..... 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados, respectivas fórmulas, pureza e fabricante.....	32
Tabela 2: Parâmetros da textura das amostras sem aditivo e modificadas com potássio e estrôncio, tratadas a 800 °C por 60 min.....	63
Tabela 3: Parâmetros da textura das amostras sem aditivo e modificadas com potássio e estrôncio, tratadas a 800 °C por 15 min.....	63
Tabela 4: Parâmetros da textura das amostras sem aditivo e modificadas com nióbio e titânio, tratadas a 800 °C por 15 min.....	79

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	15
I.1. Aspectos Gerais.....	15
I.2. Aplicação Catalítica.....	20
I.2.1. Reforma do metano.....	22
II. OBJETIVOS.....	27
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
IV. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
IV.1. Reagentes Utilizados.....	32
IV.2. Método dos Precursores Poliméricos.....	32
IV.2.1. Preparação dos sistemas contendo potássio ou estrôncio.....	34
IV.2.2. Preparação dos sistemas contendo nióbio ou titânio.....	35
IV.3. Métodos de Caracterização.....	37
IV.3.1. Análise por adsorção-dessorção de N ₂	37
IV.3.2. Análise termogravimétrica.....	44
IV.3.3. Difração de raios X.....	45
IV.3.4. Espectroscopia de infravermelho.....	45
IV.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão.....	45
IV.3.6. Microanálise por EDX.....	46
V. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
V.1. Caracterização dos Compósitos contendo Potássio ou Estrôncio.....	50
V.2. Caracterização dos Compósitos contendo Nióbio ou Titânio.....	76
VI. CONCLUSÕES.....	87
VII. PERSPECTIVAS.....	89
VIII. REFERÊNCIAS.....	90

I. INTRODUÇÃO

I.1. Aspectos Gerais

A fabricação de produtos comerciais, ainda não disponíveis hoje em dia, depende primeiramente do desenvolvimento de ferramentas e técnicas, as quais permitirão obter os materiais requeridos para obtenção de tais produtos. O design de materiais nanoestruturados é um destes e depende de uma parte específica da tecnologia de manufatura: a Nanotecnologia. Ela se centraliza em uma poderosa estrutura lógica, conectando quatro elementos da ciência dos materiais: processamento, estrutura, propriedades, e performance tecnológica. A ênfase tem se situado freqüentemente em projetos multidisciplinares com um foco sobre a pesquisa fundamental (OLSON, 2000; LEE; BEAUCAGE; PRATSINIS, 1997).

Síntese e caracterização de nanopartículas tem recebido considerável atenção recentemente devido ao espectro de aplicações comerciais, incluindo corantes, pigmentos, sensores e adsorventes, materiais para suporte catalítico, bem como os capacitores de dupla camada eletroquímica para aplicações como fonte de tensão para dispositivos de comunicação digital e veículos elétricos (LEE, et al., 1999). A grande vantagem da utilização de compósitos nanoestruturados é a alta densidade de energia superficial e o ciclo de vida útil muito maior, mas tal vantagem traz a necessidade de uma matriz predominantemente mesoporosa e com poros tridimensionalmente interconectados (ERMAKOVA, et al., 2000; HAN; HYEON, 1999).

Pode-se dispor de diversas metodologias para a fabricação de nanopartículas ou compósitos nanoestruturados, no entanto é preciso ressaltar que para compreender suas propriedades e vislumbrar os potenciais de aplicação é necessário o conhecimento de inúmeras técnicas de análise e desenvolvimento de novas metodologias, de modo a compreender e interferir na morfologia do material nanoestruturado a ser fabricado (GOLE; WANG, 2001; BEN, et al., 2000).

Vários métodos têm sido estudados para produzir materiais porosos que permitam a adsorção de macromoléculas e, o mais comumente requerido é um material mesoporoso (RAVIKOVITCH; NEIMARK, 2001; KELLER, et al., 1999). Outros casos exigem ainda a presença de microporos, tornando o espectro de manufatura de materiais nanoestruturados muito maior. A fabricação de materiais tanto micro como mesoporosos pode também ser interessante, dependendo da aplicação e da vertente multifuncional que se requer do material (JANSSEN; KOSTER; JONG, 2001).

A utilização de rotas diretas para sintetizar um material multifuncional tem inúmeras vantagens sobre as demais, pois fazer alterações estruturais na matriz geralmente causa um colapso parcial da estrutura do compósito, tornando-a instável e contribuindo para a sua desagregação (STUPP; BRAUN, 1997; MNETZEN; LEFEBVRE, 1997). Isto ainda pode se agravar muito mais quando o processo de obtenção envolve multifases, suportes mistos, materiais particulados, nanopartículas metálicas ou matrizes metal/não-metal (ZHAO; LU; HU, 1999).

Nas últimas décadas, as rotas químicas vêm ocupando cada vez mais espaço, pois geralmente permite um maior controle da homogeneidade e da morfologia do

compósito, os quais são de vital importância no processo de fabricação (SCHECKEL; SPARKS, 2001; ANDERSEN, et al., 2002). Desse modo, novos modelos de superfícies nanoestruturados têm sido preparados e testados como função do tamanho de partícula, microestrutura e interação metal/suporte sobre as propriedades finais (FABER, 1997; ANDERSON; STROUD; ROLISON, 2002).

Por outro lado, as funções catalíticas e muitas outras propriedades de um compósito metal-cerâmica dependem fundamentalmente de sua morfologia geral, mas o aumento da eficiência do compósito é função direta da redução no tamanho da partícula metálica. O compósito pode ser ordenado nano ou mesoscopicamente, mas a estabilidade das nanopartículas e a distribuição de seus tamanhos são os maiores desafios a serem enfrentados (GOYA, et al., 2003; LEBEDEVA, et al., 1998).

De um modo geral, os compósitos metal-cerâmica podem ser preparados por inclusão das partículas metálicas já preparadas previamente, mas o controle do crescimento destas partículas diretamente na matriz mesoporosa parece ser o melhor caminho (GROSS; RUIZ; TOLBERT, 2000). Isto porque a redução de tamanho das partículas metálicas fora de uma matriz suporte é limitada, devido ao efeito de aglomeração das partículas. Logo, a síntese direta das nanopartículas suportada pela matriz porosa tem um papel fundamental na estabilização das partículas metálicas na forma dispersa (BOURY, et al., 2002, LEITE, et al., 2002).

O sucesso no uso de materiais orgânicos para controle de estrutura de sólidos inorgânicos depende da relação entre os componentes orgânicos e inorgânicos, além da temperatura de pirólise e da atmosfera de queima (NOLL; SUMPER; HAMPP, 2002; CARREÑO, et al., 2002, p. 935). Em geral, a sílica (SiO_2)

mesoporosa permite a fabricação de matrizes de carbono abrangendo um grande espectro de aplicações potenciais (MOU; LIN, 2000). Além disso, várias morfologias podem ser obtidas para sílicas mesoporosas, dependendo do método de obtenção, uma vez que a razão para o surgimento deste comportamento morfologicamente rico na sílica mesoporosa é o importante papel dos íons silicatos durante a etapa de formação da matriz (MOU; LIN, 2000; KIM; KUSAKABE; YANG, 2003). Mas, outros pesquisadores têm utilizado substratos inorgânicos mistos para produzir matriz mesoporosa de carbono. O substrato de silicato de alumínio, por exemplo, auxilia a reação de polimerização de precursores orgânicos para formação da matriz de carbono, devido à presença do alumínio como gerador de sítios catalíticos fortemente ácidos (LEE, et al., 1999).

Em geral, as matrizes mesoporosas de sílica impregnadas com nanopartículas de metal são preparadas por processo sol-gel, onde o tetraetoxisilano (TEOS) é usado para a preparação prévia da matriz de sílica. A matriz formada, contendo poros relativamente uniformes, é então posteriormente impregnada com as nanopartículas do metal nas paredes dos poros. No entanto, o tamanho final da partícula metálica acabará sendo controlado pelo tamanho de poro, além das características finais do compósito dependerem também muito mais da condição de preparação, principalmente tempos e temperaturas de calcinação e técnicas de impregnação (GROSS; RUIZ; TOLBERT, 2000; MOU; LIN, 2000; GUARI, et al., 2001).

Entretanto, outras rotas diretas mais fáceis e baratas para a fabricação deste tipo de material vêm sendo estudadas. Uma destas rotas diretas está sendo utilizada para preparar sílica mesoporosa impregnada com metais de transição, exibindo

excelente potencial para inúmeras aplicações. O processamento utilizado também é capaz de reduzir a faixa de distribuição de tamanhos de poros e das nanopartículas de metal (LEITE, et al., 2002; CARREÑO, et al., 2002, p. 935). Este tipo de metodologia de preparação de compósitos metais/cerâmicos nanoestruturados reduz o custo de fabricação e dispensa a utilização de técnicas mais complicadas para inserção de metal, como a redução com atmosfera de H_2 ou inserção por fase vapor.

Segundo os últimos trabalhos, o controle do estágio de pirólise vem se mostrando de fundamental importância, pois a atmosfera de CO resultante da pirólise do material orgânico é responsável pela a redução do metal de transição, fazendo com que o compósito metal-cerâmica possa ser obtido facilmente (FONSECA, et al., 2002). Além disso, o controle no craqueamento da cadeia de hidrocarbono pode propiciar maior domínio da morfologia do compósito, incluindo forma e tamanho dos mesoporos, abrindo novas possibilidades de controle do tamanho de poros como função do tamanho da cadeia carbônica do precursor orgânico (ZHAO; LU; HU, 1999).

No entanto, a dispersão das partículas metálicas na matriz amorfa de SiO_2 -Carbono também tem papel predominante na porosidade da matriz e na sua morfologia (BOURY, 2002; LEITE, et al., 2002), fazendo com que novos caminhos sejam abertos. O efeito da nucleação das nanopartículas pode ser alterado em função da estabilidade térmica do poliéster ou da geração de sítios ácidos e é este o principal foco deste trabalho.

I.2. Aplicação Catalítica

A interação de moléculas simples com metais de transição, a qual pode resultar na formação ou rompimento de ligações químicas, é importante para catálise do ponto de vista da pesquisa básica e tecnológica. O controle da razão e direção das reações químicas tem mantido a imaginação de cientistas e técnicos por muitos séculos. A compreensão dos mecanismos de adsorção e dissociação estão relacionados a um conhecimento a nível molecular de vários fatores, incluindo reações de adsorção, estrutura da superfície catalítica e coordenação dos reagentes com a superfície.

Muitos catalisadores usados em processos industriais são robustos sólidos inorgânicos, usualmente óxidos de metais ou estruturas suportadas, os quais tem sido preparado por impregnação úmida, método desenvolvido em 1920 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Este processo em geral não permite o essencial controle dos sítios metálicos, obtendo-se assim catalisadores com superfície não uniforme, o que dificulta a compreensão da relação entre estrutura e propriedade do material.

Dependendo da aplicação, a matriz pode ser alterada de forma a permitir melhor ajuste, mais estabilidade, maior resistência química, ou outras características e propriedades requeridas. Catalisadores baseados em Ni são definitivamente os mais visados, devido ao custo reduzido de sua fabricação, mas outros metais são também freqüentemente estudados. Entretanto, já é de domínio geral que a fase suporte atua significativamente nas características do catalisador e, muitos

pesquisadores têm investido muito no desenvolvimento de novas fases suporte ou otimização das mais clássicas.

Os catalisadores suportados são os mais empregados na indústria, pois o suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico (catalisador monofuncional) ou ativo (catalisador bifuncional). Como exemplo de catalisadores monofuncionais podemos referir os óxidos CoO e MoO₃ sobre Al₂O₃ (reações de hidrosulfuração) e de catalisadores bifuncionais: Pt sobre zeólitas HY (hidrocraqueamento), Pd sobre mordenite (isomerização de alcanos) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Muitos outros estudos visando otimizar e desenvolver matrizes alternativas vêm sendo postos em prática. Matrizes, como Y₂O₃ (SUN, et al., 2004), CeO₂-ZrO₂ (LIU, et al., 2001), ou SiO₂ modificada com TiO₂ (TAI, et al., 2004; GRZECHOWIAK, et al., 2003), com ZnO (CANNAS, et al., 2003) ou com Nb₂O₅ (SANTOS, et al., 2003; PEREIRA, et al., 2000, p. 99, 291) são exemplos da vasta bibliografia encontrada nesta área. São matrizes alternativas às matrizes tradicionalmente preparadas com SiO₂ e Al₂O₃, onde os esforços se concentram principalmente na compreensão de mecanismos e otimização estrutural e melhora na resistência, o que resulta em aumento na performance em uma gama enorme de aplicações.

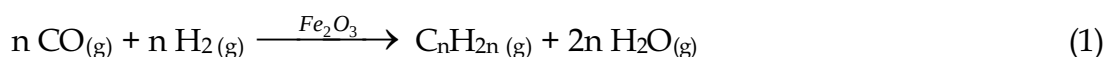
Em geral, compósitos do tipo metal-cerâmica, organizados de forma a possuir dispersão adequada das partículas metálicas em uma matriz porosa, exibem grande potencial. No entanto, melhorar a performance destes catalisadores é uma demanda urgente, o que significa investir pesadamente em processos que melhorem a dispersão das partículas metálicas, reduzam os tamanhos médios de partículas

e/ou permitam ajustar a porosidade com maior precisão. Incluso a isto, aumentar o volume total de poros e a área de superfície das matrizes também é geralmente requerido. Todo este conjunto faz parte da área de materiais porosos nanoestruturados e nanocompósitos, uma das áreas que mais geram inovações tecnológicas de grande impacto econômico.

I.2.1. Reforma do metano

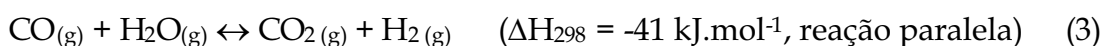
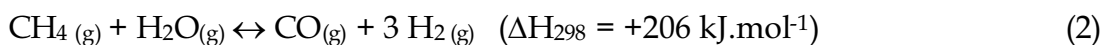
Reforma catalítica de CH₄ com CO₂ ganhou um interesse crescente nas últimas duas décadas, tornando o foco de muitas pesquisas de catálise na atualidade (INUI, 1996; LI; ZHONG, 2002; WEI, et al., 2000, 2002). A conversão destes dois gases causadores do famoso “efeito estufa” em um valioso gás de síntese (H₂ + CO) reduziria suas emissões atmosféricas, além de satisfazer a exigência de muitos processos de síntese dentro da indústria química. O gás de síntese é uma fonte importante para várias combinações orgânicas, como ácido acético, éter, e álcoois (WANG; LU; MILLAR, 1996; BITTER; SESHAN; LERCHER, 1997; WANG, et al., 2001, p. 507; TOMIYAMA, et al., 2003).

O gás natural cujo componente principal é o CH₄, é conhecido por ter uma reserva comparável a do petróleo. Não é por acaso que o processo mais promissor para a sua utilização seja a conversão em hidrocarbonetos líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch (MILLS, 1994; WANG; RUCKENSTEIN, 2001).



Esse processo inovador visa à obtenção de produtos químicos de elevado valor comercial e industrial a partir do gás de síntese, e requer pesquisas para processar catalisadores que sejam mais seletivos e de menor custo energético. Catalisadores para aplicações em tal síntese usualmente contêm metal do Grupo VIII como sítio ativo. Em particular, Fe, Co, Ni ou Ru têm sido grandemente utilizados (FRENI; CALOGERO; CARVALHO, 2000; CARREÑO, 2002).

Convencionalmente, o gás de síntese é produzido pela reforma a vapor do gás natural (Eq. 2 e 3).



Esta reação é industrialmente operada em temperaturas de 1000 a 1130 K e pressão total de 2-4 MPa, com relação de pressão parcial de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2-6$. Excesso de H_2O é utilizado como inibidor da deposição de carbono. Esse processo produz uma mistura de CO, CO_2 e H_2 com razão entre H_2/CO acima de 3. Isto é satisfatório para produção de H_2 , mas é inadequada para a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese Fischer-Tropsch (TOMISHIGE; CHEN; FUJIMOTO, 1999; MANZER; KOURTAKIS, 2001).

A produção de gás de síntese com baixas razões de H_2/CO , pode ser obtida através da reforma catalítica de CH_4 com CO_2 (TOMISHIGE, et al., 2001). Há alguns campos de gás natural que contêm consideráveis quantidades de CO_2 , sendo conveniente para a reação ser executada (Eq. 4), (Fig. 1).

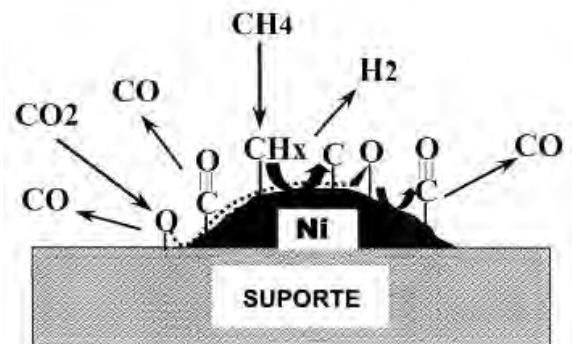
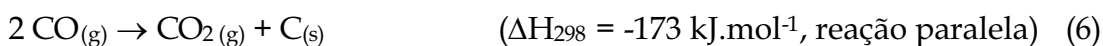
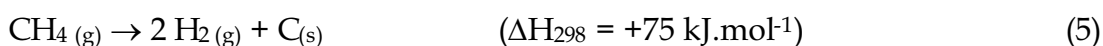


Figura 1. Apresentação visual da reforma de CH_4 com CO_2 em catalisador Ni-suportado.

Um dos maiores desafios na reforma de CH_4 com CO_2 é a estabilidade do catalisador quando H_2O é substituída por CO_2 . Devido a sua natureza endotérmica, a desvantagem principal desta reação é a temperatura alta exigida (700°C) para alcançar taxas de conversões satisfatórias. Estas condições operacionais drásticas causam desativação do catalisador através de deposição de carbono e sinterização da fase metálica (LI; WANG, 2004).

Por muito tempo é conhecido que catalisadores a base de Ni possuem atividade alta no começo da reação, mas desativam rapidamente devido à deposição de carbono, que impede o processo de aplicações industriais. As rotas principais da formação de carbono são verificadas na decomposição de CH_4 e reação do CO (Eq. 5 e 6), (TOMISHIGE; CHEN; FUJIMOTO, 1999).



O uso de catalisadores de metais nobres, como Ir, Rh e Pt (BITTER; SESHAN; LERCHER, 1998), parecem evitar a deposição de carbono. Devido a limitada disponibilidade e custo alto de metais nobres, é mais prático desenvolver um catalisador estável anti-carbono a base de Ni. Adição de óxidos alcalinos e de terras raras a catalisadores de Ni mostrou melhorar a propriedade anti-carbono para até mais de 100 h (HORIUCHI, et al., 1996; FERREIRA; GUERRERO; RODRIGUEZ, 1998). Estudos mostram ainda que o suporte e métodos de preparação do catalisador afetam sua estrutura e influenciam na atividade para deposição de carbono (KIM, et al., 2000; TANG, et al., 2000). Isto sugere a possibilidade de melhorar o desempenho do catalisador pela escolha do suporte e controle da interação Ni-suporte.

As estruturas carbonadas formadas por reações na fase gasosa que incluem alcatrões e fuligem podem passar por uma etapa de difusão seguida de uma precipitação sobre a superfície dos catalisadores metálicos (geralmente Ni, Co e Fe suportados), ocasionando também a formação de filamentos (tubos de carbono), que embora não obstruam a superfície metálica podem provocar a fratura dos grãos do catalisador ou bloqueio do leito catalítico, motivo pelo qual também pode ser ocasionada a desativação. Os mecanismos que originalmente descrevem a formação dos filamentos ou tubos de carbono sugerem que a difusão de carbono no metal é uma consequência de um gradiente de concentração resultante de uma sobre-saturação na interface metal/gás relativamente à interface metal/carbono (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; CARREÑO, 2002).

A Figura 2 ilustra um interessante modelo proposto por Goto et al. (1999) para mostrar a formação dos tubos de carbono e sua progressiva desativação. A

condensação de carbono sobre a superfície do cristal de Ni exposto na superfície do catalisador permite a formação inicialmente de uma camada em volta da partícula de Ni com subsequente crescimento do nanotubo de carbono (HESTER; LOUCHEV, 2002). Este processo guia o encapsulamento da partícula metálica e a separação do Ni da superfície do suporte.

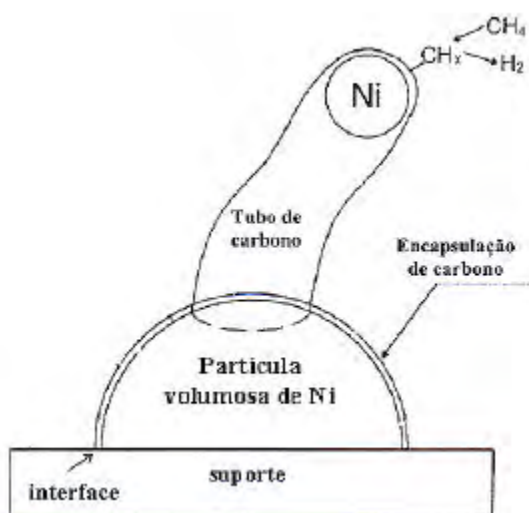


Figura 2. Modelo proposto por Goto e colaboradores para explicar o fenômeno de deposição de material carbônico no processo catalítico da reforma do CH_4 .

Contudo, o desenvolvimento de um catalisador que gere menos deposição de carbono, e com isso aumente sua vida útil, é um incentivo à pesquisa nessa área. Além disso, a conversão de hidrocarbonetos, particularmente gás natural, para H_2 e gás de síntese, desempenhará um importante papel no presente século (ROSTRUP-NIELSEN, 2000).

II. OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa é explorar a estrutura, as propriedades e o processamento de nanocompósitos contendo partículas de Ni embutidas em nanoescala. A matriz a base de sílica (SiO_2) deverá originar um compósito efetivamente interfacial, com estrutura e propriedades únicas. Para isso, pretende-se:

1. Sintetizar uma matriz mesoporosa de SiO_2 -Carbono, contendo nanopartículas de Ni dispersas, usando o método dos precursores poliméricos;
2. Investigar o efeito da estabilidade térmica da matriz orgânica, inserindo potássio e estrôncio para retardar o processo de pirólise;
3. Investigar a influência da matriz mista na morfologia do compósito, inserindo titânio e nióbio na formação da matriz inorgânica;
4. Promover a caracterização dos compósitos de maneira a compreender as correlações entre a morfologia e a metodologia empregada.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Catalisadores de Ni suportados como Ni/SiO₂ têm sido extensamente estudados para aplicações em diversas reações catalíticas, como decomposição do metanol, hidrogenação, reforma do CH₄ e do gás natural, com interesse para obtenção de fontes de energia alternativa (gás de síntese) e indústria química para produção de derivados (XU, et al., 2001; TAKAHASHI, et al. 2003; TOMIYAMA, et al., 2003). A propriedade desses catalisadores está intimamente relacionada com sua composição e tecnologia de preparação, existindo na literatura trabalhos sobre o efeito de aditivos ou alteração de suportes (ZrO₂, TiO₂, CeO₂, Al₂O₃, SiO₂, Nb₂O₅ entre outros) que possam modificar a microestrutura e os processos catalíticos decorrentes de interações entre os sítios ativos metálicos e os suportes do catalisador.

Recentemente, Jing et al. (2004) investigaram o sistema Ni/SrO-SiO₂, preparado por impregnação de soluções de nitrato de estrôncio e níquel em SiO₂, com posterior calcinação e redução em H₂. Verificaram que SrO pode segregar NiO e melhorar a dispersão do Ni após redução, impedindo assim agregação das partículas. A sinterização das nanopartículas de Ni é uma das maiores responsáveis pela perda de eficiência do catalisador de Ni/SiO₂. A utilização de 10% em massa de estrôncio promoveu aumento na dispersão das partículas de Ni no composto. O catalisador apresentou maior atividade na oxidação de CH₄, devido à interação entre Ni e SrO, confirmando que a estrutura da fase ativa de Ni é fortemente dependente da interação com o suporte. As propriedades deste suporte podem ser modificadas pela utilização de aditivos e alteração de métodos de preparação.

Esta é a mesma linha de investigação para o estudo de aditivos como CaO e MgO em compósitos NiO/ α -Al₂O₃ (RICHARDSON; SCATES; TWIGG, 2004), onde a presença de MgO e CaO atuam como adsorventes de grupos hidroxilas. Esses aditivos podem inibir a redução do níquel, pois em geral, é o carbono amorfo estruturado que estabiliza as partículas de níquel metálico em um ambiente oxidante, como a reforma de CH₄ com H₂O (OLIETE, et al., 2004).

O efeito dos óxidos de Na, K, Mg, e Ca na reforma de CH₄ do sistema Ni/Al₂O₃ foram estudados por Horiuchi et al. (1996), em relação à deposição de carbono durante catálise. Foi observado que os óxidos de metais básicos modificavam o caráter do catalisador de modo a prevenir a deposição de carbono, bem como diminuía a habilidade para desidrogenação do CH₄.

Os trabalhos de Pereira et al. (2000, p. 99 e 291) e Santos et al. (2003) relatam a preparação do sistema Ni/Nb₂O₅/SiO₂ por impregnação de precursor de nióbio sobre SiO₂ e redução em H₂, mostrando que essa combinação parece apresentar uma interação preferencial do Ni com Nb₂O₅, formando niobato de níquel (NiNb₂O₆). A quantidade dessa fase é dependente do tratamento térmico, aumentando com a temperatura devido a maior mobilidade de NiO em Nb₂O₅. Esta espécie mostrou-se ser mais difícil de reduzir em comparação com NiO e também favorecer baixa atividade de hidrogenação do eteno.

Carreño et al. (2002, p. 308) observaram nas amostras de Ni/Al₂O₃-CeO₂ resíduos de carbono ordenado (nanotubos de carbono), que foram mais expressivos nas amostras sem dopante CeO₂, sugerindo que CeO₂ contribui efetivamente na eliminação de resíduos de carbono no catalisador, responsáveis pela desativação dos

catalisadores. O mecanismo pode estar associado ao caráter oxidante do CeO_2 e a sua apreciável capacidade de estocar O_2 para participar dos processos catalíticos.

Um trabalho muito detalhado sobre este efeito da matriz suporte foi feito por Matsumura e Nakamori (2004). Os efeitos de diferentes suportes, como SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 , na redução do níquel durante a etapa de preparação do catalisador e a performance catalítica na conversão de CH_4 com H_2O foram exaustivamente estudados. Usando SiO_2 como suporte, o níquel é facilmente reduzido a 500°C , durante a síntese do compósito, mas a atividade catalítica a 500°C é reduzida rapidamente durante a conversão do CH_4 , devido à oxidação das partículas de Ni pelo vapor de água e O_2 na superfície do metal. Para o suporte de Al_2O_3 , a redução do níquel para síntese do compósito é muito difícil a 500°C e o catalisador é inativo para a conversão de CH_4 nesta temperatura. Para o suporte de ZrO_2 , a atividade catalítica é mais efetiva, devido ao acúmulo significativo dos grupos hidroxilas e da água na superfície do suporte, o que resulta na formação de grande quantidade de H_2 e CO_2 no processo de conversão, contribuindo enormemente para a performance do catalisador e a redução do acúmulo de depósitos de carbono.

Catalisadores a base Al_2O_3 , SiO_2 e MgO , contendo Ni foram estudados do ponto de vista da atividade catalítica e da deposição de carbono, na reação de conversão de CH_4 com CO_2 (WANG; LU, 1998). A estrutura de poros e a interação metal-suporte afetam significativamente a atividade catalítica e a resistência à deposição de carbono. Forte interação entre o metal e o suporte torna o catalisador mais resistente à sinterização e a deposição de carbono, acarretando maior estabilidade do catalisador, o que permite um tempo de vida útil mais longo. É o

caso da utilização de MgO como parte da matriz suporte, onde a formação de uma solução sólida entre o NiO e o MgO, devido aos parâmetros de rede e distância de ligação serem muito próximas entre estes dois óxidos, promove melhor dispersão das partículas de Ni.

Nos estudos de Tai et al. (2004), o sistema com suporte de SiO₂-TiO₂ incorporado com nanopartículas de Au, mostrou considerável aumento da área de superfície, além de atividade mais alta para oxidação de CO. Os resultados indicaram ainda que o tamanho e quantidade de Au puderam ser melhor controlados usando suporte de SiO₂-TiO₂.

Contudo, existem poucos trabalhos na literatura sobre a adição de diferentes elementos ao sistema Ni/SiO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos. Neste trabalho foi investigada a influência de aditivos alcalinos (K e Sr) com a intenção de retardar a queima do polímero, disponibilizando assim mais material orgânico para melhor nucleação e crescimento das partículas de níquel durante tratamento térmico. Foi verificada também a possibilidade da preparação do suporte misto de SiO₂-TiO₂ e SiO₂-Nb₂O₅ utilizando o método dos precursores poliméricos. Essas alterações resultam em diferenciadas propriedades catalíticas, que despertam interesse para investigação e desenvolvimento desse tipo de material nanoestruturado.

IV. MATERIAL E MÉTODOS

IV.1. Reagentes Utilizados

Na Tabela 1 estão indicados os reagentes químicos utilizados nesta pesquisa, com suas respectivas características.

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados, respectivas fórmulas, pureza e fabricante.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Synth
Tetraetil ortosilicato - TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$	98	Aldrich
Tetraetilenoglicol	$O(CH_2 CH_2 OCH_2 CH_2OH)_2$	99	Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,0	Merck
Biftalato de potássio	$C_8H_5KO_4$	99,95-100,05	Vetec
Nitrato de estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	99	Vetec
Isopropóxido de titânio IV	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	99,999	Alfa Aesar
Complexo amoniacal de nióbio	$NH_4H_2NbO(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	99,5	CBMM
Álcool etílico absoluto	CH_3CH_2OH	99,5	Synth

IV.2. Método dos Precursores Poliméricos

Este processo envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácido α -hidroxicarboxílico) para formar quelatos com vários cátions metálicos. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em

álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos, além de maior controle estequiométrico. Assim, a resina retém estes cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo da cadeia polimérica mesmo durante a queima. Por haver uma grande proximidade dos íons e a reação ser altamente exotérmica, o polímero pode ser queimado a baixas temperaturas (300 - 400°C) com composição química homogêneas. Os complexos citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico.

Neste trabalho foi utilizado o ácido cítrico como quelante e como precursor de silício o tetraetoxissilano - TEOS. Na reação de complexação entre o silício e o ácido cítrico, a temperatura da reação e a concentração dos reagentes tiveram que ser bem estabelecidas. A complexação tem início quando o precursor de Si é adicionado a uma solução de ácido cítrico em etanol absoluto previamente homogeneizada e com temperatura ajustada em 80°C. A Figura 3 mostra a reação de complexação, utilizando as fórmulas estruturais dos compostos e suas representações por esferas.

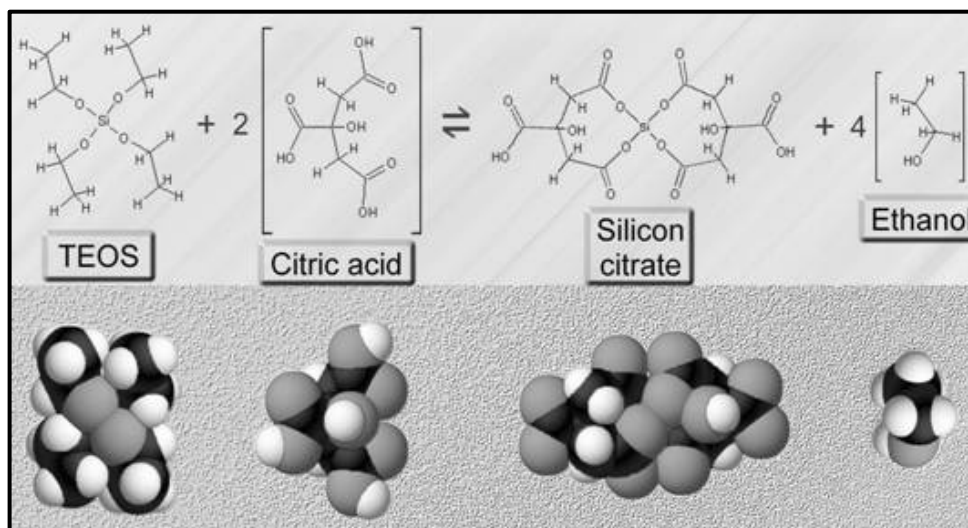


Figura 3. Ilustração da reação de complexação entre o TEOS e o ácido cítrico, resultando em citrato de silício.

Para reação de esterificação o diol utilizado foi o tetraetilenoglicol, que reage sob agitação e aquecimento com o citrato de silício, sofrendo reação de polimerização e garantindo assim, a homogeneidade na estrutura carbono-silício. Com a adição de sal de níquel, o polímero (híbrido) assim formado tem o cátion metálico preso nas macromoléculas organo-inorgânicas promovendo sua distribuição a nível molecular.

IV.2.1. Preparação dos sistemas contendo potássio ou estrôncio

Inicialmente foi preparado o citrato de silício por intermédio da simples dissolução do ácido cítrico em etanol absoluto sob agitação, seguida da adição do precursor de silício (TEOS). Utilizou-se a razão de 1 mol de TEOS para 4 mols de ácido cítrico (1 TEOS : 4 AC). Depois da homogeneização da solução, o diol (tetraetilenoglicol) foi adicionado para promover a reação de esterificação e polimerização. A relação entre o ácido cítrico e o diol a ser utilizada foi de 1 mol de ácido cítrico para 2 mols de tetraetilenoglicol. O aquecimento desta mistura

homogênea entre 90-120°C dá lugar à reação de condensação, com formação de moléculas de éster e liberação de água. Em seguida é adicionada solução alcoólica de nitrato hexahidratado de níquel na concentração de 10 %, em relação à massa de SiO₂ presente na matriz. Os precursores de potássio (biftalato de potássio) ou estrôncio (nitrato de estrôncio) foram primeiramente complexados com solução alcoólica de ácido cítrico para sua posterior adição, utilizando a concentração de 5 % em massa, referente à massa de SiO₂ na matriz.

IV.2.2. Preparação dos sistemas contendo nióbio ou titânio

As demais amostras contendo precursores de nióbio (citrato de nióbio) ou titânio (isopropóxido de titânio) seguiram um procedimento semelhante ao descrito acima. Da mesma forma, o ácido cítrico foi dissolvido em etanol e adicionado TEOS para complexação e, em seguida, os precursores de titânio ou nióbio foram adicionados na concentração de 25 % em massa como parte substituinte da massa de SiO₂ na matriz, sendo obtida portanto uma matriz mista de 75 % de SiO₂ e o restante constituinte de 25 % de TiO₂ ou Nb₂O₅. Após homogeneização a mistura foi polimerizada com tetraetilenoglicol e acrescida de solução de nitrato de níquel. É importante mencionar que a solução de citrato de nióbio utilizada foi obtida a partir do complexo amoniacal de nióbio. Nesse procedimento, dissolve-se o complexo em água sob agitação e aquecimento (80 °C). A seguir, o pH desta solução é elevado com hidróxido de amônio para um valor entre 8 e 9. Nesta etapa forma-se possivelmente o hidróxido de nióbio, que consiste num pó branco e muito fino. A solução é filtrada

e o precipitado lavado com água até a eliminação da amônia. Após a eliminação da amônia, o hidróxido de nióbio é dissolvido numa solução aquosa de ácido cítrico sob agitação e aquecimento (60 °C), obtendo-se assim a solução de citrato de nióbio. Esta solução de citrato foi concentrada, filtrada e posteriormente padronizada e estocada em frasco de vidro.

As soluções poliméricas dos vários sistemas preparados foram ligeiramente aquecidas numa chapa de aquecimento, com a finalidade de aumentar a viscosidade das mesmas e, em seguida, levadas a uma mufla na temperatura de 350°C por um período de 2 horas, para eliminação de água e excesso de matéria orgânica. A grande expansão volumétrica ocorrida durante a reação, fruto do simultâneo aumento da viscosidade e liberação de gases, confere a resina obtida um aspecto poroso e de grande fragilidade mecânica frente à moagem e trituração.

Os vários tipos de resinas poliméricas obtidas desta maneira foram triturados em almofariz de ágata, peneiradas em malha de 0,18 mm e levadas à etapa de oxidação branda em um forno tubular, com atmosfera de O₂ em 200 °C por 2 h (fluxo de 30 cm³/min), e posterior etapa final de tratamento térmico (pirólise) usando atmosfera dinâmica de N₂. As condições da pirólise foram fundamentadas em estudos anteriores (CARREÑO, et al., 2002, p. 491; FONSECA, et al., 2003), sendo utilizado um programa de 3 rampas, como segue: 1ª - aquecimento numa taxa de 10 °C/min até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 15 ou 60 min; 2ª - resfriamento a 5 °C/min até 400 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas e 3ª- resfriamento a temperatura ambiente a 5 °C/min. A Figura 4 ilustra o fluxograma de síntese.

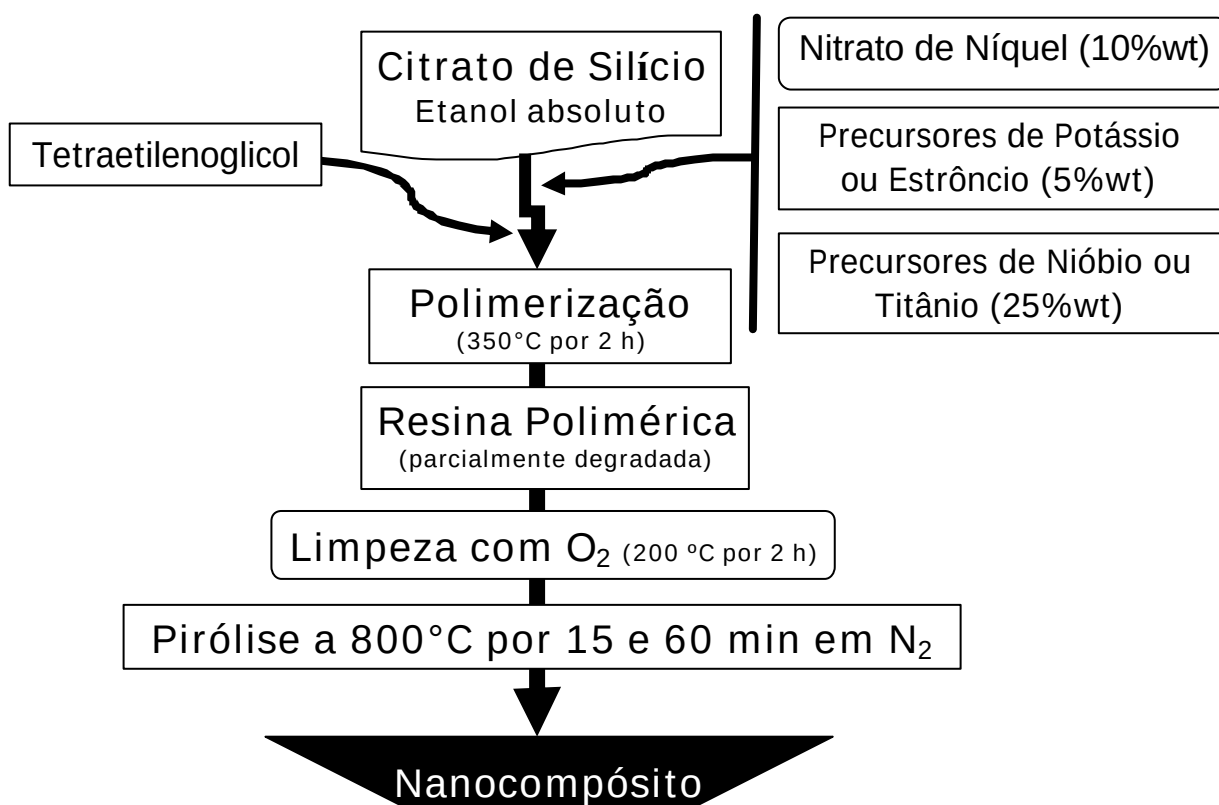


Figura 4. Fluxograma de preparação dos nanocompósitos.

IV.3. Métodos de Caracterização

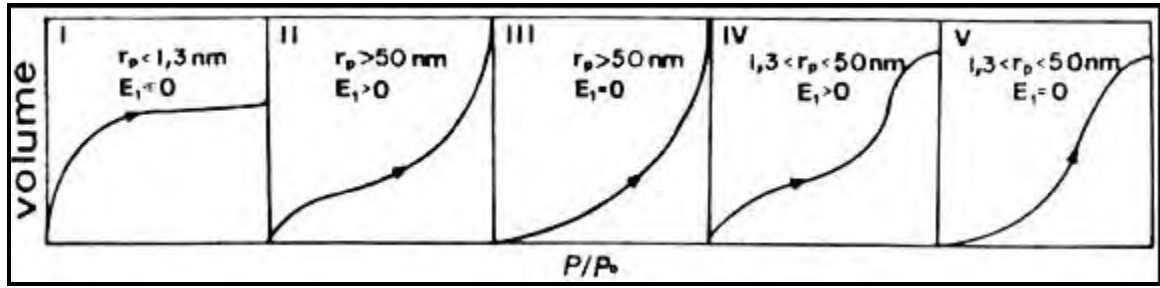
IV.3.1. Análise por adsorção-dessorção de N₂

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) permite a determinação da textura de sólidos porosos, através de medidas de área específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. A forma geométrica dos poros também pode ser estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção. Esta técnica permite a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros e a análise de poros extremamente pequenos, sendo especialmente indicada para o estudo de catalisadores e materiais cerâmicos preparados a partir de pós-ultrafinos.

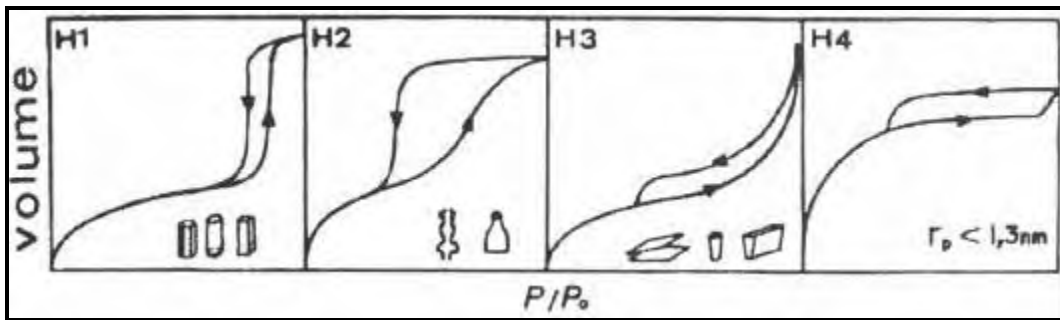
O fenômeno de adsorção resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás (adsorbato) e os átomos da superfície do sólido (adsorvente). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a temperatura constante (T), depende somente da pressão de equilíbrio (p), sendo p_0 a pressão de saturação do gás (SANTILI; PULCINELLI, 1993).

$$V = f(p / p_0)_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (7)$$

A equação acima representa uma isoterma de adsorção, que pode ser obtida experimentalmente, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($p/p_0 = 1$), onde todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho inverso, a partir de p_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos essas curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese, cuja forma é determinada pela geometria dos poros. Brunauer, et al., (1940) propuseram uma classificação, ilustrada na Figura 5.a, que associa a forma das isotermas de adsorção ao calor de adsorção e à dimensão característica dos poros presentes no sólido. A IUPAC (GREGG; SING, 1982) propõe uma classificação para as curvas de histerese, usualmente observadas nos sólidos (Fig. 5.b).



a)



b)

Figura 5. a) Classificação das isothermas de adsorção em sólidos contendo poros de raio r e b) Tipos de histerese de adsorção-dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta.

Um dos modelos que permite obter informações sobre parâmetros relacionados à textura dos sólidos é o desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller - BET, que propuseram a determinação da superfície específica de sólidos a partir das isothermas de adsorção segundo a equação:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} p/p_0 \quad (8)$$

onde V é o volume adsorvido, p/p_0 é a pressão relativa e V_m (cm^3/g) é o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular. A constante C é função exponencial da diferença entre

o calor de adsorção e o calor latente de liquefação do gás. Devido às hipóteses contidas na elaboração do modelo de BET, a equação é válida somente para o intervalo de pressões relativas compreendido entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a variação linear de $[(p/p_0)/(V(1-p/p_0))]$ em função de p/p_0 permite determinar os valores V_m e C , a partir dos coeficientes angular, a , e linear, b , da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (9)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (10)$$

A superfície específica (S_{BET}) é definida como a área de superfície recoberta por uma molécula de gás, multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273,15 K) e pressão (760 mmHg), e considerando-se adsorção de N_2 a 77 K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,37.V_m \quad (11)$$

A partir do conceito de "isoterma padrão", que estabelece a relação entre a espessura da camada adsorvida (t) e a pressão relativa p/p_0 para sólidos porosos, é possível determinar a distribuição de tamanho de microporos. Na ausência de condensação capilar (sólidos não porosos) observa-se uma variação linear de t com o volume, V , de gás adsorvido:

$$t = \frac{e.V}{V_m} \quad (12)$$

onde e é o valor da espessura estatística de uma monocamada molecular, que para adsorção de N_2 a 77 K é da ordem de 0,354 nm.

