



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
CAMPUS DE CUITÉ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL PARA A  
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO**

CUITÉ – PB  
2012

**BRUNO LINHARES DE SOUZA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL PARA A  
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do Grau de licenciado em Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Joana Maria de Farias Barros

CUITÉ – PB

2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S729s

Souza, Bruno Linhares de.

Síntese e caracterização de catalisadores de níquel para a reação de reforma a seco do metano. / Bruno Linhares de Souza – Cuité: CES, 2012.

60 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) - Centro de Educação e Saúde / UFCEG, 2012.

Orientadora: Dra. Joana Maria de Farias Barros.

1. MCM-41. 2. Reforma a seco. 3. Gás de síntese. I. Título.

CDU 665.75

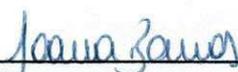
BRUNO LINHARES DE SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL PARA A  
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO.**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de licenciado em Química.

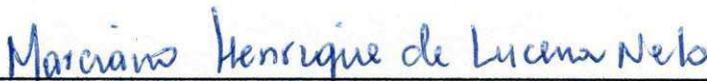
Aprovada em 01 / 11 / 2012

BANCA EXAMINADORA



---

Prof.ª. Dra. Joana Maria de Farias Barros (Orientadora)



---

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto



---

Prof. Dr. José Carlos de Freitas Paula

*Dedico,*

*“Aos meus pais, meus irmãos e a todos aqueles que em mim acreditaram”*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida, principalmente nas horas difíceis.

A Professora Joana Maria de Farias Barros, pela orientação, amizade e apoio demonstrado, durante todo esse tempo de trabalho em conjunto

Aos meus pais, Maria Linhares e Raimundo Montenegro, meus irmãos e todos meus familiares, que mesmo separados pela distância, estiveram sempre ao meu lado em pensamento me incentivando e apoiando.

A todos os professores do CES que me ensinaram a Química e principalmente a enxergar a sociedade com outros olhos.

A todos os amigos da UFCG que me apoiaram durante a formação.

Ao senhor Maneiros Bar e seu filho Jeferson Rafael pela recepção que me prestaram e pela confiança depositada que depositaram em mim, quando ainda não tinha conhecimento nesta cidade.

Aos meus amigos e irmãos Erissandro dos Santos e Fábio Junior Mota, pela sincera amizade que construímos durante este período de graduação, uma amizade que não será esquecida já mais.

Aos amigos Edclebeson Berto, João Nogueira e José Filho do Nascimento pela compreensão e companheirismo durante o tempo que moramos juntos.

A Marceliano Lira e Wildemberg Arruda por ter me incentivando a prestar vestibular aqui no Centro de Educação e Saúde (CES).

Aos amigos da residência universitária com quem convivi boa parte da minha vida, pela paciência que tiveram comigo e pela colaboração em manter a paz naquele local.

## RESUMO

Neste trabalho a peneira molecular mesoporosa tipo MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico, obtendo-se um gel com a seguinte composição molar: 1,00 Surfactante: 4,00 SiO<sub>2</sub>; 1,00 Na<sub>2</sub>O: 200,00 H<sub>2</sub>O, o qual foi submetido a uma temperatura de 100°C por 120 horas e em seguida calcinado a 500°C por 2 horas. Objetivou-se neste trabalho a síntese do suporte MCM-41 e nele impregnar a fase ativa Ni<sup>2+</sup> em diferentes proporções (5, 10 e 15%) para ser utilizado como catalisador no processo de reação de reforma a seco do metano visando à obtenção de gás de síntese. Após a calcinação o suporte foi caracterizado por difração de raio-X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG), adsorção/dessorção de Nitrogênio (Método BET), e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Após a impregnação da fase metálica ativa níquel suporte foi submetido a técnica de redução à temperatura programada (RTP) que permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução do Ni e do suporte além de revelar as possíveis interações existentes entre o metal e o suporte. A partir das análises físico-químicas e do teste catalítico verificou-se que o suporte foi sintetizado com sucesso através do método hidrotérmico, e que este catalisador mostrou-se eficiente no processo de reforma a seco do metano.