A espessura da camada adsorvida é função da pressão relativa, podendo ser calculada a partir da equação de Harkis e Jura (GREGG; SING, 1982):

$$t = \left[m \left(n - \log \frac{p}{p_0} \right) \right]^w \quad (13)$$

onde m , n e w são constantes empíricas que dependem do calor de adsorção. Seus valores são determinados a partir das isotermas em sólidos não porosos, observando-se a validade da relação linear entre V e t . A curva V - t , denominada diagrama- t , pode assumir as três formas representadas na Figura 6.

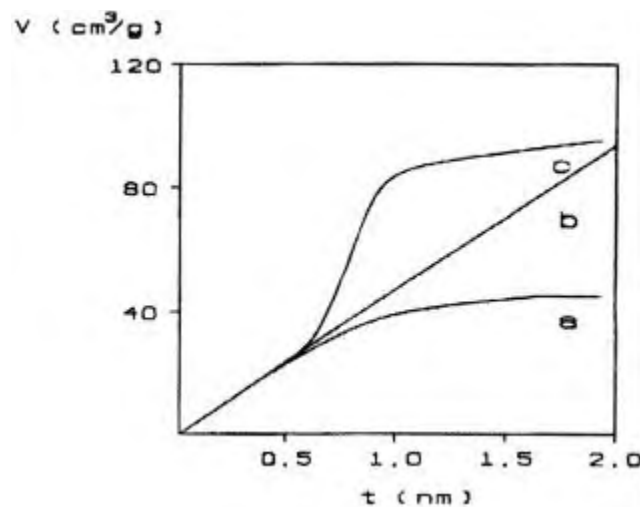


Figura 6. Diagramas- t típicos de sólidos porosos (a, c) e não porosos (b).

Na curva b da Figura 6, a equação (12) é observada para todo intervalo de pressão, correspondendo, portanto, a um sólido não poroso. Os desvios da isoterma padrão observados nas outras curvas são típicos de materiais porosos onde, além da adsorção ocorre condensação capilar do gás. O desvio negativo, observado na curva 6a, está associado à diminuição da superfície acessível ao gás devido ao fechamento de microporos ou de poros do tipo fenda; na curva 6c o sólido adsorve um volume de gás superior ao previsto pela isoterma padrão, o que é atribuído à condensação capilar nos mesoporos. A partir das Equações 9 e 11, obtém-se:

$$S_{BET} = 1,547 \frac{V}{t} = S_t \quad (14)$$

A razão V/t é igual a inclinação dos segmentos de reta obtidos no diagrama-t, o que permite calcular $S_t = S_{BET}$. Em alguns casos, os poros são preenchidos completamente com o aumento da pressão relativa, resultando em um segundo segmento de reta, do qual pode-se obter a superfície externa S_w , isto é, da região onde não ocorre condensação capilar.

Na presença de mesoporos a condensação de um vapor (gás) ocorre a uma pressão (p) inferior a pressão de saturação (p_0), devido ao raio de curvatura (r) do capilar. Esse fenômeno é descrito pela equação de Kelvin modificada (GREGG; SING, 1982):

$$r = t + \frac{2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_l \cdot \cos \phi}{R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_o}} \quad (15)$$

onde r é o raio do poro, V_l o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, ϕ representa o ângulo de contato líquido-sólido, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e f um fator que depende da forma do menisco formado pelo líquido. A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t , que pode ser determinada pela Equação 15.

A partir dos valores de V e p/p_o obtidos experimentalmente, e do diâmetro calculado pela Equação 15, pode-se construir as curvas de distribuição de tamanho de poros. Inúmeros métodos foram propostos com esse fim, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda – BJH (1951), é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto à isoterma de adsorção como a de dessorção.

É importante ressaltar que os cálculos baseados na equação de Kelvin são válidos somente para poros com dimensões entre 2,5 e 100 nm. Na prática, o limite superior (100 nm) depende da confiabilidade do transdutor empregado, uma vez que pequenas variações de pressão causam grandes variações de raio quando p/p_o aproxima-se do valor unitário. Assim, uma pequena imprecisão na leitura do valor de p causa um erro elevado no valor de r . Por outro lado, a equação de Kelvin é baseada na termodinâmica clássica, o que impede sua aplicação em sistemas contendo poros com dimensões semelhantes aos da molécula do gás adsorvido.

No trabalho desenvolvido, os pós de nanocompósitos foram analisados quanto à adsorção-dessorção de N_2 , utilizando um medidor de superfície específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2010. Os valores de área de superfície, volume de microporos, entre outros parâmetros, e o tipo de isoterma, curva de histerese e distribuição dos tamanhos dos poros apresentados pelas diversas amostras forneceu valiosas informações a respeito do mecanismo de formação da matriz porosa (RAVIKOVITCH; NEIMARK, 2000; MURATA, et al., 2001). As distribuições de tamanho de poros foram calculadas com o auxílio do método de BJH a partir das isotermas de dessorção.

IV.3.2. Análise termogravimétrica

Visando monitorar o mecanismo de decomposição da matriz polimérica e a formação de fases, foi utilizada a análise termogravimétrica (TG). O aparelho utilizado (Netsch - Thermische Analyse) operando com padrão de alfa alumina (α - Al_2O_3) e termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%). Foram feitas análises a partir da resina polimérica, buscando compreender todo o processo de formação e decomposição da matriz SiO_2 -Carbono frente às condições de pirólise ou oxidação de seus componentes na etapa de aquecimento, isoterma e resfriamento.

IV.3.3. Difração de raios X

A característica da matriz formada após pirólise pode ser verificada mediante uso da difratometria de raios X, utilizando um equipamento da marca Siemens D5000 com radiação $K\alpha Cu$. O surgimento de picos de difração pode fornecer informações importantes da metodologia empregada ou da natureza da composição.

IV.3.4. Espectroscopia de infravermelho

Esta técnica é usada regularmente para obter informações da superfície dos sistemas nanoestruturados. Por exemplo, o CO é um ligante ideal porque é adsorvido na superfície do metal, e pode ser caracterizado pelas suas frequências de vibração a $1800\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$. Uma vez adsorvido pode coordenar com a superfície do metal (TOSHIMA, et al., 2001). O equipamento utilizado foi um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região espectral de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

IV.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

A análise morfológica dos nanocompósitos foi executada mediante o uso de um microscópio eletrônico de transmissão da marca Phillips modelo CM200, com tensão de aceleração de 200 kV e uma resolução em linha de 0,144 nm, capaz de

fornecer imagens de campo claro, campo escuro, alta resolução e difração dos elétrons.

Aspectos do padrão de difração, análise por emissão secundária de raios X (EDX), dispersão das partículas metálicas, entre outros, permitiram caracterizar o tipo de material obtido por esta metodologia e compreender a influência do aditivo na formação da matriz porosa.

IV.3.6. Microanálise por EDX

Para uma rápida avaliação da composição do material e mapeamento químico, foi feita uma microanálise qualitativa por espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDX). Essa técnica baseia-se na detecção de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas características de raios X são seletivas ao número atômico do elemento e da energia, podendo-se identificar o elemento que está emitindo a radiação. Espectros de raios X podem ser obtidos para a maioria dos elementos da tabela periódica, com exceção do H, porém, a emissão dos 10 primeiros elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia, onde as perdas por absorção nas amostras são grandes. A técnica de EDX é um acessório disponível no microscópio eletrônico de transmissão, com detector de SiLi, 1920 canais e resolução de 10,417 eV por canal.

V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método dos precursores poliméricos na preparação de materiais nanoestruturados é um método de baixo custo, mas suas etapas devem ser bem controladas para que o processo seja reprodutível. Fundamenta-se na pirólise da resina polimérica em atmosfera de N_2 , permitindo a obtenção de nanopartículas de Ni dispersas na matriz em uma única etapa. A nucleação das partículas de Ni ocorre diretamente, com a quebra da cadeia. Isto ocorre porque a formação de CO e CO_2 que se desprende demanda todo oxigênio contido na molécula do poliéster, uma vez que o potencial de redução do níquel na reação $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ ($E^0 = -0,23$) é muito menor do que o do carbono presente nos hidratos de carbonos ou dos gases CO e CO_2 . A evolução dos gases durante a pirólise também permite obter a porosidade no material, inclusive com interconexão entre os poros. A quantidade significativa de carbono que não é eliminada durante o tratamento térmico, sugere a possibilidade da formação de defeitos, fato estreitamente relacionado com a porosidade do material e conseqüentemente também com a temperatura de queima e constituição do material precursor. Boury (2000) e Shea (2001) apresentaram trabalhos indicando a viabilidade do desenvolvimento de moléculas orgânicas nos géis precursores dos materiais híbridos, com a finalidade de modelar e controlar a porosidade por eliminação dos espaços ocupados na rede polimérica das estruturas híbridas à base de organosilanos.

Durante a preparação das amostras aqui estudadas várias condições experimentais tiveram que ser ajustadas para poder conferir confiabilidade nos

resultados e permitir uma adequada comparação entre os diferentes aditivos utilizados.

O pré-tratamento térmico a que são submetidos os precursores poliméricos tem como objetivo eliminar a maior parte do material orgânico, além de água proveniente da reação de esterificação. A condição inicialmente adotada de 250 °C por 2 h em forno tipo mufla resultou em uma resina polimérica de baixa expansão volumétrica com textura emborrachada e ainda úmida. Esse fato está associado possivelmente à natureza do agente polimerizante empregado, no caso o tetraetilenoglicol, que apresenta ponto de ebulição elevado de 328 °C. Devido à razão estequiométrica utilizada, o tetraetilenoglicol residual não eliminado completamente confere esta característica à resina. Por isso, uma temperatura mais elevada (350 °C) foi necessária, conseguindo-se um volume de expansão adequado, bem como maior fragilidade frente à moagem, porém a resina encontra-se parcialmente degradada devido à alta temperatura.

A escolha do uso de tetraetilenoglicol no método dos precursores poliméricos foi influenciada por estudos anteriores, onde se demonstrou que a reduzida taxa de pirólise impediu o alargamento exagerado dos poros, obtendo uma matriz SiO₂-Carbono com diâmetros de mesoporos mais definidos (3,8 nm). O tipo de diol utilizado (tetraetilenoglicol) de maior cadeia carbônica em comparação com o etilenoglicol, que é freqüentemente usado no método dos precursores poliméricos, melhora o processo de enovelamento do polímero, o que garante taxas mais lentas de pirólise tornando a formação de poros e nucleação das partículas mais controláveis (CAVALHEIRO, A. A, et al., 2005).

A dificuldade encontrada na condução deste projeto foi estabelecer a condição ideal para obtenção dos compósitos a fim de realizar análises por adsorção/dessorção de N₂, pois os resíduos carbonáceos oriundos do pré-tratamento térmico do polímero dificultam o processo de degassamento das amostras, processo de retirada dos gases adsorvidos no material pelo equipamento (ASAP), que realiza pré-tratamento de vácuo no porta amostras. O processo de degassamento não era eficaz mesmo à pressão muito reduzida em temperatura de 300 °C por 48 horas. Esse fato foi atribuído aos resíduos carbonáceos adsorvidos na superfície e poros do material. A adsorção destes resíduos ocorre devido à elevada massa molar e alta viscosidade, aliada à energia de adsorção negativa para microporos. O problema foi resolvido por uma etapa de branda combustão realizada no produto final (nanocompósito), levada a cabo em fluxo de oxigênio (30 cm³/min) em temperatura de 200 °C por 2 h. Esse processo foi suficiente para limpar os poros, mas necessita de maior controle para evitar oxidação das nanopartículas de Ni. Pensando nisso, a etapa de branda combustão em O₂ foi acrescentada na preparação do nanocompósito, submetendo as resinas poliméricas obtidas a essa etapa de oxidação antes do processo de pirólise, garantindo assim a não alteração das partículas. O estudo dessa oxidação foi baseado nas análises termogravimétricas (Fig. 8). Desta forma, análises por adsorção/dessorção de N₂ puderam ser obtidas para os compósitos pirolisados em 800 °C por 15 e 60 min.

Resolvido os problemas encontrados, as amostras foram então caracterizadas para melhor entendimento de como a matriz é formada e como o metal é disperso.

V.1. Caracterização dos Compósitos contendo Potássio ou Estrôncio

Uma investigação através de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 foi feita para as diferentes resinas poliéster, obtidas após polimerização a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h. Na Figura 7.a são mostrados as curvas TG e na Figura 7.b as curvas dTG (derivada primeira das curvas apresentadas na Figura 7.a). Observando as figuras vemos que a perda de massa ocorre mais pronunciadamente em $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comparando as diferentes amostras entre si, a temperatura de máxima perda de massa verificada na dTG, evidencia comportamento distinto para a amostra contendo potássio, que se decompõe em temperatura superior de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, sua perda de massa é bem menor devido a um efeito na natureza da matriz polimérica, com formação de compostos mais estáveis. Entre 200 e 250°C a curva dTG da amostra contendo potássio tende voltar a zero, o que significa que a matriz se estabilizou e não perde massa nesta temperatura, diferente das outras matrizes que perdem massa continuamente.

Era de se esperar que a amostra contendo estrôncio apresentasse resultado semelhante ao do potássio, retendo mais matéria orgânica, mas isto não se verificou, pelo contrário, é a que apresenta maior perda de massa. A adição de potássio mostrou-se mais eficiente na estabilidade térmica do compósito, influenciando na nucleação e dispersão das partículas de Ni, que serão verificadas em imagens de MET e análise DRX. No caso do estrôncio, possivelmente a interação na formação do polímero não seja tão eficiente, disponibilizando mais matéria orgânica para decomposição, semelhante à amostra pura. Apesar de perder mais massa, entre 400 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dTG) observa-se que o retorno ao patamar é menos acentuado, significando

que o estrôncio retarde um pouco a perda de massa. A causa mais provável é que haja variações no polímero antes do pré-tratamento térmico, ou seja, a condensação neste polímero pode ter sido menos efetiva a 350°C e ele apresentava mais orgânicos, sendo estes também mais estáveis. Com isso, há maior perda de massa, mas esta perda é de compostos remanescentes do tratamento a 350 °C.

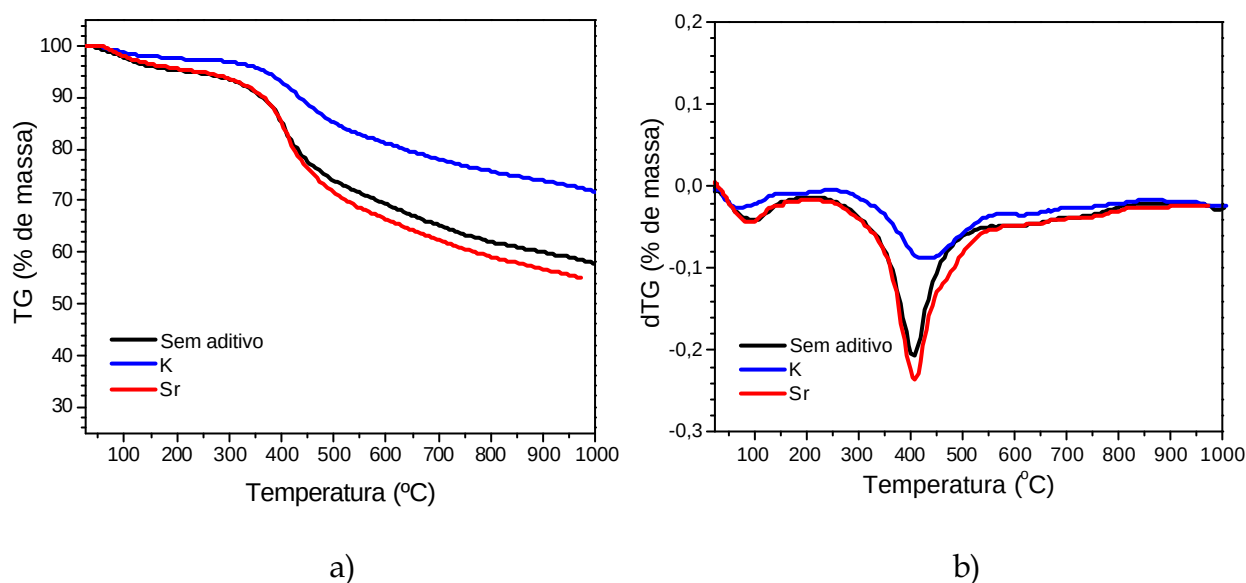


Figura 7. Curvas TG (a) e dTG (b) obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de N_2 para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.

Dentro desta ótica, a amostra com potássio parece causar um efeito inverso e a perda de massa é maior durante a formação do polímero e carbonização. Muito provavelmente o potássio afeta a reação de polimerização, fazendo com que mais tetraetilenoglicol seja perdido antes da esterificação. Todas as amostras perdem quantidade razoável de massa até 800 °C, indicando que a pirólise deva ser feita neste patamar de temperatura. No entanto, um tempo mínimo para retirada dos carbonáceos originados do processo de pirólise se torna necessário. Para avaliar o caráter cinético desta decomposição a pirólise foi executada por dois tempos

distintos, 15 min e 60 min, sendo caracterizados fundamentalmente quanto à área de superfície e porosidade, e quanto à morfologia dos pós, através de microscopia de transmissão.

Na Figura 8 observam-se as curvas de análise termogravimétrica com o objetivo de executar um estudo de oxidação da matriz nas várias resinas poliméricas, realizado em fluxo de O_2 de $30\text{ cm}^3/\text{min}$. Para efeito de comparação com a análise executada em atmosfera de N_2 (Fig. 7), pode-se perceber que sob atmosfera oxidante, a quantidade de massa perdida nas mesmas condições é maior, fato estritamente relacionado com a combustão do material orgânico. Mas o interesse está na análise a baixas temperaturas próximas a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse intervalo, as perdas de massa são ligeiramente maiores para as amostras submetidas à oxidação, comprovando a combustão dos resíduos carbonáceos provenientes do pré-tratamento a $350\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{ h}$ dos precursores poliméricos.

Durante esse pré-tratamento ocorre a formação de produtos gasosos de hidrocarbonos, sendo que alguns desses produtos, dependendo da massa molar, ponto de ebulição, natureza química e viscosidade, são adsorvidos na superfície e condensados dentro dos microporos da matriz formada, uma vez que a energia de absorção para microporos é negativa. Esses compostos carbonáceos permanecem mesmo após tratamento de pirólise, causando assim complicações no processo de degassamento das amostras para análise por adsorção/dessorção de N_2 , por isso a necessidade da adição de uma importante etapa de limpeza em O_2 antes da pirólise. Essa etapa de oxidação branda foi executada em uma temperatura segura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 h.

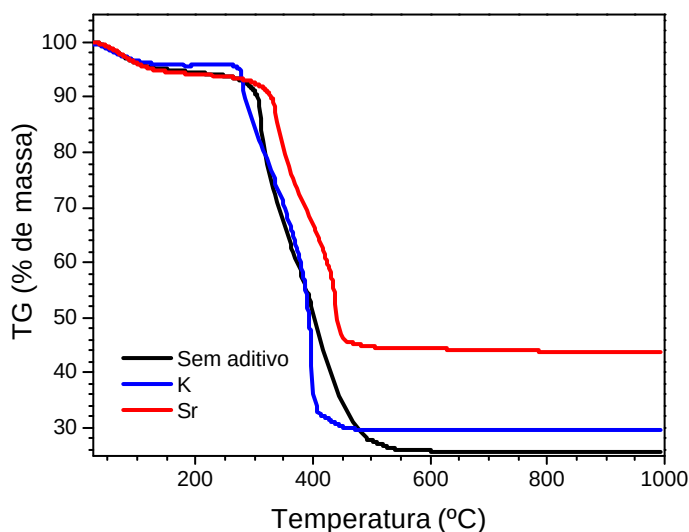


Figura 8. Curvas TG obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de O_2 para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.

Os dados de TG (Fig. 8) em atmosfera de O_2 permitem ainda observar um patamar sem perda de massa no intervalo de temperatura de 140-270 °C para a amostra contendo potássio, indicando grande estabilidade térmica frente à combustão, ao contrário das demais amostras que sofrem tênue perda de massa nesse intervalo. Esta maior estabilidade, no entanto, está relacionada ao início da quebra da molécula do diol. Acima de 270 °C até 500 °C todas as amostras perdem massa acentuadamente, resultado da combustão direta.

Durante o processo de pirólise, o aumento do tempo faz com que haja a predominância cada vez maior da componente inorgânica. Notamos ainda que ao final da análise de TG em atmosfera oxidante, apenas compostos inorgânicos estão presentes e é possível verificar perda de massa final menor para a amostra contendo estrôncio. Esse fato está relacionado com a baixa estabilidade e diferente cinética de decomposição dessa amostra que perde antecipadamente mais material orgânico no

pré-tratamento a 350 °C. A menor quantidade de carbono para o posterior processo de pirólise leva à nucleação e dispersão não homogênea das partículas de Ni, verificado por imagens de MET.

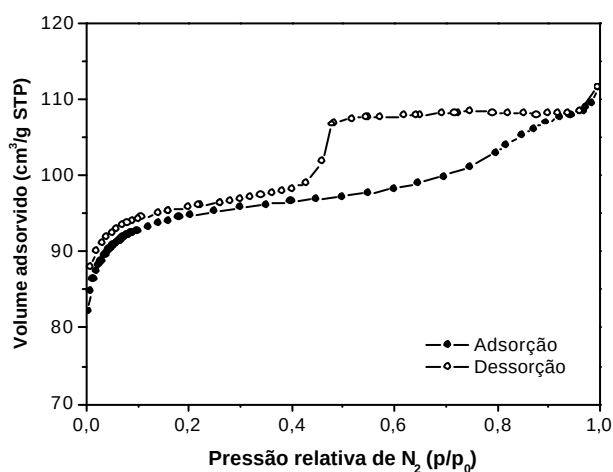
A evolução da porosidade para os compósitos sem aditivo e modificados com potássio e estrôncio foi analisada a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N₂. As isotermas correspondentes às amostras pirolisadas a 800 °C por 15 min em atmosfera inerte de N₂ estão agrupadas na Figura 9. Observando as isotermas é possível verificar que há diferenças na natureza do material obtido, como função do aditivo utilizado. Segundo a classificação das isotermas (IUPAC) pode-se identificar para estas amostras um comportamento misto, entre os tipos I e II (Fig. 5.a).

Vale ressaltar que a isoterma do tipo I é marcada essencialmente por um grande volume adsorvido na região de baixa pressão relativa (p/p_0), pois o tipo de poros do material exibe uma energia de adsorção negativa. Este tipo de isoterma é comum para materiais microporosos, com poros do tamanho inferior a 1,3 nm (RAVIKOVITCH; NEIMARK, 2000; BRANTLEY; MELLOTT, 2000). O tipo II é marcado por um grande volume adsorvido a altas pressões relativas, pois o tipo de poro apresentado exibe energia de adsorção positiva. Este tipo de isoterma é comum quando o material exibe macroporos (>50 nm), o que faz com que, a altas pressões relativas, ocorra condensação capilar de gás, aumentando muito o volume adsorvido de gás.

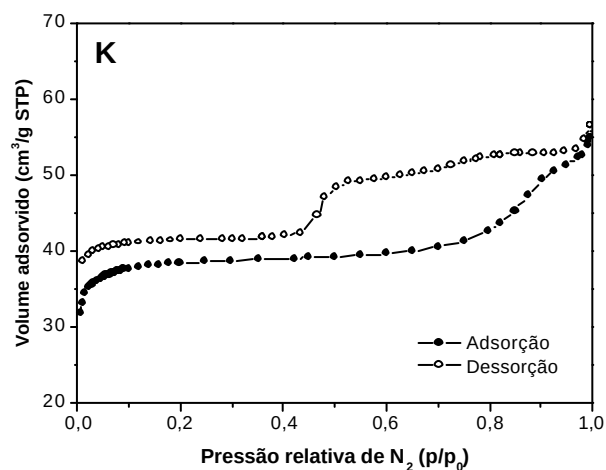
Este comportamento misto apresentado por estas amostras, entretanto, pode variar entre elas, como veremos para as amostras pirolisadas por 60 min, mais à frente (Figura 11), onde não verificamos grandes contribuições do tipo I. Dentre as

amostras pirolisadas por 15 min, a amostra contendo potássio apresenta menor volume adsorvido de N_2 a baixas pressões relativas, sugerindo microporosidade menor em comparação as demais amostras. Isso afeta conseqüentemente o volume adsorvido ao longo de todo o intervalo de pressão relativa, levando a um menor volume total de poros nesta amostra.

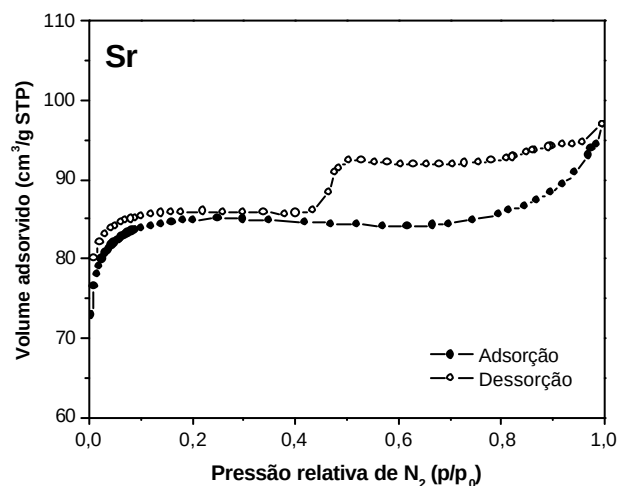
Outra informação importante que pode ser retirada das isotermas refere-se à histerese entre as curvas de adsorção e dessorção. Observando a histerese apresentada, obtêm-se informações sobre a morfologia dos poros presentes na amostra. Enquanto que a ausência de uma histerese indicaria a presença de poros cilíndricos fechados em uma das extremidades ou de mesoporos tipo cunha, a histerese significa a presença de diferentes morfologias de mesoporos.



a)



b)



c)

Figura 9. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 para amostras a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisadas a 800 °C por 15 min.

Nas amostras aqui estudadas foi verificado também um comportamento misto para a histerese, constituído por dois tipos de histerese, tipos H3 e H4. (Fig. 5.b). A histerese tipo H3, associada a um maior intervalo de distribuição de diâmetro de poros, é caracterizada por mesoporos cônicos, piramidais ou do tipo fenda, com diâmetro de poro entre 25 e 100 nm, enquanto que a histerese tipo H4 é associada aos microporos (SANTILI; PULCINELLI, 1993). Além disso, o formato da histerese é dependente do formato da isoterma, de modo que a histerese H4 resulta da isoterma do tipo I e a histerese tipo H3, da isoterma do tipo II. Isso se torna evidente no caso da amostra modificada com estrôncio, onde as curvas de adsorção-dessorção não são paralelas, podendo ser classificado como histerese H3. Isso indica que a presença de poros irregulares com formato idealizado de cunha, ou seja, poros que possuem um corpo de diâmetro menor que o do seu orifício de entrada. Vale ressaltar que os tipos

de isotermas e histereses definidos acima são apenas aqueles, classificados pela IUPAC, que caracterizam o comportamento verificado para as amostras estudadas.

A existência de micro, meso e macroporos podem ser melhor compreendidas observando as curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de poros, obtidas pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH), a partir da isoterma de dessorção. Os gráficos das diferentes amostras são mostrados na Figura 10.

A análise dos gráficos mostra claramente um volume de microporos predominante para as amostras sem aditivo e com estrôncio, fato relacionado com a natureza do poliéster e condições de tratamento térmico. Essa característica foi verificada também nas isotermas de adsorção da Figura 9.a e Figura 9.c. Curiosamente, a amostra contendo potássio (Fig. 10.b) apresentou predominância de mesoporos. Este resultado pode ser atribuído ao preenchimento dos microporos pelos resíduos carbonáceos. Assim, o volume de poros se refere somente aos mesoporos, enquanto que as outras amostras exibem contribuição também dos microporos, pois nestes casos não há este efeito de preenchimento dos microporos tão significativo.

A estreita faixa de distribuição de poros com acúmulo maior de volume próximo a 3,0 nm representa parte do objetivo do projeto na obtenção de uma matriz mesoporosa de sílica-carbono. Porém a porosidade observada é baixa, característica desfavorável no desempenho de catalisadores, que pode ser melhorada com diferentes condições de tratamento térmico.

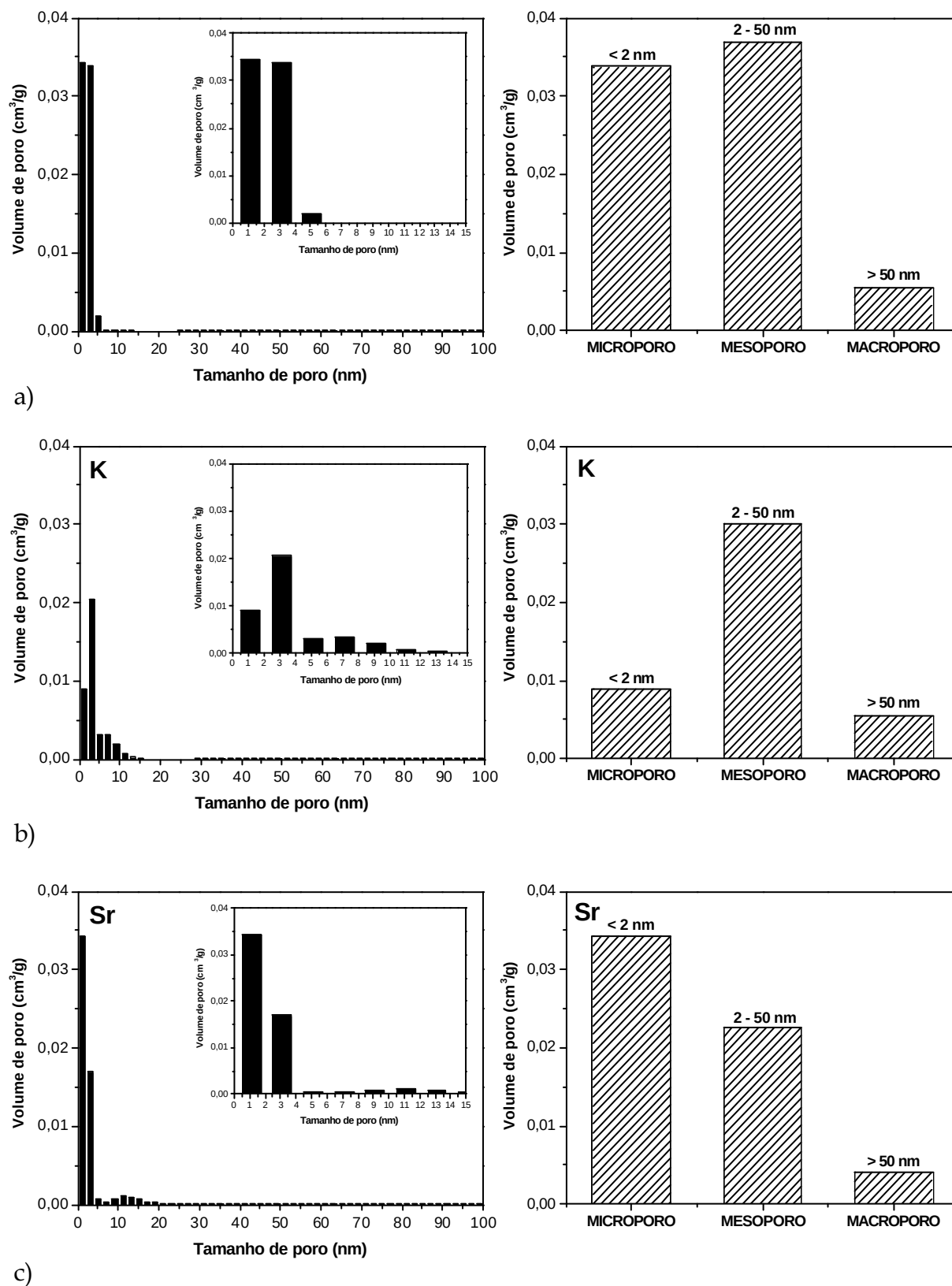


Figura 10. Curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de poros para os compostos contendo Ni: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisados a 800°C por 15 min em atmosfera de N₂.

A tentativa de diminuir o volume de microporos através do tratamento térmico foi baseada no trabalho de CAO et al. (2002). Foi mostrado que durante a pirólise, em uma matriz de carbono ocorre primeiro a geração de microporos e depois, tem início o fenômeno de alargamento destes microporos, gerando mesoporos. Esta geração de mesoporos pode ser maior ou menor, dependendo da natureza da matriz orgânica a ser pirolisada, mas a geração de novos microporos simultânea ao processo de alargamento dos microporos iniciais também ocorre, devido à adsorção de resíduos carbonáceos que retardam a pirólise.

Pensando nisso, buscou-se otimizar através de um estudo comparativo, as condições para obtenção de uma matriz mais mesoporosa possível, prolongando-se assim o tempo de pirólise de 15 min para 60 min, observando também as influências dessas alterações por caracterização microestrutural. Considerando as curvas de distribuição de poros e isothermas de adsorção-dessorção de N_2 (gráfico inserido) mostrados na Figura 11, observa-se de fato um aumento global no volume de poros para as deferentes matrizes, com contribuição maior de mesoporos. Para todos os compósitos, o volume de poros se concentra entre 3,0 e 4,0 nm, apresentando uma distribuição absolutamente estreita, não havendo outros grupos de tamanhos de poros, a não ser pela amostra contendo potássio que apresenta poros ligeiramente alargados logo acima desse intervalo. Como verificado para as amostras o tempo prolongado foi suficiente para alargar os microporos, aumentando assim o volume de mesoporos, comparando a distribuição do tamanho de poros nos diferentes tempos de pirólise.

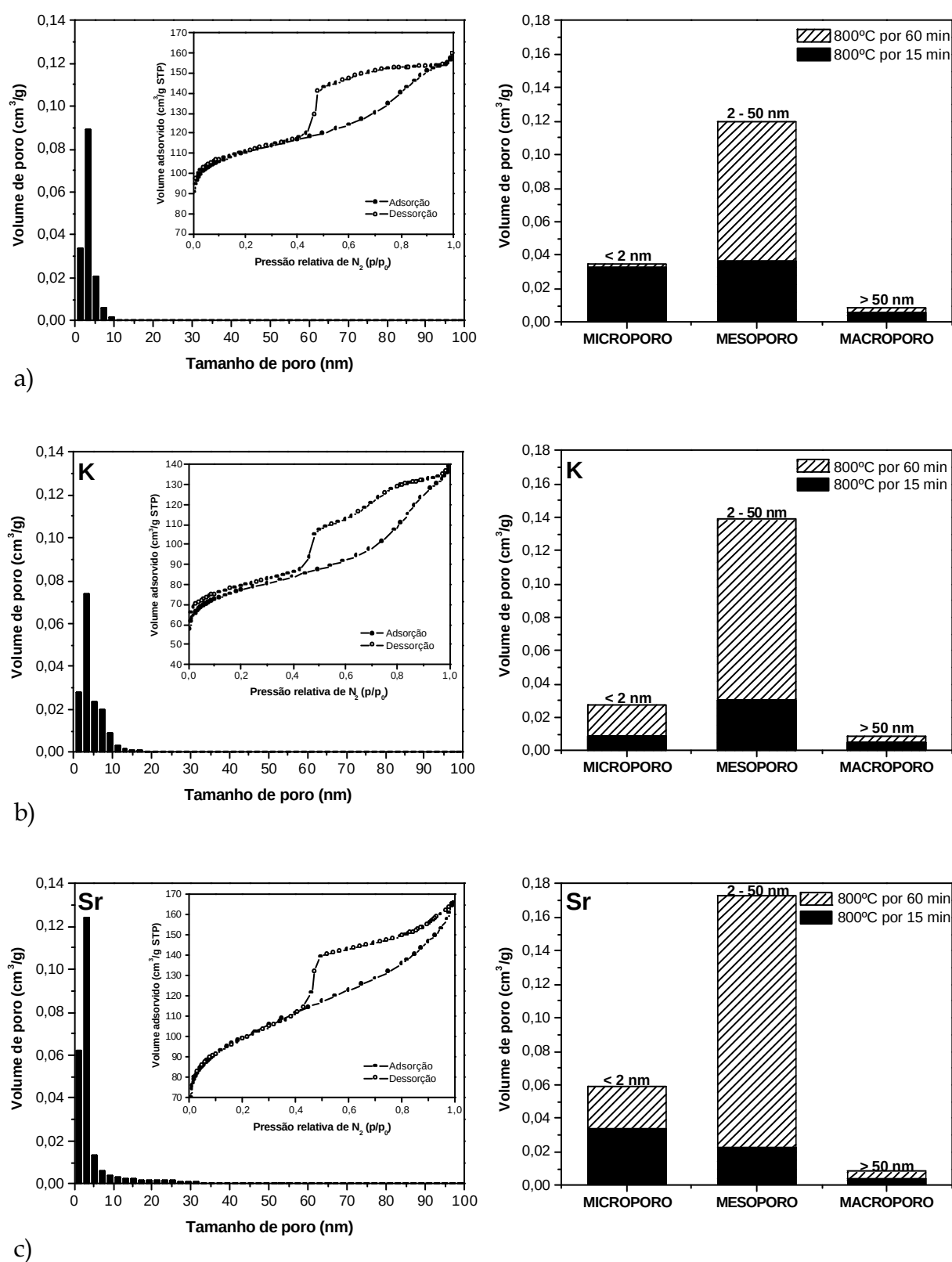


Figura 11. Distribuição do tamanho de poros para as amostras tratadas a 800 °C durante 60 min e curva de adsorção-dessorção de N₂ (figura inserida) para: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio.

Estas informações permitem compreender como o volume de microporos e o aumento do volume total podem se correlacionar. Para a amostra sem aditivo, o volume de microporos não se altera, significando que o processo de coalescência dos microporos formados, simultâneo ao progresso da pirólise, resulta em seu alargamento a mesoporos. Diferentemente das amostras com potássio e estrôncio, o volume de microporos aumenta, o que pode ser explicado supondo-se que o volume de microporos é entendido como volume das interconexões, a qual só existe se existir o mesoporo interconectado. Portanto, se há um aumento no volume total de poro, sabidamente mesoporo, há também um aumento de microporos. Até agora, apesar de interpretarmos o volume adsorvido na região do microporo como consequência da presença de microporo, este volume pode ser atribuído também ao volume adsorvido pelas interconexões de mesoporos. À medida que aumentamos o tempo de pirólise novos microporos aparecem como resultado da desobstrução dessas interconexões. Esta diferença pode ser traduzida como uma microestrutura mais esponjosa e também é um fator positivo, pois a saída e a entrada de gases durante o processo catalítico é tão ou mais importante do que o volume de mesoporos em si, pois tem maior probabilidade de exibir maior taxa de conversão.

Portanto, o tempo de tratamento térmico de 15 min parece ser insuficiente para pirolisar a cadeia do poliéster a produtos menores, e conseqüentemente alargar os microporos. Importante salientar também que tempos superiores a 60 min de pirólise não acarretaram aumento na porosidade do material além do verificado.

Nota-se ainda que para maiores diâmetros de poros, região de macroporos, o volume adsorvido permanece quase inalterado. Os grupos de tamanho de poros em

regiões de maior diâmetro são consequência da abertura excessiva da estrutura da sílica, mas esse efeito é pouco observado nas amostras.

Quanto às isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras obtidas em um tempo maior de pirólise de 60 min (Fig. 11, gráfico inserido), compara-se às isotermas com tempo de pirólise de 15 min. O tipo de isoterma nestes casos, segundo classificação IUPAC, oscila entre os tipos I e II, assim como a histerese das curvas de adsorção/dessorção, oscilando entre os tipos H3 e H4, diferenciando para amostra contendo estrôncio que teve contribuição predominante de H3, devido a maior microporosidade. Estes resultados são similares ao já mostrados.

Assim, a única diferença observada foi o aumento no volume adsorvido da isoterma, que é consequência direta do aumento de mesoporos localizados, o que torna este efeito mais promissor, por permitir maior seletividade na adsorção de gases durante o processo catalítico.

Por intermédio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi determinada a área de superfície específica das amostras, reunindo ainda outras informações nas Tabelas 2 e 3, como volume de poros e diâmetro médio de poros determinados a partir das curvas de distribuição, relativos a dessorção. O volume total de poros aumenta de forma similar à área de superfície, o que nos leva a conclusão que o ganho de área de superfície verificado para estas amostras em comparação com amostras por 15 min de pirólise (Tab. 2) é função do volume total de poros na amostra. Também pode ser visualizada uma elevação no diâmetro médio de poros dos compósitos, devido a coalescência de microporos para formação de mesoporos (Tab. 3).

Tabela 2: Parâmetros da textura das amostras sem aditivo e modificadas com potássio e estrôncio, tratadas a 800 °C por 15 min.

Amostra	Microporos (cm³/g)	Área de superfície (m²/g)	Porosidade total (cm³/g)	D_{médio} de poros (nm)
Sem aditivo	0,03	320	0,08	2,1
Com K	0,01	131	0,05	2,5
Com Sr	0,03	288	0,06	2,0

Tabela 3: Parâmetros da textura das amostras sem aditivo modificadas com potássio e estrôncio, tratadas a 800 °C por 60 min.

Amostra	Microporos (cm³/g)	Área de superfície (m²/g)	Porosidade total (cm³/g)	D_{médio} de poros (nm)
Sem aditivo	0,03	375	0,16	2,5
Com K	0,03	265	0,17	3,1
Com Sr	0,06	344	0,24	2,8

A geração de Ni metálico no processo de pirólise foi comprovada pelos resultados de DRX, obtidos após o tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte de N₂ sem a necessidade de uma atmosfera redutora de H₂. Os difratogramas (Fig. 12) apresentam uma fase cristalina correspondente ao níquel metálico e uma fase amorfa da matriz de sílica-carbono, que tende a se cristalizar para temperaturas elevadas, correspondendo a banda em torno de $2\theta=20-25^\circ$. Os picos com valor de 2θ igual a $44,5^\circ$ (plano cristalino 111) e $51,8^\circ$ (plano cristalino 200) encontrados nos difratogramas indicam a presença de partículas cristalinas de Ni metálico.

Para a amostra sem aditivo e contendo estrôncio foi detectado ainda pico de óxido de níquel (NiO) em 2θ igual a 37° e 43° . A geração de NiO não é esperada, uma vez que a decomposição do poliéster após pirólise em atmosfera inerte de N₂ resulta apenas em níquel reduzido, liberação de CO, CO₂ e formação da matriz sílica-carbono. A presença de NiO só pode ser explicada como consequência do pré-tratamento das amostras realizado a 350 °C / 2 h em forno convencional. Nessa etapa, o oxigênio atmosférico pode provocar combustão superficial de parte do

poliéster. Nessa decomposição é formado NiO que dificilmente será reduzido nas condições utilizadas de pirólise. O interessante é que a amostra contendo potássio reduz esse efeito, pois o difratograma (Fig. 12 b) mostra picos bastantes estreitos referentes à alta cristalinidade do níquel metálico e traços de NiO. Portanto, o potássio dá estabilidade ao poliéster de níquel perante oxidação na temperatura de 350 °C. Essa estabilidade térmica já é conhecida e foi discutida na análise termogravimétrica das Figuras 7 e 8. Para o caso do estrôncio, quantidades maiores de NiO são detectadas, fato relacionado com sua baixa capacidade de reter matéria orgânica, sendo portanto suscetível também à oxidação.