**Palavras Chave:** MCM-41, reforma a seco do metano, gás de síntese

## ABSTRACT

In this work the type mesoporous molecular sieve MCM-41 was synthesized by the hydrothermal method, obtaining a gel with the following molar composition: 1.00 surfactant: 4.00 SiO<sub>2</sub>; 1.00 Na<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 200.00, which was subjected to a temperature of 100°C for 120 hours and then calcined at 500°C for 2 hours. The objective of this work was the synthesis of the support MCM-41 and it impregnate the active phase Ni<sup>2+</sup> in different proportions (5, 10 and 15%) to be used as a catalyst in the reaction process of reform Dry methane aiming to produce gas synthesis. After calcination the support was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG), adsorption/desorption of nitrogen (BET method) and infrared spectroscopy (FTIR). After impregnation the active nickel metal phase support technique was subjected to temperature programmed reduction (TPR) for determining the temperature interval which occurs in the reduction of Ni and support in addition to revealing the possible interactions between the metal and the support. From analyzes of the physico-chemical and catalytic test verified that the support was successfully synthesized via hydrothermal method, and that this catalyst was efficient in the process of methane dry reforming.

**Keywords:** MCM-41, the dry reforming of methane, syngas

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mesofases típicas da família M41S.....	18
Figura 2 - Etapas de formação do MCM-41.....	19
Figura 3 - Representação esquemática de uma molécula surfactante.....	20
Figura 4- Difratoograma de uma amostra de MCM-41.....	23
Figura 5 – Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MCM-41.....	25
Figura 6 - Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41.....	35
Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação do MCM-41.....	37
Figura 8 - Aparato experimental para a realização de testes de reforma a seco do metano.....	42
Figura 9 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41 calcinada.....	45
Figura 10 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra de MCM-41 calcinada.....	46
Figura 11 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-41.....	47
Figura 12 - Isothermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77K da amostra MCM-41 calcinada.....	49
Figura 13 - Perfil de redução por temperatura programada para as amostras: (a) 5Ni/MCM-41; (b) 10Ni/MCM-41 e (c) 15Ni/MCM-41.....	50
Figura 14 - Conversão do metano e seletividade para o H <sub>2</sub> , CO e CO <sub>2</sub> usando o catalisador 10Ni/MCM-41.....	52

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Composição típica de gás natural no Brasil.....	26
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese do MCM-41.....	36
Tabela 3 – Nomenclatura das Amostras.....	38
Tabela 4 - Parâmetros relativos à difração de raios – X da amostra de MCM-41.....	45
Tabela 5 - Quantificação das etapas de perda de massa do MCM-41.....	46
Tabela 6 - Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm <sup>-1</sup> ) do material mesoporoso MCM-41 não calcinado.....	48
Tabela 7 - Propriedades estruturais da amostra de MCM-41.....	49

**LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS**

% - Porcentagem

Å – Ångström: Unidade de comprimento que se relaciona com o metro  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ .

CMC – Concentração micelar crítica

CTMABr – Brometo cetiltrimetilamônio

DRX - Difração de raios X

EDX – Energia dispersiva de espectroscopia de raios-x

g – Gramas

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

K - Kelvin

LCT – Modelo de cristal líquido

$\text{m}^2/\text{g}$  - Metro quadrado por gramas

M41S – Família do MCM-41

MCM – Mobil Composition of Matter - Peneira molecular mesoporosa

MSE - Mesitileno

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

mL – Mililitros

nm – Nanômetro

°C – Graus Celsius

pH – Potencial de hidrogeniônico

RVM - Reforma a Vapor do Metano

RTP - Redução à temperatura programada

TBM - Trimetilbenzeno

TMA-silicate - Tetrametilamônio silicato

UFCCG / BIBLIOTECA

## SUMÁRIO

<b>I. Introdução e Objetivos .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Introdução .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.1.2. Objetivos .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1. Objetivo Geral .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.2. Objetivos Específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>II. Revisão da Literatura .....</b>	<b>17</b>
<b>1.3.2.1. Peneiras Moleculares .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.1. Mecanismo de Formação da Peneira molecular MCM-41.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1.2.1. Influência do Agente Surfactante .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.2.2. Influência da Temperatura .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.2.3. Influência do pH.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.3. Aplicações.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.1. Caracterização Físico-Química do MCM-41 .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1.1. Difração de Raios X.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.1.4. Adsorção de Nitrogênio (Método BET).....</b>	<b>24</b>
<b>1.4.2.2. Metais de transição .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.1. Níquel.....</b>	<b>25</b>
<b>1.5.2.3. Gás Natural .....</b>	<b>26</b>
<b>1.6.2.4. Gás de Síntese.....</b>	<b>28</b>
<b>1.7.2.5. Processos de Geração de Gás de Síntese .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5.1. Reforma a Seco do Metano.....</b>	<b>29</b>
<b>2.5.2. Reforma a Vapor do Metano (RVM) .....</b>	<b>30</b>
<b>2.5.3. Oxidação Parcial do Metano .....</b>	<b>31</b>
<b>III. Materiais e Método .....</b>	<b>34</b>

1.8.3.1. Síntese da Peneira Molecular MCM-41 .....	34
1.9.3.2. Materiais Precursores na Síntese da Peneira Molecular MCM-41 .....	36
3.2.1. Calcinação da Peneira Molecular MCM-41 .....	36
3.3. Impregnação da Fase Ativa .....	37
3.4. Caracterização das Peneiras Mesoporosas .....	38
3.4.1. Difração de raios – X (DRX) .....	38
3.4.2. Análises Termogravimétricas.....	39
3.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho .....	40
3.4.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET).....	40
3.5. Redução à temperatura programada (RTP) .....	40
3.6. Teste Catalítico (Reforma a Seco do Metano).....	41
IV. Resultados e Discussão.....	44
4.1. Difração de raios – X (DRX) .....	44
4.2. Análise termogravimétrica.....	45
4.3. Espectroscopia na região do infravermelho .....	47
4.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET) .....	48
4.5. Redução à temperatura programada (RTP) .....	49
4.6. Reação de Reforma a Seco do Metano.....	51
V. Conclusões .....	54
VI. Referências.....	56

# CAPÍTULO I

UFCG / BIBLIOTECA

## I. Introdução e Objetivos

### 1.1. Introdução

Atualmente inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas objetivando converter o gás natural em combustíveis líquidos para uso automobilístico, visto que estes compostos apresentam maior valor econômico, além de ser uma forma de aproveitamento do gás natural que é desperdiçado quando queimado em *flares* (Silva, 2004). A conversão indireta do gás natural é a mais estudada atualmente. Tal conversão consiste na transformação inicial do gás natural em gás de síntese ( $H_2 + CO$ ) para só então ser transformado em produtos de maior valor agregado como gasolina e diesel (Vasconcelos, 2006). A composição química do gás natural é constituída principalmente de metano, normalmente em torno de 90% molar, sendo os outros gases restantes etano, propano, butano, pentano, hexano, gás carbônico, compostos nitrogenados e sulfurados e outros componentes minoritários (Costa, 2012). Os combustíveis obtidos da conversão do gás natural são produtos de grande qualidade, pois seus principais contaminantes (compostos nitrogenados e sulfurados) podem ser removidos com facilidade antes de ser consumido.

O aproveitamento do gás natural para a produção de combustíveis líquidos via gás de síntese é um dos temas que tem assumido grande importância nos últimos anos. O gás de síntese a ser empregado neste processo deve apresentar uma razão molar  $H_2/CO$  entre 1 e 2, muito abaixo do obtido pela reforma a vapor do metano.

Em geral, as tecnologias para a geração de gás de síntese através do metano são baseadas principalmente nos seguintes processos: Reforma a vapor, reforma a seco e oxidação parcial do metano (Vasconcelos, 2006). A reação de reforma a vapor do metano é o processo mais antigo e utilizado. Sua característica está em produzir uma razão  $H_2/CO$  entorno de 3 sendo adequada para a produção de hidrogênio (Chen *et al.*, 2007). Entretanto a reação de reforma a vapor possui a desvantagem de requerer muita energia no processo por ser uma reação altamente endotérmica.