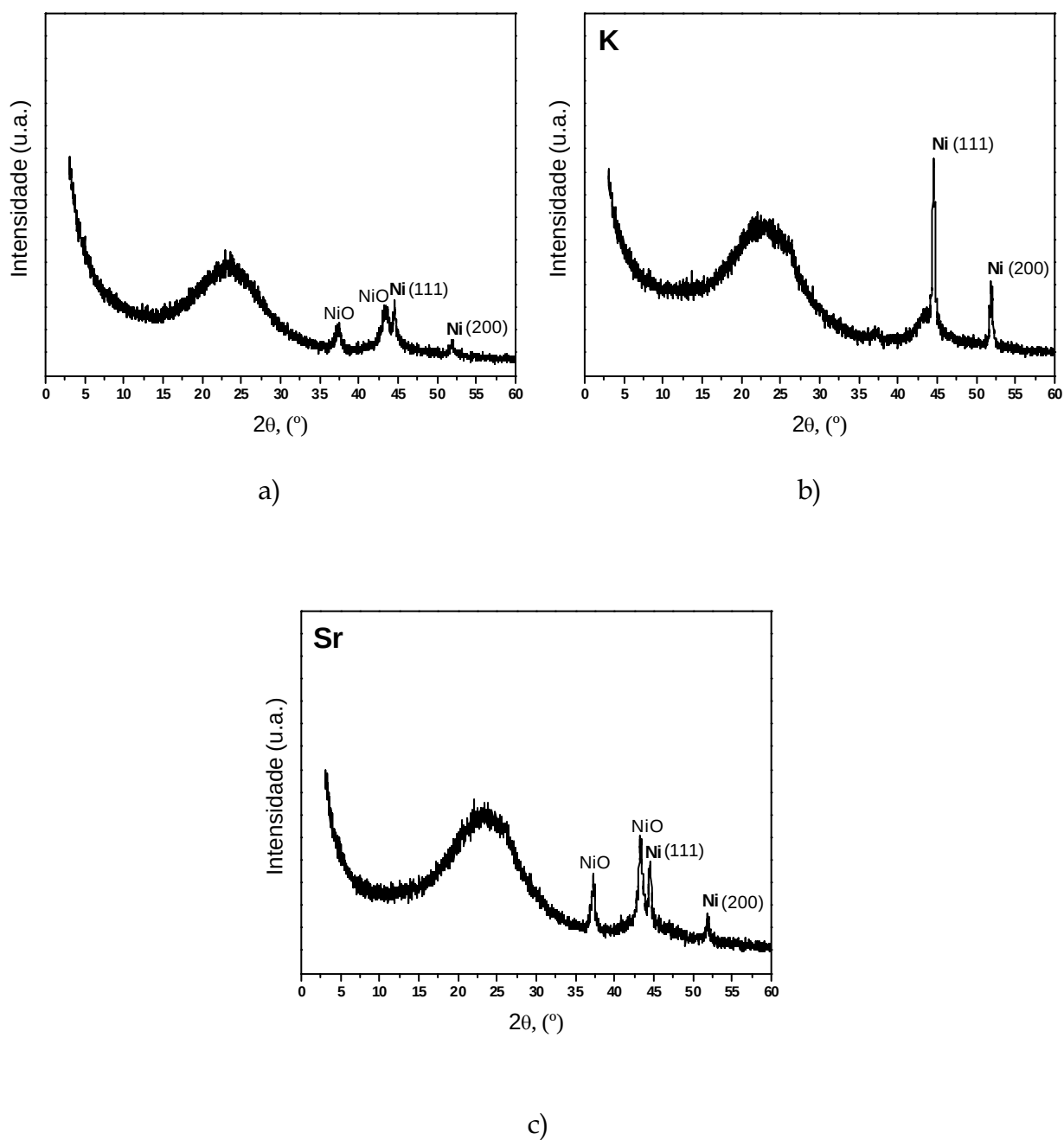


Figura 12. Difratomogramas de raios-X dos compósitos contendo Ni: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisados a 800 °C por 15 min em atmosfera de N_2 .

O uso da espectroscopia na região do infravermelho para investigar a adsorção de espécies gasosas na superfície dos nanocompósitos mostrou ausência de bandas na região de 1800-2100 cm^{-1} , correspondendo a quimissorção de CO, para a amostra sem aditivos (Fig. 13 a). Porém essa banda foi mais pronunciada para a

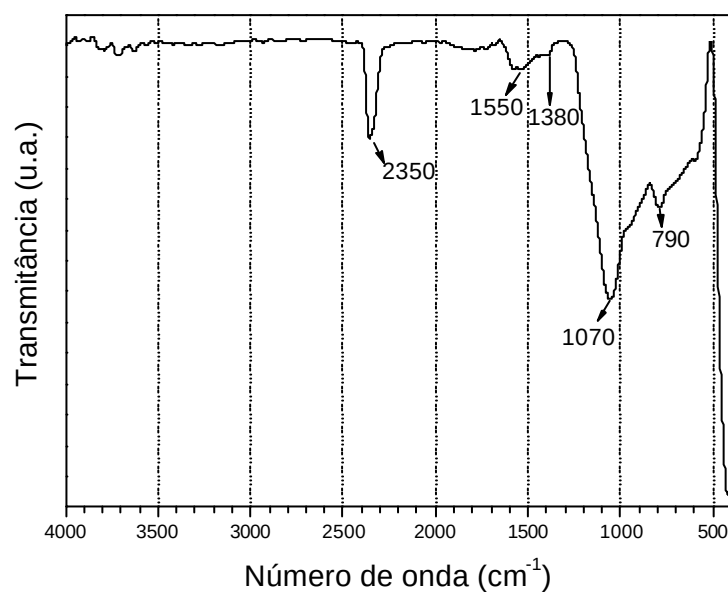
amostra contendo potássio (Fig. 13 b), indicando possíveis ligações metal-CO, uma vez que a disponibilidade de níquel metálico é maior, verificado em análises de DRX (Fig 12 b), (TOSHIMA, et al., 2001; STENCEL, 1990). A adsorção de CO₂ também foi verificada pela presença de pico intenso em 2350 cm⁻¹ da deformação assimétrica da molécula (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). O CO₂ adsorvido fisicamente pode ser facilmente removido pelo aumento da temperatura, diferentemente de interações químicas de CO com a superfície metálica de níquel.

Os espectros apresentam ainda bandas largas de estiramento (ν) típicos de água nas regiões de 3750-3000 cm⁻¹, observados somente para as amostras contendo os aditivos alcalinos K e Sr (Fig. 13 b e Fig. 13 c). Este resultado pode ser explicado pela absorção de vapor de água do ambiente pelos carbonatos dos metais alcalinos (higroscópicos) presentes na estrutura da matriz (DAVID, 2002; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

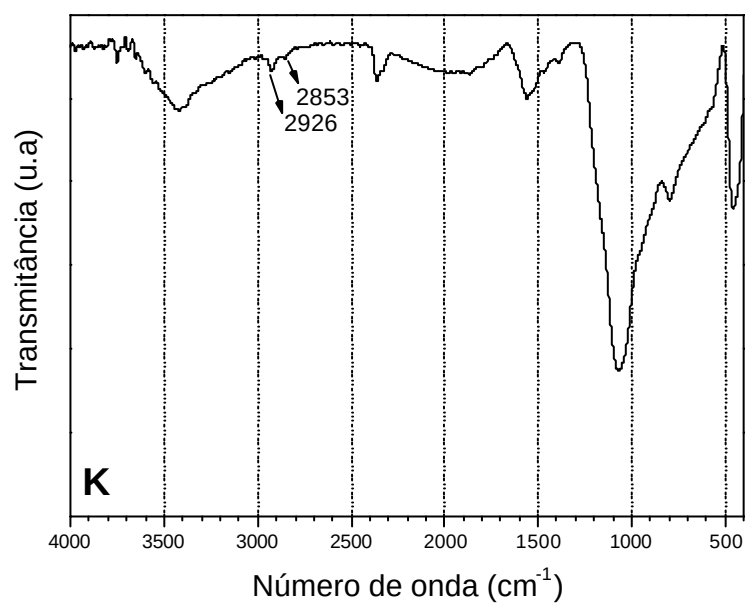
A identificação do íon carbonato freqüentemente presente, devido ao método de síntese aplicado, é verificado para ambas amostras através de duas bandas, uma intensa entre 1650-1550 cm⁻¹ proveniente da deformação axial assimétrica e outra em torno de 1400 cm⁻¹ que provém da deformação axial simétrica. Em relação ao suporte de SiO₂, os espectros são similares para as diferentes amostras, onde a banda larga e intensa na região de 1110-830 cm⁻¹ é atribuída ao ν_{as} Si-O e Si-O-(Si) e o pico em 790 cm⁻¹ é atribuído ao ν_s Si-O (NAKAMOTO, 1997; SOCRATES, 1994).

Para a amostra contendo potássio, de maior estabilidade térmica, é nítido ainda a presença de dois pequenos picos correspondendo à deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento metileno (CH₂), que ocorrem em 2926 e 2853

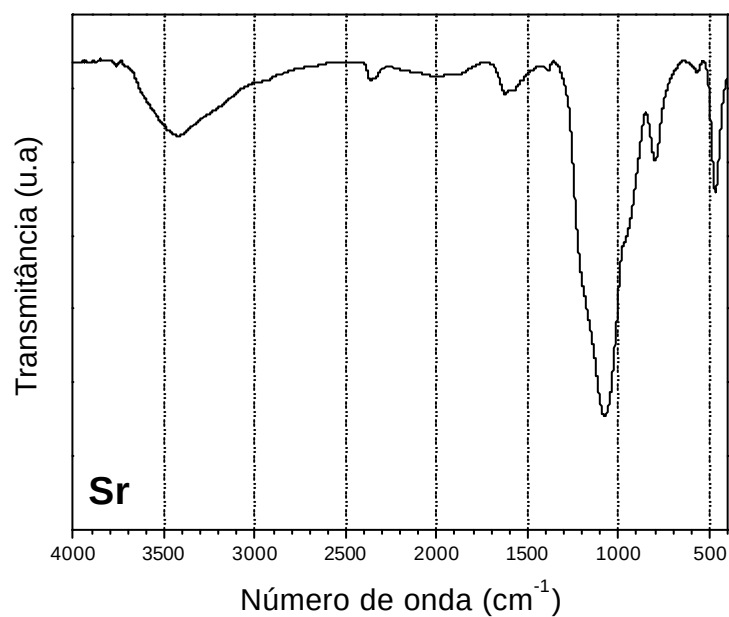
cm^{-1} , respectivamente. O radical metileno ($=\text{CH}_2$) pode estar presente na parte residual de carbono, pois talvez o processo de pirólise não tenha se completado, ou também o metileno é parte dos produtos da pirólise que estão adsorvidos nos microporos. Isso se torna evidente para a amostra tratada por tempo insuficiente de 15 min de pirólise.



a)



b)



c)

Figura 13. Espectros na região do infravermelho dos compósitos contendo Ni: a) sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio, pirolisados a 800 °C por 15 min em atmosfera de N₂.

O estudo da morfologia típica dos nanocompósitos à base de sílica foi acompanhado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, de maior contribuição, por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A visualização da superfície do material através de MEV não apresentou grandes variações para as diferentes amostras, mantendo o aspecto mostrado na Figura 14.

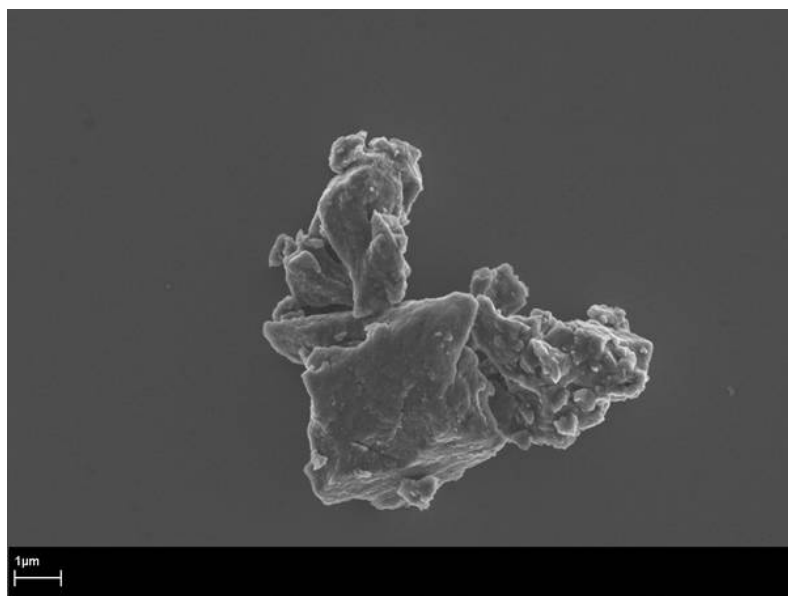


Figura 14: Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), típica dos nanocompósitos estudados.

Já a técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite observar as nanopartículas embutidas na matriz. As Figuras 15, 16 e 17 ilustram imagens de campo claro dos compósitos obtidos pela pirólise em 800 °C durante 15 min, contendo 10 % em massa de Ni com os aditivos alcalinos de potássio ou estrôncio. Os pontos escuros, homogeneamente dispersos no interior de uma estrutura tipicamente amorfa (sílica-carbono), observados na imagem de MET, correspondem a nanopartículas de Ni. Auxiliado pela análise de EDX, os resultados permitem verificar a composição química da região mais escura correspondendo à matriz de SiO₂-carbono (EDX1), e das nanopartículas de Ni (EDX2).

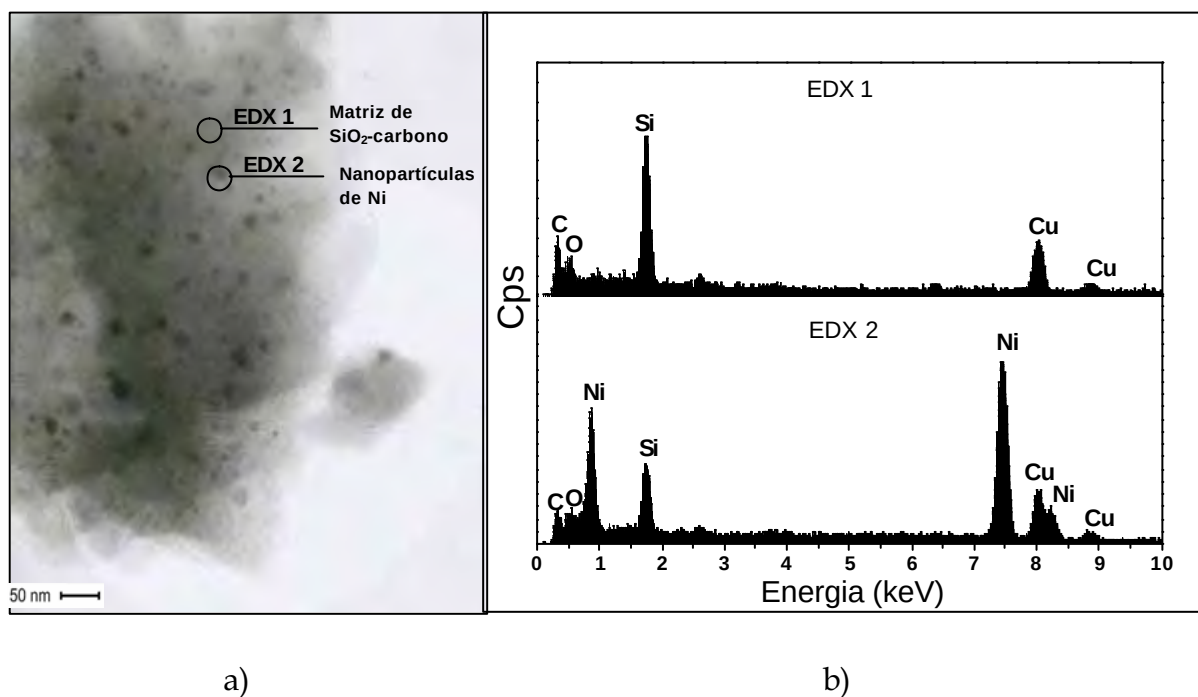


Figura 15. Morfologia da amostra tratada a 800 °C por 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO_2 -carbono sem aditivo e b) espectros de EDX das regiões marcadas na Fig. 10.a.

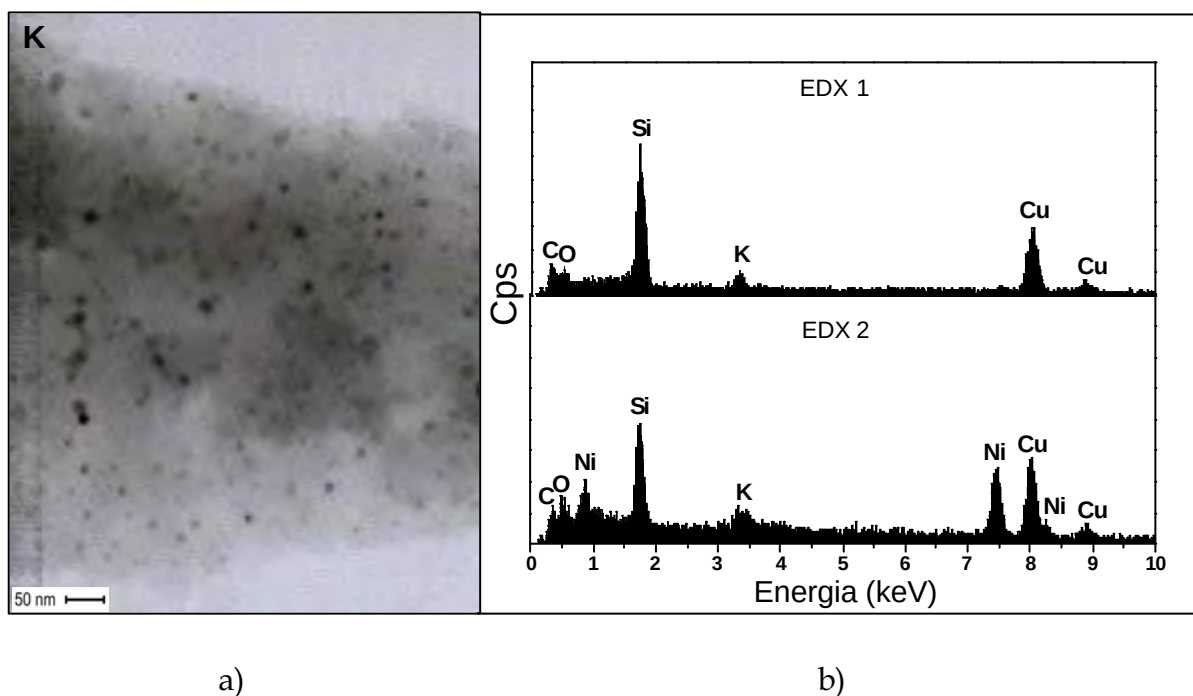


Figura 16. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO_2 -carbono com 5 % de potássio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas.

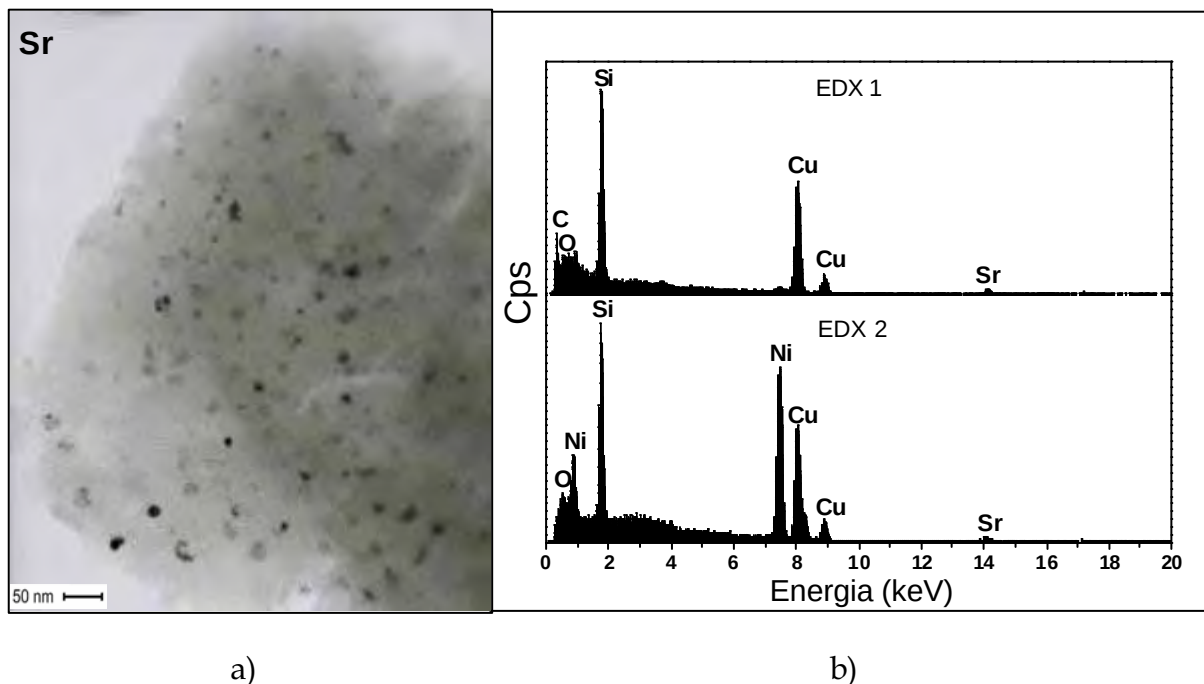


Figura 17. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO₂-carbono com 5 % de estrôncio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas.

Estas observações correspondem às expectativas iniciais deste projeto, que é a de promover a formação das nanopartículas de Ni diretamente, pela decomposição da resina polimérica. As imagens mostram que as nanopartículas de Ni se desenvolvem para todas as amostras, sem evidências da presença de compostos de níquel na matriz de sílica, comprovado pela ausência de picos do elemento químico níquel nos espectros de EDX 1. Isso indica que todo o poliéster contendo níquel foi degradado formando as nanopartículas de Ni, detectadas em EDX 2. Em relação à amostra sem aditivo e com estrôncio, que contém NiO (DRX da Fig. 12), possivelmente esse óxido de níquel está agregado nas partículas de níquel metálico, conferindo assim formas irregulares às partículas vistas nas imagens de MET, ou formar um filme fino sobre as nanopartículas. Os espectros de EDX nos permitem concluir ainda que o potássio e o estrôncio não acumulam na microestrutura como fases separadas, sendo provavelmente dispersos na matriz de sílica.

Outra observação em relação aos dados obtidos por MET refere-se à ótima dispersão das partículas de Ni, isso aliado em parte ao método de síntese empregado. Takahashi et al. (2001, 2003) relata sobre o uso do ácido cítrico no aumento da dispersão de níquel metálico, fato relacionado com a maior estabilidade térmica do citrato de níquel. Nos métodos convencionais de impregnação úmida a dispersão é menor devido à cristalização do sal de níquel empregado, que aumenta a agregação e crescimento das partículas de NiO e Ni nas etapas de calcinação e redução. Os compósitos contendo metais alcalinos parecem influenciar também na morfologia das partículas de Ni, sendo que a amostra com adição de potássio (Fig. 16.a) merece atenção especial por apresentar partículas menores em um intervalo de tamanho mais estreito de 10-20 nm, além de partículas aparentemente esféricas e dispersas. Estas características podem contribuir enormemente para melhorar o desempenho catalítico.

Já para a amostra contendo estrôncio (Fig. 17.a) observa-se um ligeiro aumento das nanopartículas e nítida heterogeneidade na sua forma, com distribuição de tamanho mais largo de 10-30 nm, isso comparado também com a amostra sem aditivo (Fig. 15.a).

No padrão de difração de duas regiões diferentes da amostra, verifica-se a natureza plenamente amorfa da matriz de SiO₂-carbono do compósito (Fig. 18.a), característica observada para todas as amostras pirolisadas. Este padrão é associado à natureza amorfa da matriz devido à presença de halos ou círculos concêntricos, o que significa que o ordenamento estrutural é de curto alcance. Podemos detectar também regiões cristalinas, que correspondem as nanopartículas de Ni, ilustrado no padrão

de difração de elétrons típico de um policristal de Ni metálico (Fig. 18.b), onde notamos pontos escuros coexistindo com círculos concêntricos. Essa cristalinidade é verificada também nos resultados de DRX, possivelmente pela alta temperatura utilizada no tratamento térmico (800 °C). Estudos mostram que a cristalinidade das partículas de Ni aumenta com a temperatura de pirólise para o método de síntese empregado (CARREÑO, et al., 2002, p. 935).

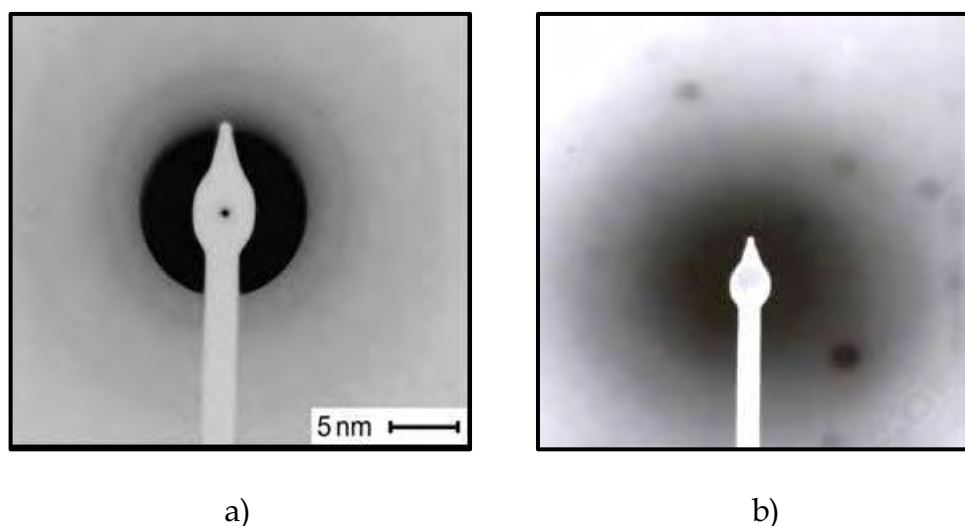
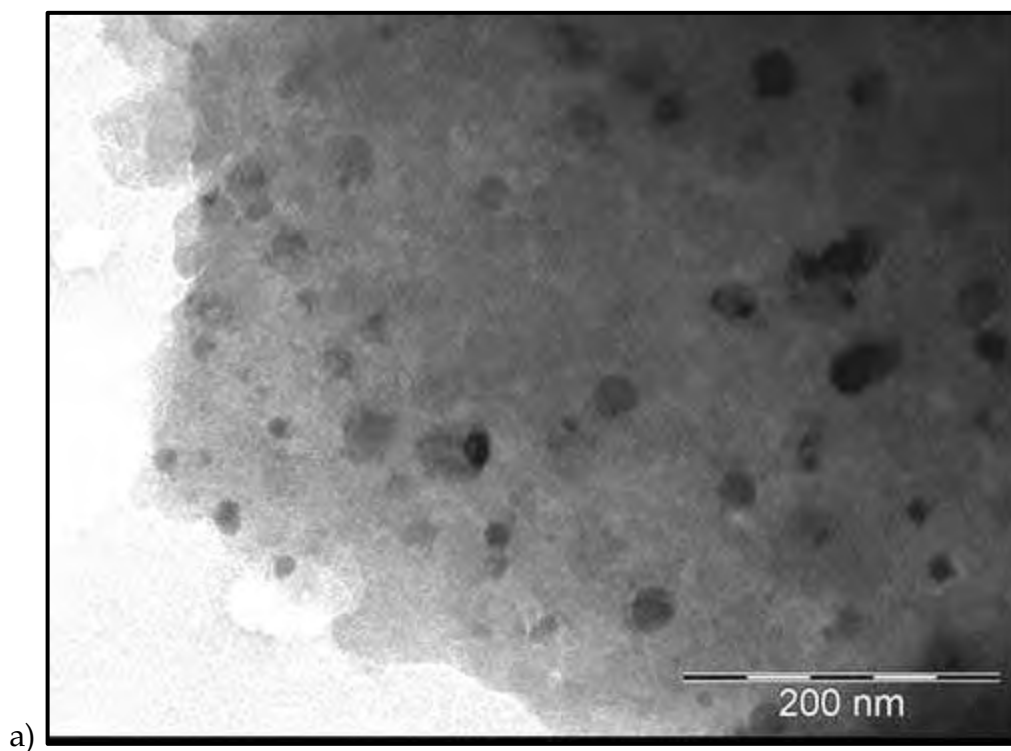


Figura 18. Padrão de difração típico para todas as amostras pirolisadas na região a) da matriz de SiO₂-carbono e b) das nanopartículas de Ni.

Prosseguindo com a caracterização morfológica, foi verificado anteriormente um aumento na porosidade do compósito devido ao tempo maior de pirólise. Isso de fato refletiu na morfologia do material observada por microscopia de transmissão das diferentes amostras pirolisadas a 800 °C por 60 min (Fig 19). É possível visualizar características desfavoráveis quanto ao crescimento das partículas de Ni. O tamanho das partículas para ambas amostras é afetado significativamente pelo tempo prolongado de pirólise, resultando em intervalo de tamanho maior de 30-50 nm, comparado com resultados anteriores de 10-30 nm. Isso indica sinterização do

material particulado, podendo ser explicado pela difusão do níquel para a partícula pré-existente. Apesar dos efeitos indesejáveis observados, a amostra contendo potássio manteve uma ótima e uniforme distribuição das nanopartículas de Ni, com distribuição de tamanho mais homogênea e partículas aparentemente esféricas. As excelentes características dessa amostra exibem potencialidades para um bom catalisador.



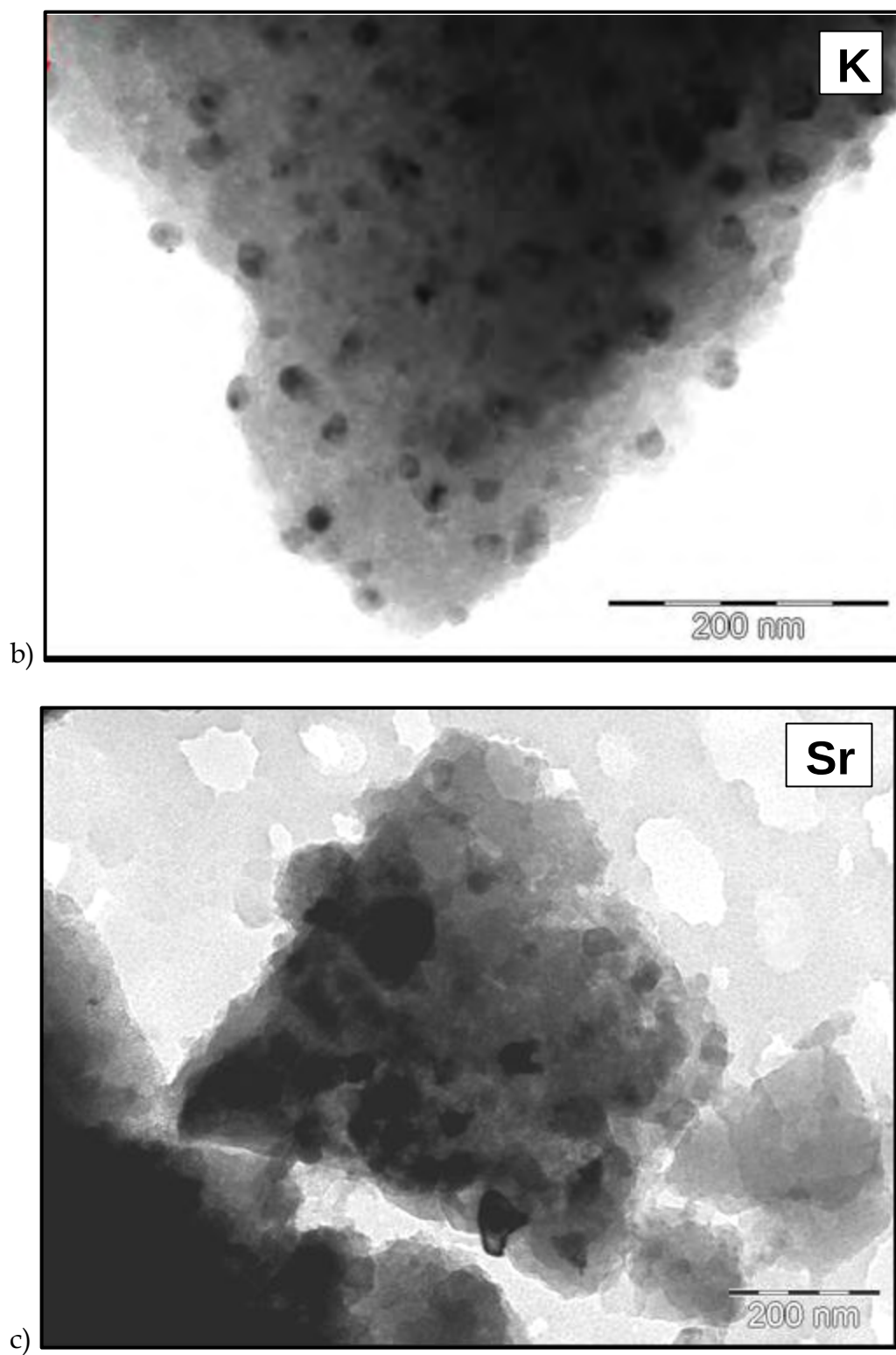


Figura 19. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 60 min contendo 10 % Ni para a) SiO₂-carbono sem aditivo, b) com potássio e c) com estrôncio.

V.2. Caracterização dos Compósitos contendo Nióbio ou Titânio

Procedimento semelhante de caracterização foi utilizado para obter informações dos compósitos de matriz mista contendo nióbio ou titânio. Primeiramente foi realizada análise termogravimétrica dos poliésteres correspondentes, obtidos após tratamento a 350 °C por 2 h em forno convencional, visto na Figura. 20. As matrizes com nióbio e titânio parecem perder menos massa em comparação com a amostra sem aditivo. Neste caso, a dTG mostra que as temperaturas de decomposição também se elevam, revelando mudança na natureza da matriz de sílica-carbono, pois as curvas exibem perfis diferenciados. Isso fica mais evidente observando os resultados de análise termogravimétrica em atmosfera de O₂ (Fig. 21). A perda de massa maior para a amostra com nióbio revela maior quantidade de orgânicos que poderiam proteger contra a oxidação do níquel durante pré-tratamento, mas a estabilidade do níquel está também relacionada com oclusão e interação com a matriz, que é maior para a amostra contendo potássio. Apesar da adição de nióbio e titânio resultar em maior estabilidade térmica do material, não evitou a formação de NiO verificada nos difratogramas da Figura 25. Essa característica trará efeitos na morfologia do compósito.

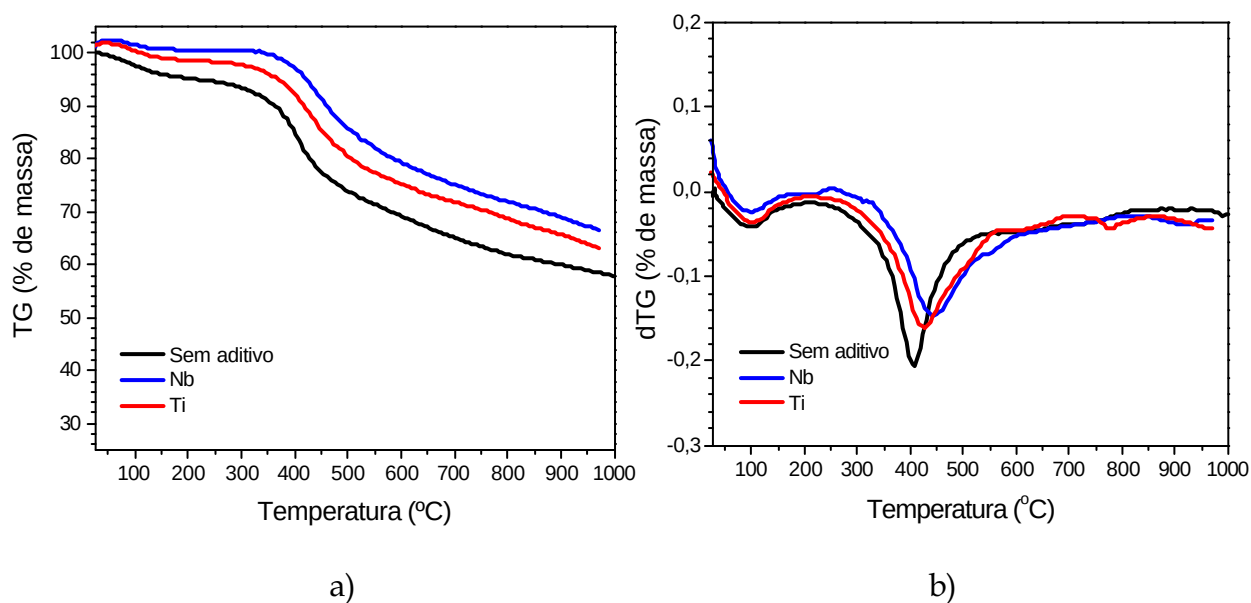


Figura 20. Curvas TG (a) e dTG (b) obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de N_2 para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.

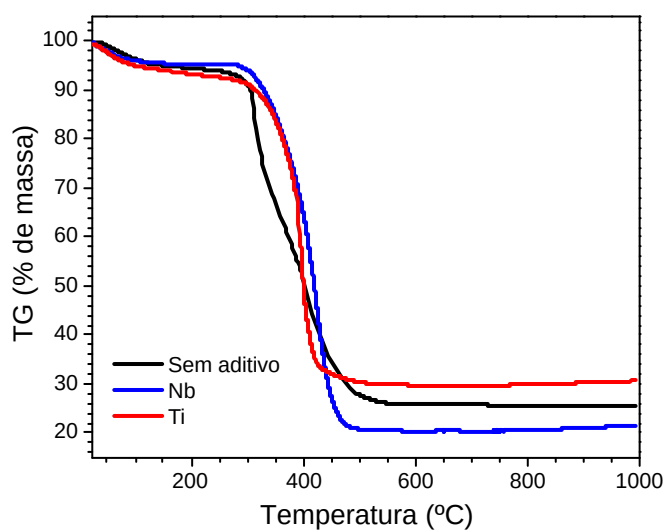


Figura 21. Curvas TG (a) e dTG (b) obtidas da análise termogravimétrica sob atmosfera dinâmica de O_2 para as diferentes resinas poliméricas pré-tratadas a 350 °C por 2 h.

Na análise por adsorção-dessorção de N_2 , ilustrada na Figura 22, dos compósitos pirolisados a 800 °C por 15 min, são observadas isotermas mistas classificadas como tipo I e II, como foi verificado anteriormente. Observa-se que os

laços de histerese são semelhantes as demais amostras, mas nítida redução da histerese é observada para a amostra com titânio, sendo típico também para materiais com microporos. A distribuição volumétrica observada (Fig. 23) mostrou também comportamento semelhante para as amostras com nióbio e titânio, mas diferente da amostra sem aditivo, de maior mesoporosidade (Fig. 6.a). Foram detectados volume ainda maior de microporos e volume menor de macroporos. Isso resultou em área de superfície específica (S_{BET}) maior, verificada na Tabela 4.

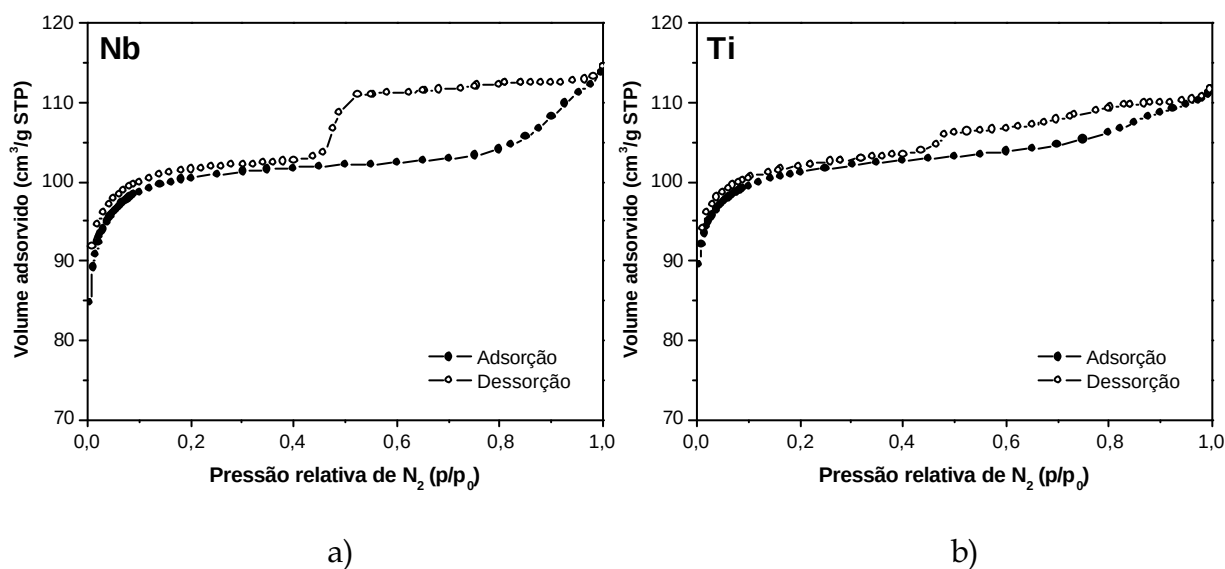
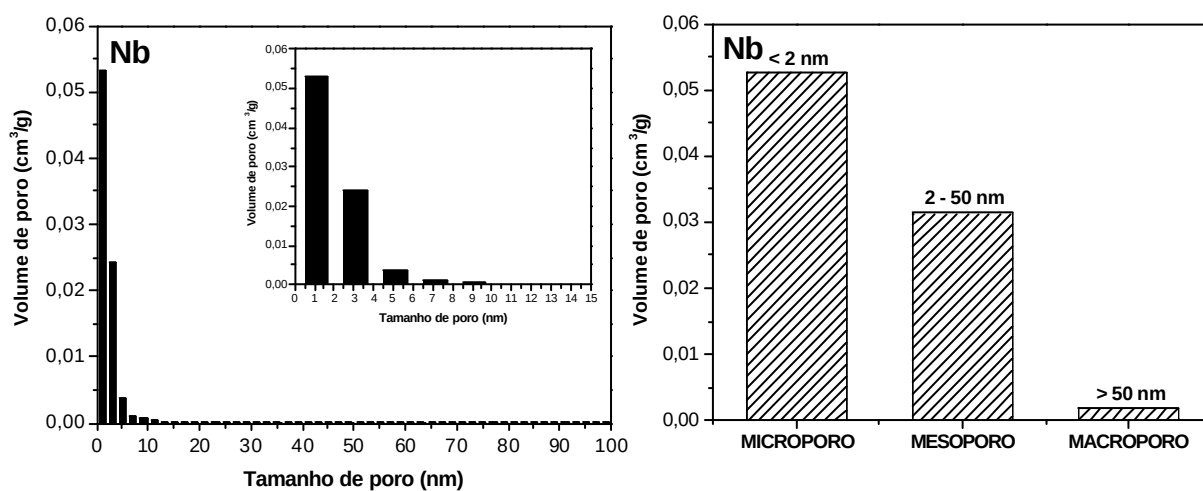
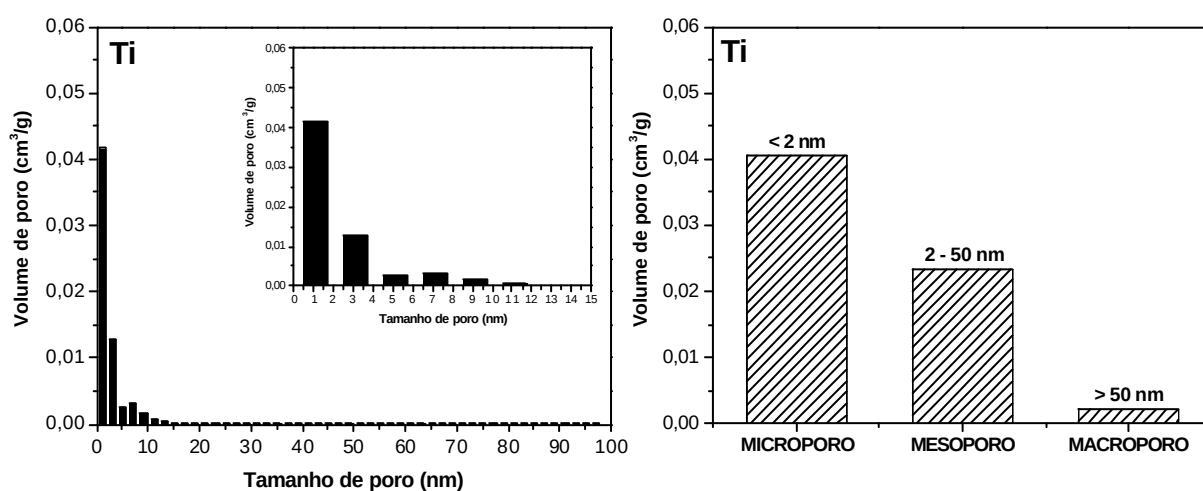


Figura 22. Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para amostras contendo Ni com matriz mista de a) nióbio e b) titânio, pirolisadas a 800 °C por 15 min.



a)



b)

Figura 23. Curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de poros para amostras contendo Ni com matriz mista de a) nióbio e b) titânio, pirolisadas a 800 °C por 15 min

Tabela 4: Parâmetros da textura das amostras sem aditivo e modificadas com nióbio e titânio, tratadas a 800 °C por 15 min.