A reação de reforma a seco do metano tem sido motivo nos últimos anos de grande interesse por parte dos pesquisadores devido a sua contribuição ambiental no que diz respeito ao consumo de  $CH_4$  e  $CO_2$ , dois gases responsáveis parcialmente pelo aquecimento global do planeta. Sua característica está em produzir uma razão  $H_2/CO$

próxima de 1 adequada para a produção de combustíveis líquidos via síntese de Fischer-Tropsch (FRANCO, 2009).

Atualmente, a reação de oxidação parcial do metano tem mostrado muito interesse, pois essa reação requer menor energia para conduzir o processo. Esta reação produz uma razão  $H_2/CO$  próxima de 2 adequada para a produção de hidrogênio.

A maior dificuldade das reações para a produção de gás de síntese é obter catalisadores que sejam seletivos para  $H_2$  e  $CO$  ao mesmo tempo que sejam resistentes à deposição de carbono. Os catalisadores utilizados industrialmente são a base de  $Ni$  suportados em diferentes matrizes de óxidos. Embora estes catalisadores sejam bastante ativos, existe ainda hoje um grande esforço no sentido da estabilização destes catalisadores em busca de se obter uma maior resistência à deposição de carbono (GALLUCCI *et al.*, 2008).

O uso de metais nobres como  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Rh$  e  $Ru$  tem sido extremamente investigado por apresentar alta atividade e seletividade para  $CO$  e  $H_2$ . Conforme seja a interação entre o metal e o suporte, determinado metal pode desempenhar um importante papel na atividade catalítica e na resistência à deposição de carbono (GÉLIN & PRIMTE, 2002).

Peneiras moleculares contendo metais têm desempenhado papéis fundamentais na atividade e tempo de vida do catalisador para o processo de reação de reforma a seco do metano. A peneira molecular mesoporosa MCM-41 consiste numa fase ordenada possuindo uma matriz hexagonal formada por poros uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm. Esses poros são constituídos por uma matriz de sílica. Além disso, o MCM-41 possui área superficial superior a  $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , alta porosidade e elevada capacidade de adsorção que, aliada à alta estabilidade hidrotérmica, tornam esses sólidos suportes e catalisadores potenciais para várias aplicações. A incorporação de heteroátomos nas paredes da MCM-41 permite o controle de suas características, viabilizando a obtenção de materiais com propriedades pré-estabelecidas (BECK *et al.*, 1992).

Neste estudo, foi sintetizada sílica amorfa e funcionalizada tipo MCM-41 contendo metais de transição, a fim de se obter catalisadores eficientes para a reação de reforma a seco do metano visando à obtenção de gás de síntese.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese da peneira molecular tipo MCM-41, utilizando a sílica como suporte para a fase metálica ativa, níquel, a fim de se obter catalisadores eficientes para a reação de reforma a seco do metano visando à obtenção de gás de síntese.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização dos suportes catalíticos do tipo MCM-41;
- Impregnação da fase ativa metálica (níquel) nos suportes;
- Tratamento e ativação dos catalisadores metálicos;
- Caracterização estrutural, cristalográfico e textura dos materiais obtidos;
- Testes catalíticos em reator de leito fixo com fluxo contínuo;
- Análise dos produtos por cromatografia a gás e detecção por TCD, para identificação da composição gasosa  $H_2$  e  $CO$ , produto da reação de reforma a seco do metano.

## CAPÍTULO II

UFMG / BIBLIOTECA

## II. Revisão da Literatura

### 2.1. Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo peneira molecular foi introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos que atuavam como verdadeiras “peneiras” em nível molecular, sendo capazes de separar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas (FASOLO, 2006).

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as peneiras moleculares podem ser classificadas em função do tamanho do diâmetro de seus poros, sendo microporosas as com diâmetros de poros ( $< 2\text{nm}$ ), mesoporosas (2 a 50 nm) e macroporosas ( $> 50\text{ nm}$ ).

Entre a família dos materiais microporosos, temos as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos obtidos na forma natural ou sintética. Esses aluminossilicatos possuem sistemas de microporos abertos com elevada área superficial e estabilidade térmica, dentre outras propriedades que lhes conferem uma diversidade de aplicações, tais como na adsorção e na catalise (Pereira, 2010). Porém sua utilização torna-se um pouco restrita a alguns processos devido ao tamanho de poro desse material, equivalente a cerca de  $16\text{Å}$  (SCHWANKE *et al.*, 2010).

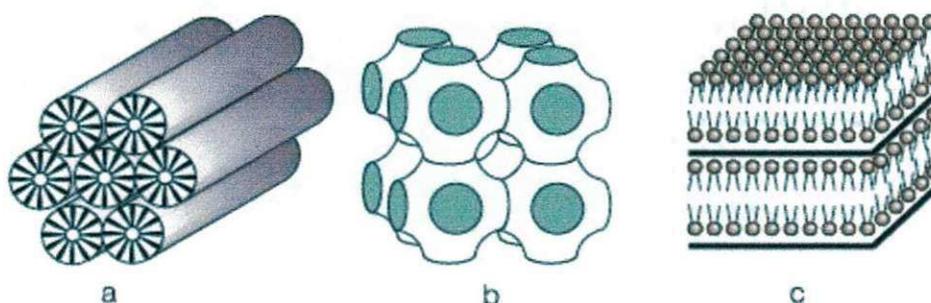
A síntese das primeiras peneiras moleculares mesoporosas ocorreu no início da década de 90, com a necessidade de gerar estruturas com poros maiores, que atendessem às exigências ambientais nos processos de purificação do petróleo, cujos compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio apresentavam diâmetros cinéticos elevados (COSTA, 2008).

Descoberta em 1992 por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co, a família de peneiras moleculares mesoporas M41S (*Mobil 41: Synthesis*), assim denominada por eles, apresentam um sistema de mesoporos de tamanho bem definido com arranjo espacial regular. Esses materiais são silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros, entre os quais se destaca o MCM-41 de fase hexagonal (*Mobil Composition of Matter*) pela sua vasta utilização em processos catalíticos. Completam a família o MCM-48 de fase cúbica e MCM-50 de fase lamelar (Figura 1). Esses materiais são muito importantes no cenário do mundo catalítico, visto que apresentam

diâmetro de poros excepcionalmente largos que permite o acesso de substâncias de grande peso molecular (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992 ).

Figura 1 - Mesofases típicas da família M41S.

Onde, a) Fase hexagonal, b) Fase cúbica e c) Fase lamelar.



Fonte: SILVA (2011).

O MCM-41 é o membro mais importante da família M41S, que consiste numa fase ordenada possuindo uma matriz hexagonal formada por poros uniformes e unidimensionais de diâmetros que variam de 2 a 10 nm. Esses poros são constituídos por uma matriz de sílica. Além disso, o MCM-41 possui uma área superficial superior a  $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , alta porosidade e elevada capacidade de adsorção que, aliada à alta estabilidade hidrotérmica, tornam esses sólidos suportes e catalisadores potenciais para várias aplicações. A incorporação de heteroátomos nas paredes da MCM-41 permite o controle de suas características, viabilizando a obtenção de materiais com propriedades pré-estabelecidas (SOUZA, 2005; RODRIGUES, 2009).

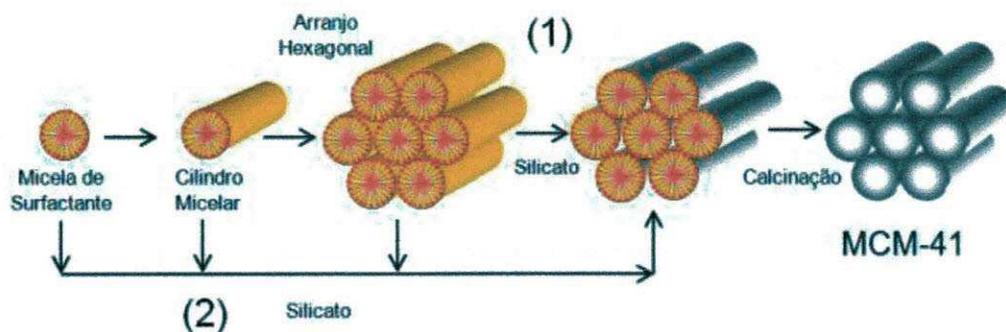
### 2.1.1. Mecanismo de Formação da Peneira molecular MCM-41

O direcionamento via cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto por Beck *et al.* (1992) para explicar a formação das estruturas dos materiais da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções dispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica que, em solução aquosa, tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas (ALVES, 2010).