Amostra	Microporos (cm ³ /g)	Área de superfície (m ² /g)	Porosidade total (cm ³ /g)	D _{médio} de poros (nm)
Sem aditivo	0,03	320	0,08	2,1
Com Nb	0,05	341	0,09	2,0
Com Ti	0,04	342	0,07	2,0

Na Figura 24 observamos as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (gráfico inserido) e distribuição do tamanho de poros para os compósitos com matrizes modificadas por nióbio e titânio, ambos pirolisados a 800°C por 60 min. Por comparação, observa-se grande semelhança com as demais amostras nas mesmas condições, ou seja, o aumento da porosidade. Continua exibindo o mesmo padrão de isoterma, onde o volume de adsorção/dessorção se situa num patamar bem superior. A amostra contendo titânio difere por não apresentar um ganho de mesoporosidade em torno de 3,8 nm, em comparação com todas as amostras.

As variações da distribuição de poros como função do tratamento térmico e da composição acarretam em variações para os valores de diâmetro médio de poros, área de superfície e volume total de poros, numa relação que traduz o efeito do alargamento de poros como consequência dos ajustes feitos nas condições de obtenção do compósito. Pela análise deste conjunto de parâmetros é que se pode avaliar do ponto de vista estrutural e morfológico das matrizes as melhoras conseguidas até o momento.

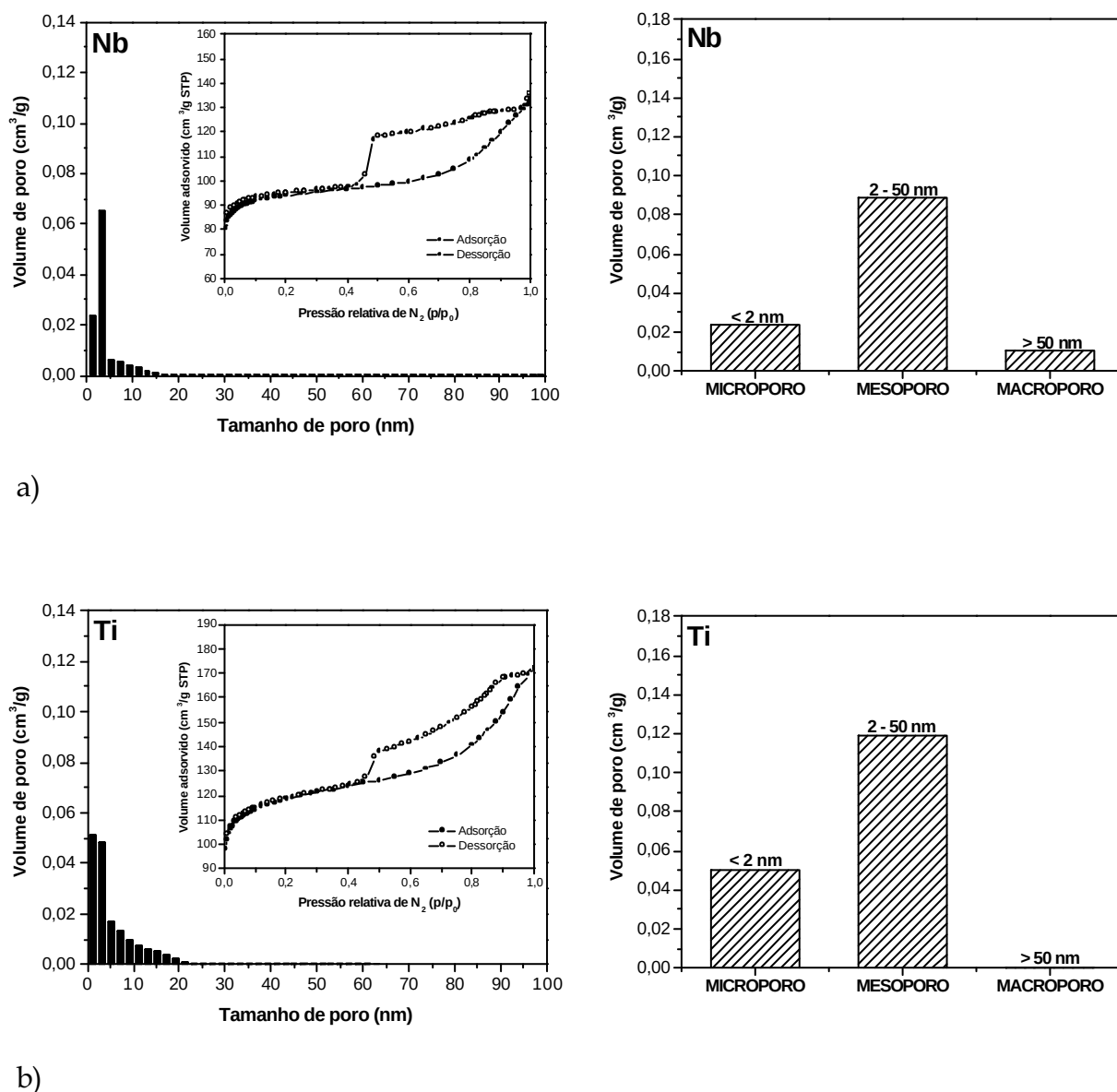


Figura 24. Distribuição do tamanho de poros para as amostras tratadas a 800 °C durante 60 min e curva de adsorção-dessorção de N_2 (gráfico inserido) das amostras: a) com nióbio e b) com titânio.

Os difratogramas da Figura 25 indicam também a presença da fase de óxido de níquel (NiO), confirmando a tendência para oxidação das amostras durante pré-tratamento térmico a 350 °C por 2 h. Entretanto, a amostra contendo potássio foi a única que não mostrou essa tendência. Isso parece estar relacionado com a

modificação na rede de sílica da matriz, influenciada pelos aditivos de nióbio e titânio, diminuindo assim a proteção contra oxidação.

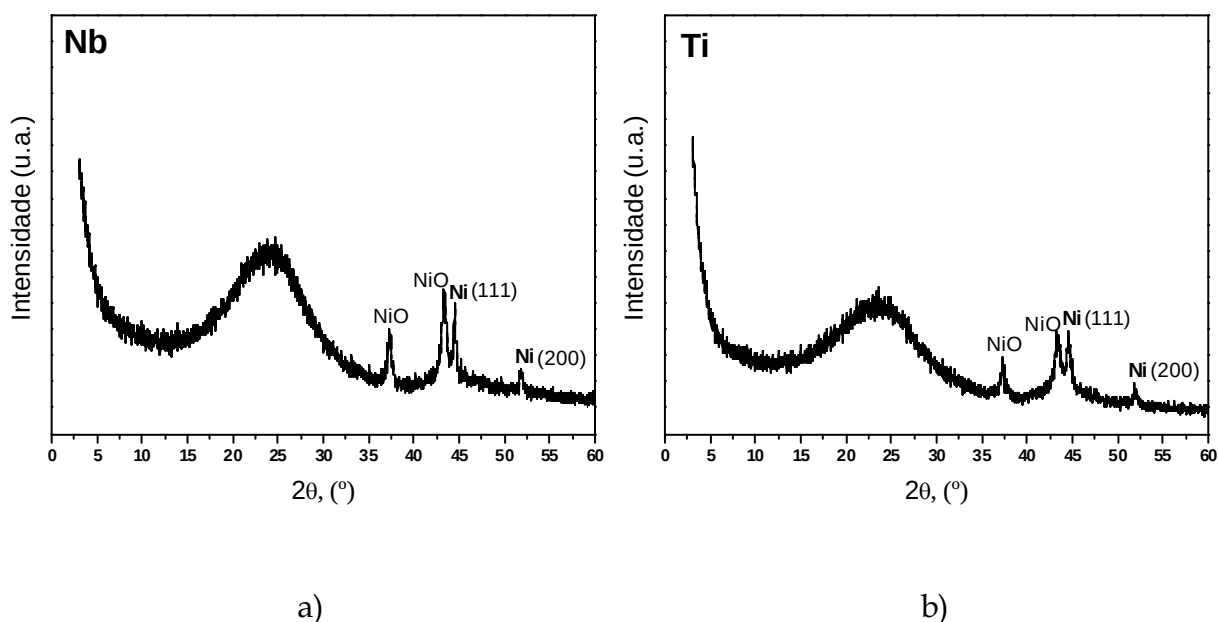
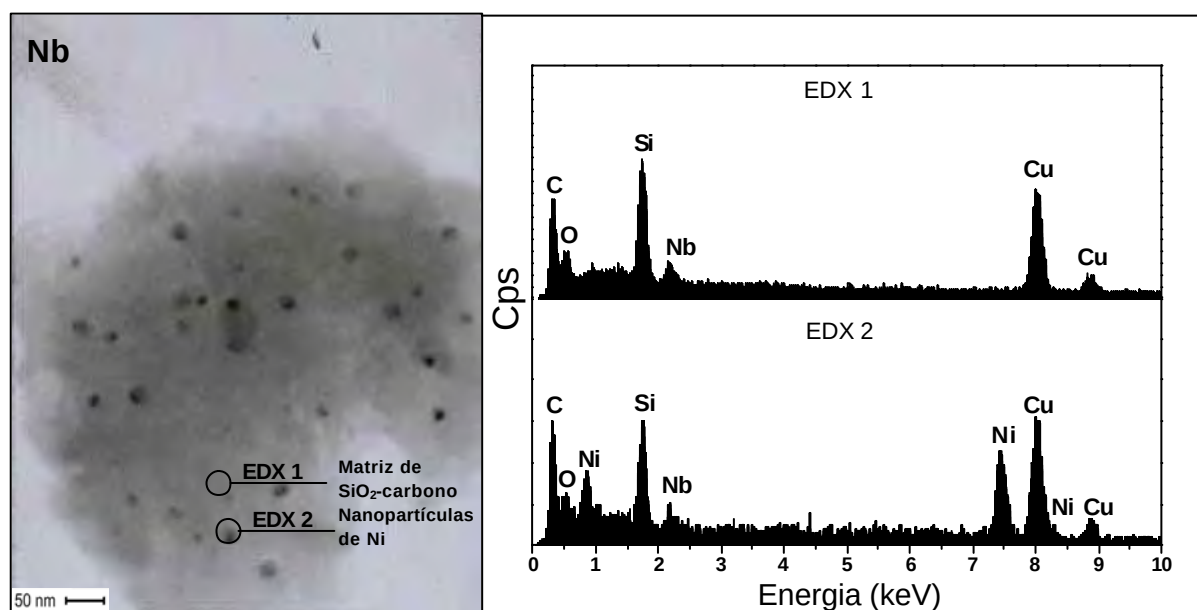


Figura 25. Difrátogramas de raios-X para as amostras contendo Ni com matriz mista de a) nióbio e b) titânio, pirolisadas a 800 °C por 15 min em atmosfera de N₂.

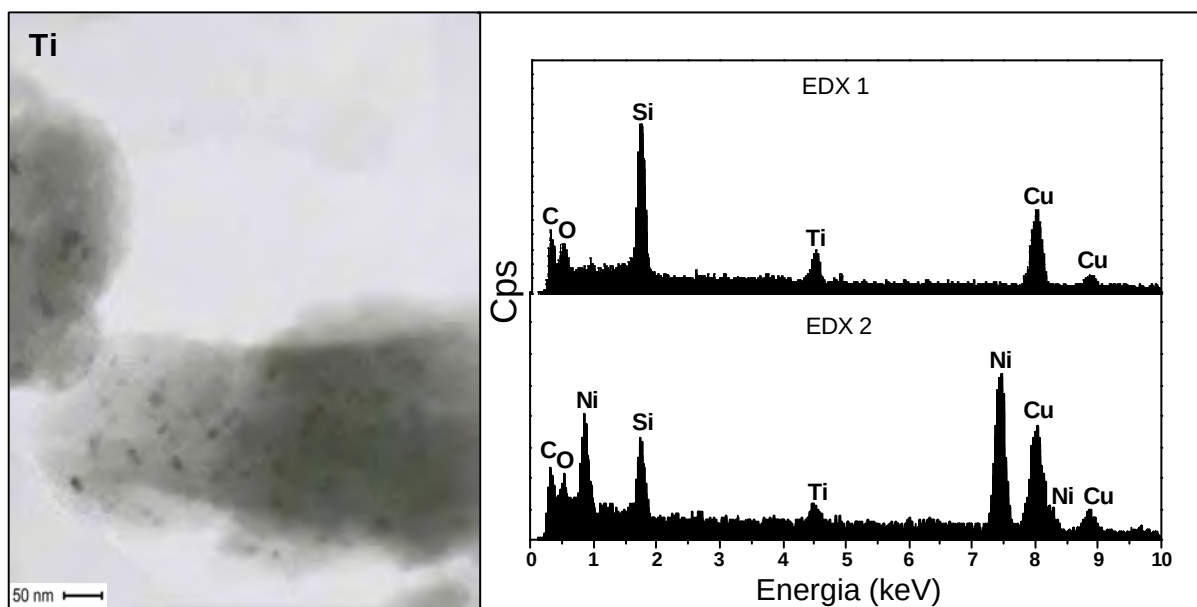
Imagens de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras tratadas a 800 °C por 15 min revelaram distinção em relação à dispersão e morfologia das partículas de Ni, considerando a amostra com nióbio (Fig. 26). Baixa dispersão das partículas de Ni foi observada, porém melhor homogeneidade na forma, com tamanho maior das partículas em torno de 30 nm. Espectros de EDX 1 das matrizes de Nb₂O₅-SiO₂-carbono (Fig 26) e TiO₂-SiO₂-carbono (Fig. 27) permitem concluir que os compostos de Nb e Ti estão homogeneamente distribuídos, e combinações desses elementos com o Ni não podem ser confirmados por essa técnica nos espectros de EDX 2 das nanopartículas.



a)

b)

Figura 26. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO₂-carbono com 25 % de nióbio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas.



a)

b)

Figura 27. Morfologia da amostra tratada a 800 °C / 15 min contendo 10 % Ni para a) SiO₂-carbono com 25 % de titânio e b) EDX 1 da região da matriz e EDX 2 das nanopartículas.

A caracterização microestrutural dos nanocompósitos tratados termicamente a 800 °C por período maior de 60 min também foi avaliada. A amostra contendo titânio (Fig 28) apresentou grandes aglomerados das partículas de Ni em torno de 100 nm, revelando um tratamento térmico inadequado.

Já para a amostra contendo nióbio (Fig. 29), um fenômeno interessante foi verificado, ou seja, a formação de filamentos de carbono ligados às nanopartículas de Ni, que não foi identificado nas demais amostras. Este fato sugere que um processo autocatalítico provocou o ordenamento do carbono amorfo na matriz. Em alguns casos, acredita-se que o carbono difunde-se pelo Ni, acumulando na superfície, em outros o metal pode atuar como simples suporte para crescimento ordenado de carbono (CARREÑO, 2002; TSANG, 2000). Em relação às outras amostras, este comportamento diferenciado não foi verificado em nenhuma das caracterizações, provavelmente este fato esteja relacionado com a natureza química da matriz contendo óxido de nióbio. É verificado que o nióbio pode existir com diferentes estados de oxidação (+1, + 3, +4 e +5), permitindo a atuação de pares redox ($\text{Nb}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_3$), ($\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{NbO}_2$) ou ($\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$), que têm um importante papel em processos catalíticos, além de alterações nas propriedades ácido-base da superfície com a presença do óxido de nióbio (SATHER; EON, 1998; BRAGA, et al., 2005).

Contudo, isto pode ocorrer de forma diferente para cada caso, conforme o teor de carbono, composição da matriz, tratamento térmico e tamanho da partícula de Ni. As mudanças na morfologia do material decorrentes dessas alterações podem acarretar em grandes diferenças na performance catalítica.

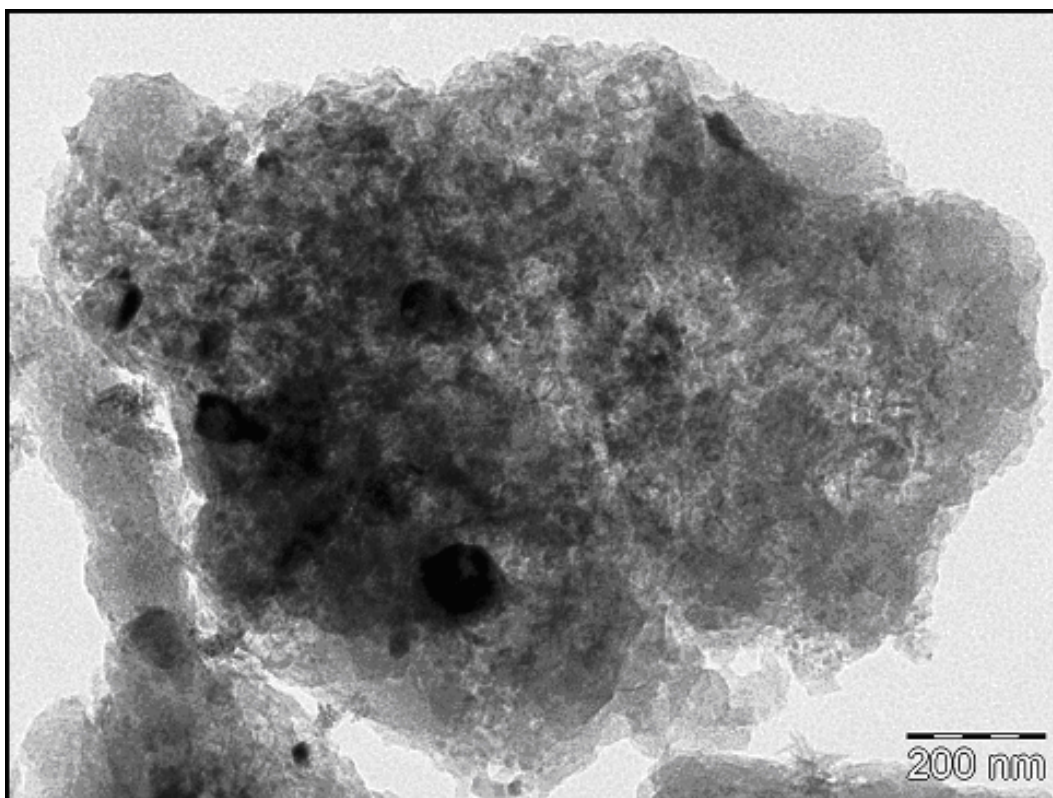
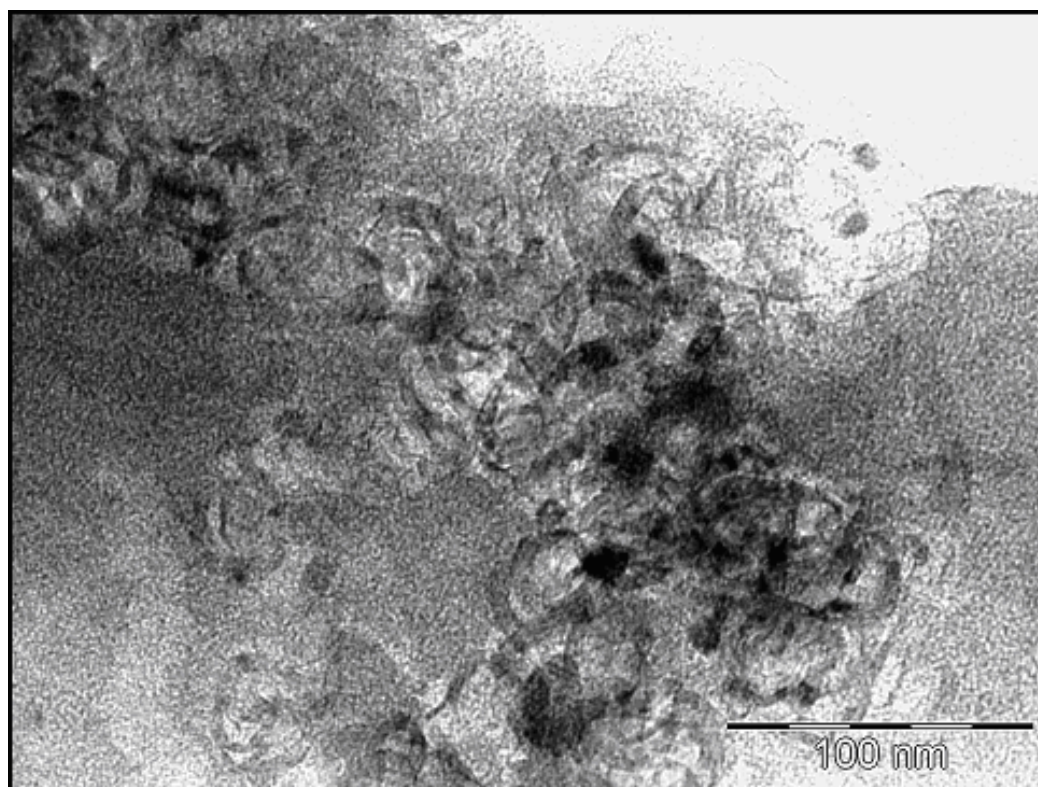
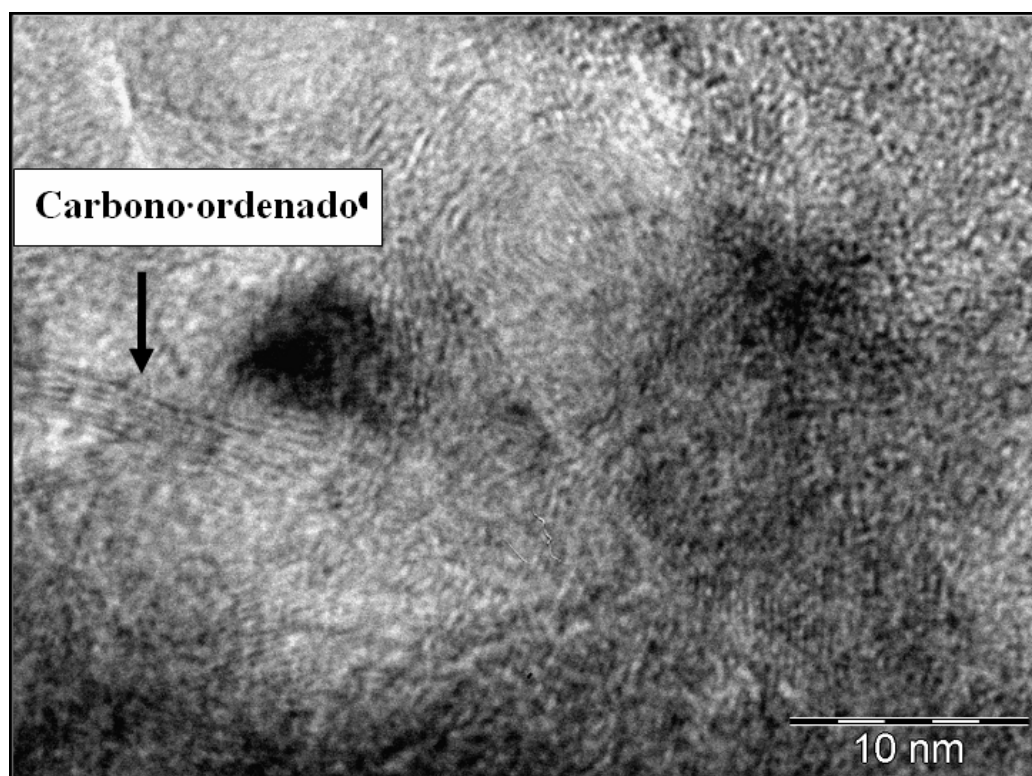


Figura 28. Morfologia da amostra de SiO₂-carbono com 25 % de titânio tratada a 800 °C por 60 min.



a)



b)

Figura 29. Morfologia da amostra de SiO₂-carbono com 25 % de nióbio tratada a 800 °C por 60 min: a) aspecto geral e b) ampliação na região do carbono ordenado.