De acordo com esse mecanismo, o surfactante forma micelas cilíndricas apresentando um arranjo hexagonal. Os ânions silicato acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas de MCM-41. Este mecanismo foi proposto devido à grande semelhança entre as estruturas finais dos M41S e estruturas de fases de cristal líquido (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água. Este é o chamado mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT (*Liquid Crystal Templating*) (Figura 2).

Existe ainda outro mecanismo proposto por Firouzi *et al.* (1997), segundo o qual, a formação de micelas cilíndricas e seu rearranjo hexagonal ocorrem por influência dos ânions silicato. É o chamado mecanismo cooperativo. Segundo os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da fonte de sílica, ânions silicatos deslocam os contraíons originais do surfactante, gerando estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam numa mesofase silicatrópica, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa.

Figura 2 – Etapas de formação do MCM-41



Fonte: PEREIRA (2010)

### 2.1.2. Fatores que Influencia na Síntese dos Materiais Mesoporos

A síntese de materiais mesoporosos depende da fonte de silício utilizada, da natureza do surfactante, da concentração dos reagentes, do pH da solução, e da temperatura.

### 2.1.2.1. Influência do Agente Surfactante

Surfactantes pertencem a uma grande classe de moléculas conhecidas como anfifílicas, ou seja, possuem uma parte hidrofílica (“cabeça” do surfactante), que são solúveis em água e uma parte hidrofóbica (“cauda” do surfactante), que são solúveis em solventes apolares ou solúveis parcialmente em água (Figura 3). Esses surfactantes são divididos em não-iônicos como o decanol tetraetoxilado, catiônicos, como o brometo de cetiltrimetilamônio e aniônicos, como o octanoato de potássio.

Figura 3 – Representação esquemática de uma molécula surfactante.



Fonte: ARAUJO (2011)

O valor do diâmetro de poros da MCM-41 está diretamente ligado às propriedades do surfactante, como o comprimento de sua cadeia, a natureza do solvente, a solubilização de agentes orgânicos no interior da micela e das condições de síntese. Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LCT para a obtenção dos materiais mesoporosos está na capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2 e 10 nm. Isso pode ser atingido utilizando surfactantes com diferentes tamanhos de cadeia. A estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel pode ser também alterada variando a razão tensoativo/SiO<sub>2</sub> (Biz & Ocelli, 1998). Beck *et al.* (1992) mostraram que variando o comprimento da cadeia, de 8 para 12 e 16 átomos de carbono, o diâmetro médio de poros, determinados por fisissorção de argônio, aumentou de 18 para 22 e 37 Å, respectivamente, para amostras puramente silíceas. Com a adição de agentes orgânicos, como o mesitileno (MSE), o diâmetro médio dos poros aumentou de 40 (razão MES/Surfactante = 0) para 65 Å (razão MES/Surfactante = 1,5).

### 2.1.2.2. Influência da Temperatura

Dependendo das diferentes condições de sílica (fonte de sílica, pH, comprimento da cadeia do tensoativo, entre outras) a cristalização pode acontecer a temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80°C-120°C. Em temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas. Em temperaturas altas (>50°C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a diminuição, iniciada pelo agrupamento dos silicatos (SAYARI, 1996).

### 2.1.2.3. Influência do pH

As condições de pH podem variar bastante, desde extremamente ácidos, para neutros, ou muito básicos. A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicatos presentes na solução. Com ajuste do pH torna-se possível a formação de uma determinada mesofase, variando-se a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com grupos hidrofílicos do tensoativo. Pesquisas realizadas mostraram que modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético (pH=11) levam a produção do MCM-41 com uma melhor cristalização e um alto rendimento devido um deslocamento do equilíbrio (RYOO *et. al.*, 1998).