VI. CONCLUSÕES

O processamento de nanocompósitos a base de sílica pelo método dos precursores poliméricos, permitiu a obtenção de novas matrizes com características diferentes, resultado da presença de metais alcalinos como potássio e estrôncio, e diferentes modificadores do substrato inorgânico de sílica como TiO_2 e Nb_2O_5 . Algumas considerações finais a respeito desses materiais com propriedades distintas foram realizadas:

1. As resinas poliéster obtidas pelo método dos precursores poliméricos têm suas estabilidades térmicas alteradas pela adição de aditivos. Sendo este efeito mais pronunciado para a amostra contendo potássio;
2. O processo de pirólise ocorre predominantemente entre 250°C e 400°C , mas os poliésteres com titânio e nióbio têm temperaturas iniciais de decomposição superiores;
3. A adição de estrôncio ao polímero interfere nos processos de polimerização e pirólise, afetando as características do compósito, como: dispersão e morfologia das partículas de Ni, volume e distribuição de tamanhos de poros no compósito;
4. Os poliésteres apresentaram fenômeno de condensação de resíduos carbonáceos nos microporos e a limpeza prévia com O_2 do poliéster antes do processo de pirólise se mostrou efetivo na retirada desses resíduos;
5. Os compósitos apresentaram quantidade de mesoporos com tamanho predominante na faixa de 3,0-4,0 nm, e com quantidade mínima de macroporos;

6. É possível ajustar as características dos compósitos através da metodologia empregada, aumentando a capacidade de adsorção das matrizes por ajustes das condições de síntese;
7. Todas as matrizes exibem mecanismos parecidos, com formação inicial de microporos e posterior consumo destes à medida que o processo de pirólise avança;
8. A variação na morfologia é influenciada pela presença dos aditivos, onde as nanopartículas de Ni formadas pela redução do Ni^{2+} têm o processo de dispersão e crescimento otimizados para amostra contendo potássio, com distribuição de poros mais estreita, grande área de superfície, reduzido volume de microporos e maior cristalinidade da fase metálica;
9. O tamanho das partículas de Ni se mostrou dependente das condições de tratamento térmico utilizadas, ocorrendo crescimento dessas partículas devido ao maior tempo de pirólise;
10. A natureza química da fase suporte altera o processo de estruturação da matriz mista, especialmente as amostras modificadas com nióbio, as quais apresentaram a formação de nanotubos de carbono durante o processo de pirólise.

VII. PERSPECTIVAS

Dentro dos materiais processados a base de sílica, o principal passo será a completa caracterização através de estudos catalíticos, verificando propriedades tais como: seletividade, estabilidade e atividade catalítica dos nanocompósitos Ni-SiO₂.

Melhoramentos na performance desse tipo de catalisador poderão ser alcançados, resultado das modificações na composição da matriz, porosidade e morfologia das partículas. A possibilidade de aumentar a vida útil do catalisador, nos processos catalíticos, especialmente na reforma do metano e do gás natural, é um dos fatores importantes para viabilizar e implementar a utilização do processo Fischer-Tropsch.

VII. REFERÊNCIAS

ALVAREZ, S.; FUERTES, A. B. Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity. **Carbon**, v. 42, p. 423-460, 2004.

ANDERSEN, M. K.; RASMUSSEN, K. R.; STROBEL, B. W.; HANSEN, H. C. B. Adsorption of cadmium, copper, nickel, and zinc to a poly(tetrafluorethene) porous soil solution sampler. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 168-175, 2002.

ANDERSON, M. L.; STROUD, R. M.; ROLISON, D. R. Enhancing the activity of fuel-cell reactions by designing three-dimensional nanostructured architectures: catalyst-modified carbon-silica composite aerogels. **Nano Lett.**, v. 2, n. 3, p. 235-240, 2002.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BEN, F.; BOURY, B.; CORRIU, R. J. P.; STRAT, V. L. Evidence for an organization of nanostructured silica-based hybrid materials prepared by sol-gel polymerization. **Chem. Mater.**, v. 12, n. 11, p. 3249-52, 2000.

BITTER, J. H.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over Pt and Rh based catalysts. **J. Catal.**, v. 176, p. 93-101, 1998.

BITTER, J. H.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. The state of zirconia supported platinum catalysts for CO₂/CH₄ reforming. **J. Catal.**, v. 171, p. 279-286, 1997.

BOURY, B.; BEN, F.; CORRIU, R. J. P.; DELORD, P.; NOBILI, M. Control of the anisotropic organization of nanostructured silica-based hybrid materials. **Chem. Mater.**, v. 14, n. 2, p. 730-738, 2002.

BOURY, B.; CORRIU, R. J. P. Adjusting the porosity of a silica-based hybrid material. **Adv. Mater.**, v. 12, p. 989, 2000.

BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; DE MACEDO, J. L. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃: preparation and structural characterization. **Chem. Mater.**, v. 17, n. 3, p. 690-695, 2005.

BRANTLEY, S. L.; MELLOTT, N. P. Surface area and porosity of primary silicate minerals. **Am. Mineral**, v. 85, p. 1767-1783, 2000.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMIG, W. S.; TELLER, E. J. **Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723, 1940.

CANNAS, C.; MAINAS, M.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G. ZnO/SiO₂ nanocomposites obtained by impregnation of mesoporous silica. **Compos. Sci. Technol.**, v. 63, p. 1187-1191, 2003.

CAO, N.; DARMSTADT, H.; SOUTRIC, F.; ROY, C. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues. **Carbon**, v. 40, p. 471-479, 2002.

CARREÑO, N. L. V. **Obtenção de nanocompósitos metal-cerâmicos usando precursores poliméricos híbridos**. 2003. 99 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2002.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E.; LONGO, E.; LISBOA, P. N.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; SCHREINER, W. H. Application of Ni/SiO₂ nanocomposite to control the carbon deposition on the carbon dioxide reforming of methane. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 2, n. 5, p. 491-494, 2002.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA, P. N.; LONGO, E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.

CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E. Catalytic nanoparticles supported by ceramic materials. **Cerâmica**, v. 48, p. 308, 2002.

CAVALHEIRO, A. A.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and characterization of Ni-coated SiO₂ nanoparticles obtained by the polymeric precursor method. **Rev. Matéria**, v. 10, n. 2, p. 307-316, 2005.

CHOUDHARY, T. V.; SIVADINARAYANA, C.; GOODMAN, D. W. Catalytic ammonia decomposition: CO_x-free hydrogen production for fuel cell applications. **Catal. Lett.**, v. 72, n. 3/4, 2001.

CONCAS, G.; CONGIU, F.; ENNAS, G.; PICCALUGA, G.; SPANO, G. Investigation of cobalt-iron alloy nanoparticles in silica matrix by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 330, p. 234-241, 2003.

DAVID, R. L. **Handbook of chemistry and physics**. 83rd ed. London: CRC, 2002.

DISKIN, A. M.; CUNNINGHAM, R. H.; ORMEROD, R. M. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts. **Catal. Today**, v. 46, p. 147-154, 1998.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. **Catal. Today**, v. 77, p. 225-235, 2002.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G.; FENELONOV, V. B.; SALANOV, A. N. Synthesis of high surface area silica gels using porous carbon matrices. **J. Porous Mater.**, v. 7, n. 4, p. 435-441, 2000.

FABER, K. T. Ceramic composite interfaces: properties and design. **Mater. Res.**, v. 27, p. 499-524, 1997.

FERREIRA, P.; GUERRERO, A.; RODRIGUEZ, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. **Appl. Catal. A**, v. 170, n. 1, p. 177-187, 1998.

FIGUEIREDO, L. L.; RIBEIRO, F. **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FONSECA, F. C.; GOYA, G. F.; JARDIM, R. F.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; LEITE, E.; MUCCILLO, R. Magnetic properties of Ni/SiO₂ nanocomposites synthesized by a modified sol-gel method. **Appl. Phys. A**, v. 76, n. 4, p. 621-623, 2003.

FONSECA, F. C.; GOYA, G. F.; JARDIM, R. F.; MUCCILLO, R.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; LEITE, E. Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂. **Phys. Rev. B**, v. 66, n. 10, 2002.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CARVALHO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **J. Power Sources**, v. 87, p. 28-38, 2000.

FUERTES, A. B.; NEVSKAIA, D. M. Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. **Microporous and Mesoporous Mater.**, v. 62, p. 177-190, 2003.

GOLE, J. L.; WANG, Z. L. SnO_x Nanocrystallites supported by silica nanostructures. **Nano Lett.**, v. 1, n. 8, p. 449-451, 2001.

GOTO, S.; ITO, M.; TAGAWA, T. Suppression of carbonaceous deposition on nickel catalysts for the carbon dioxide reforming of methane. **Appl. Catal. A**, v. 177, n. 15, 1999.

GOYA, G. F.; FONSECA, F. C.; JARDIM, R. F.; MUCCILLO, R.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; LEITE, E. Magnetic dynamics of single-domain ni nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 93, n. 10, p. 6531-33, 2003.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1982.

GROSS, A. F.; RUIZ, E. J.; TOLBERT, S. H. Effect of framework polymerization on the phase stability of periodic silica/surfactant nanostructured composites. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 23, p. 5448-61, 2000.

GRZETCHOWIAK, J. R.; SZYSZKA, I.; RYNKOWSKI, J.; RAJSKI, D. Preparation, characterisation and activity of nickel supported on silica-titania. **Appl. Catal. A**, v. 247, p. 193-206, 2003.

GUARI, Y.; THIEULEUX, C.; MEHDI, A.; REYÉ, C.; CORRIU, R. J. P.; GALLARDO, S. G.; PHILIPPOT, K.; CHAUDRET, B.; DUTARTRE, R. In situ formation of gold nanoparticles within functionalised ordered mesoporous silica via an organometallic. **Chem. Commun.**, v. 15, p. 1374-75, 2001.

HAN, S. J.; HYEON, T. Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons. **Chem. Commun.**, v. 19, p. 1955-56, 1999.

HAN, S.; SOHN, K.; HYEON, T. Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 3337-3341, 2000.

HESTER, J. R.; LOUCHEV, O. A. Nanoparticle-templated carbon nanotube ring nucleus formation. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, n. 14, 2002.

HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Appl. Catal. A**, v. 144, p. 111-120, 1996.

ICHIKUNI, N.; SHIRAI, M.; IWASAWA, Y. Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides. **Catal. Today**, v. 28, p. 49, 1996.

INUI, T. Highly effective conversion of carbon dioxide to valuable compounds on composite catalysts. **Catal. Today**, v. 29, p. 329-337, 1996.

JANSSEN, A. H.; KOSTER, A. J.; JONG, K. P. Three-dimensional transmission electron microscopic observation of mesopores in dealuminated zeolite y. **Angew. Chem. Int.**, v. 40, n. 6, p. 1102-04, 2001.

JING, Q.; LOU, H.; FEI, J.; HOU, Z.; ZHENG, X. Syngas production from reforming of methane with CO₂ and O₂ over Ni/SrO-SiO₂ catalysts in a fluidized bed reactor International. **J. Hydrogen Energy**, v. 29, p. 245-1251, 2004.

KELLER, N.; HUU, C. P.; ROY, S.; LEDOUX, M. J. Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 3189-3202, 1999.

KIM, J. H.; SUH, D. J.; PARK, T. J.; KIM, K. L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. **Appl. Catal. A**, v. 197, p. 191-200, 2000.

KIM, Y. S.; KUSAKABE, K.; YANG, S. M. Microporous silica membrane synthesized on an ordered mesoporous silica sublayer. **Chem. Mater.**, v. 15, n. 3, p. 612-15, 2003.

LEE, J.; YOON, S.; HYEON, T.; OH, S. M.; KIM, K. B. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. **Chem. Commun.**, p. 2177-78, 1999.

LEE, J. H.; BEAUCAGE, G.; PRATSINIS, S. E. Aero-sol-gel synthesis of nanostructured silica powders. **Chem. Mater.**, v. 9, n. 11, p. 2400-03, 1997.

LEBEDEVA, N. P.; KRYUKOVA, G. N.; TSYBULYA, S. V.; SALANOV, A. N.; SAVINOVA, E. R. Structural effects in ethylene glycol oxidation at graphite supported platinum. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 1431, 1998.

LEITE, E. R.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Synthesis of mesoporous silica with embedded nickel nanoparticles for catalyst applications. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 2, n. 1, p. 1-6, 2002.

LI, H.; WANG, J. Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol-gel process. **Chem. Eng. Sci.**, v. 59, p. 4861-67, 2004.

LI, H. S.; ZHONG, S. H. Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. **Prog. Chem.**, v. 14, p. 368-373, 2002.

LIU, Y.; HAYAKAWA, T.; ISHII, T.; KUMAGAI, M.; YASUDA, H.; SUZUKI, K.; HAMAKAWA, S.; MURATA, K. Methanol decomposition to synthesis gas at low temperature over palladium supported on ceria-zirconia solid solutions. **Appl. Catal. A**, v. 210, p. 301-314, 2001.

MANZER, L. E.; KOURTAKIS, K. Fischer-Tropsch processes using xerogel and aerogel catalysts by destabilizing aqueous colloids. US n. 6.235.677, May, 2001.

MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. **Appl. Catal. A**, v. 258, p. 107-114, 2004.

MATSUMURA Y.; KURAOKA, K.; YAZAWA, T.; HARUTA, M. Production of carbon monoxide and hydrogen by methanol decomposition over nickel dispersed on porous glass. **Catal. Today**, v. 45, p. 191-196, 1998.

MILLS, G. A. Status and future opportunities for conversion of synthesis gas to liquid fuels. **Fuel**, v. 73, n. 8, p. 1243-1279, 1994.

MNETZEN, B. F.; LEFEBVRE, F. Flexibility of the MFI silicate framework upon benzene adsorption at higher pore-fillings: a study by x-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics. **Mat. Res. Bull.**, v. 32, n. 7, p. 813-821, 1997.

MOU, C. Y.; LIN, H. P. Control of morphology in synthesizing mesoporous silica. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 1/2, p. 137-146, 2000.

MURATA, K.; KANEKO, K.; STEELE, W. A.; KOKAI, F.; TAKAHASHI, K.; KASUYA, D.; YUDASAKA, M.; LIJIMA, S. Porosity evaluation of intrinsic intraparticle nanopores of single wall carbon nanohorn. **Nano Lett.**, v. 1, n. 4, p. 197-199, 2001.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Theory and applications in inorganic chemistry. 5th ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. Part A.

NOLL, F.; SUMPER, M.; HAMPP, N. Nanostructure of diatom silica surfaces and of biomimetic analogues. **Nano Lett.**, v. 2, n. 2, p. 91-95, 2002.

OLIETE, P. B.; ROJAS, T. C.; FERNANDEZ, A.; GEDANKEN, A.; KOLTYPIN, Y.; PALÁCIO, F. Characterisation and magnetic behaviour of nickel nanoparticles encapsulated in carbon. **Acta Mater.**, v. 52, p. 2165-2171, 2004.

OLSON, G. B. Designing a new material world. **Science**, v. 288, p. 993-998, 2000.

PEREIRA, E. B.; PEREIRA, M. M.; LAM, Y. L.; PEREZ, C. A. C.; SCHMAL, M. Synthesis and characterization of niobium oxide layers on silica and the interaction with nickel. **Appl. Catal. A**, v. 197, p. 99-106, 2000.

PEREIRA, E. B.; PEREIRA, M. M.; LAM, Y. L.; PEREZ, C. A. C.; SCHMAL, M. The nickel-niobia-silica interactions at low nickel contents. **Catal. Today**, v. 57, p. 291-296, 2000.

PHUNG, X.; GROZA, J.; STACH, E. A.; WILLIAMS, L. N.; RITCHEY, S. B. Surface characterization of metal nanoparticles. **Mater. Eng. A**, v. 359, p. 261-268, 2003.

PRESTING, H.; KONIG, U. Future nanotechnology developments for automotive applications. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 23, p. 737-741, 2003.

RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Calculations of pore size distributions in nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. **Studies in Surf. & Catal.**, v. 129, p. 597-606, 2000.

RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 6817-23, 2001.

RICHARDSON, J. T.; SCATES, R. M.; TWIGG, M. V. X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/Al₂O₃ steam reforming catalysts. **Appl. Catal. A**, v. 267, p. 35-46, 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. **Catal. Today**, v. 63, n. 159, 2000.

SANTILI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 256, p. 11, 1993.

SANTOS, L. T.; PEREIRA, E. B.; HOMSC, N.; LLORCA, J.; RAMÍREZ, P.; PEREIRA, M. M. Use of Nb₂O₅ as nickel passivating agent: characterisation of the Ni/Nb₂O₅/SiO₂ system. **Catal. Today**, v. 78, p. 459-465, 2003.

SATHLER, M. N. B.; EON, J. G. The influence of niobium on the acidity and structure of gamma-alumina-supported vanadium oxides. **J. Chem. Eng.**, v. 15, n. 2, 1998.

SCHECKEL, K. G.; SPARKS, D. L. Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces. **Soil Sci. Soc. Am.**, v. 65, p. 685-94, 2001.

SHEA, K. J.; LOY, D. A. Bridged polysilsesquioxanes: molecular engineering of hybrid organuc-inorganic materials. **MRS Bull.**, v. 27, p. 386, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**: tables and charts. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.

STENCEL, J. M. **Raman spectroscopy for catalysis**. Melboune: Van Nostrand Reinhold, 1990.

STUPP, S. I.; BRAUN, P. V. Molecular manipulation of microstructures: biomaterials, ceramics, and semiconductors. **Science**, n. 277, n. 5330, p. 1242-48, 1997.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application International. **J. Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1075-81, 2004.

SUZANA, M.; FRANCISCO, P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Local order structure and surface acidity properties of a Nb₂O₅/SiO₂ mixed oxide prepared by the sol-gel processing method. **J. Solid State Chem.**, v. 177, p. 2432-39, 2004.

TAI, Y.; MURAKAMI, J.; TAJIRI, K.; OHASHI, F.; DATÉ, M.; TSUBOTA, S. Oxidation of carbon monoxide on Au nanoparticles in titania and titania-coated silica aerogels. **Appl. Catal. A**, v. 268, p. 183-187, 2004.

TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; KATO, M.; TAKENAKA, S.; YOSHIDAZ, S. Structural and catalytic properties of Ni/SiO₂ prepared by solution exchange of wet silica gel. **J. Catal.**, v. 204, p. 259-271, 2001.

TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; SUZUKI, M.; ICHIKUNI, N. Ni/SiO₂ prepared by sol-gel process using citric acid. **Microporous and Mesoporous Mater.**, v. 66, p. 197-208, 2003.

TANG, S.; JI, L.; LIN, J.; ZENG, H. C.; TAN, K. L.; LI, K. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors. **J. Catal.**, v. 194, n. 2, p. 424-430, 2000.

TOMISHIGE, K.; CHEN, Y. G.; FUJIMOTO, K. Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel-magnesia solid solution catalysts. **J. Catal.**, v. 181, p. 91-103, 1999.

TOMISHIGE, K.; MATSUO, Y.; SEKINE, Y.; FUJIMOTO, K. Effective methane reforming with CO₂ and O₂ under pressurized condition using NiO-MgO and fluidized bed reactor. **Catal. Commun.**, v. 2, n. 11, 2001.

TOMIYAMA, S.; TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; YOSHIDA, S. Preparation of Ni/SiO₂ catalyst with high thermal stability for CO₂-reforming of CH₄. **Appl. Catal. A**, v. 241, p. 349-361, 2003.

TOSHIMA, N.; SHIRAISHI, Y.; TERANISHI, T.; MIYAKE, M.; TOMINAGA, T.; WATANABE, H.; BRIJOUX, W.; BONNEMANN, H.; SCHMID, G. Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase. **Appl. Organomet. Chem.**, v. 15, p. 178, 2001.

TSANG, S. C.; QU, J.; HARRIS, P. J. F.; FU, Q. J.; ZHANG, N. Synthesis of fullerenic nanocapsules from bio-molecule carbonisation. **Chem. Phys. Lett.**, v. 322, p. 553, 2000.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO solid solution catalysts - effect of calcination temperature and Co loading. **Appl. Catal. A**, v. 209, n. 207, 2001.

WANG, S.; LU, G. Q. CO₂ Reforming of methane on Ni catalysts: effects of the support phase and preparation technique. **Appl. Catal. B**, v. 16, p. 269-277, 1998.

WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. **Energy Fuels**, v. 10, p. 896-904, 1996.

WANG, Z. L.; WANG, J. F.; DIAO, J.; JIN, Y. The synergy effect of process coupling for dimethyl ether synthesis in slurry reactors. **Chem. Eng. Technol.**, v. 24, n. 5, p. 507-511, 2001.

WEI, J. M.; XU, B. Q.; LI, J. L.; CHENG, Z. X.; WANG, Y. Q.; ZHU, Q. M. CO₂ reforming of CH₄ over Ni supported on nano-ZrO₂(I) - Comparison with conventional oxide supported nickel. **Chem. J. Chinese University**, v. 23, n. 1, p. 92-97, 2002.

WEI, J. M.; XU, B. Q.; LI, J. L.; CHENG, Z. X.; ZHU, Q. M. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane. **Appl. Catal. A**, v. 196, p. 167-172, 2000.

XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Bound-state Ni species-a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Appl. Catal. A**, v. 210, p. 45-53, 2001.

ZHANG, Q.-H.; LI, Y.; XU, B.-Q. Reforming of methane and coalbed methane over nanocomposite Ni/ZrO₂ catalyst. **Catal. Today**, v. 98, p. 601-605, 2004.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q. M.; HU, X. A novel method for tailoring the pore-opening size of MCM-41 materials. **Chem. Commun.**, v. 15, p. 1391-1392, 1999.