### 2.1.3. Aplicações

A maioria das aplicações catalíticas para craqueamento e hidrocraqueamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41. Os sítios ácidos em silicatos mesoporosos podem ser gerados tanto por substituição isomórfica de cátions trivalentes (Al ou B por Si), ou pela adição de um componente ácido, como por exemplo, a zeólita HY estabilizada (USY) e H-ZSM-5. Assim MCM-41 ácido tem sido testado em vários processos de refino de petróleo. Em termos de craqueamento gasóleo Al-MCM-41 produz uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e poucos gases e coque, em relação à sílica/alumina amorfa. Entretanto comparado com a zeólita USY, o Al-MCM-41 mostrou uma maior seletividade à

formação de diesel. Para craqueamento de C16, este catalisador nanoporoso exibe alta atividade catalítica e uma boa seletividade para produção de olefinas leves. Este fato é devido a baixa atividade para reações de transferência de hidrogênio, devido a acidez baixa. Ni, Mo/MCM-41 tem sido usados como catalisadores de hidrocrackeamento, e mostrou ser mais eficiente em hidrodessulfurização (HDS) e hidrogenitrogenação (HDN) do que Ni, Mo/USY ou sílica amorfa (CHEN *et. al.*, 1997).

### 2.2.1. Caracterização Físico-Química do MCM-41

A caracterização físico-química de qualquer material é um processo de extrema importância, pois a partir dos dados obtidos por esse processo é possível determinar diversas propriedades da matéria em estudo, como medida de acidez, área de superfície porosidade dentre outras.

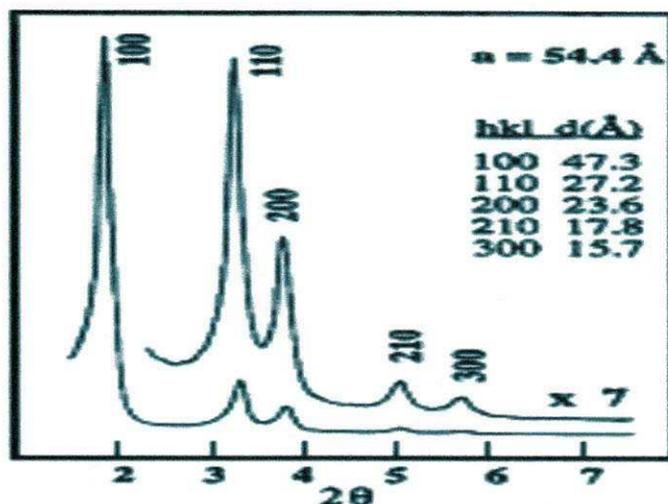
São muitas as técnicas de análise de materiais porosos. Para a caracterização do MCM-41 entre as técnicas mais utilizadas merecem destaques difração de raios X (DRX), a análise termogravimétrica (TG), medidas de adsorção, espectroscopia no infravermelho dentre outras.

#### 2.2.1.1. Difração de Raios X

A difração de raios-X consiste em uma técnica analítica baseada no efeito causado pela radiação X através dos planos do retículo cristalino da amostra (Schwanke *et al.*, 2010). O difratograma de raios-X de um determinado material nos possibilita obter informações, sobre a arquitetura dos poros na estrutura mesoporosa, arranjo cristalino, simetria e pureza da fase (FASOLO, 2006).

O difratograma típico da peneira MCM-41 apresenta de três a cinco picos característicos, onde um desses picos apresenta intensidade bastante elevada com índice de Miller igual a 100 em ângulo baixo, e os demais picos em ângulos mais altos e respectivos índices iguais a 110, 200, 210 e 300, através da Figura 4, podemos ver esses picos característicos do MCM-41.

Figura 4- Difratoograma de uma amostra de MCM-41



Fonte: SILVA (2011)

### 2.2.1.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura (MOTHE & AZEVEDO, 2002).

Existem três tipos distintos de termogravimetria. E são eles: a termogravimetria isotérmica, que ocorre quando a variação da massa da amostra é obtida como uma função do tempo em temperatura constante, a semi-isotérmica que consiste no aquecimento de uma massa constante de amostra a cada série de aumento de temperatura, e por fim temos a termogravimetria dinâmica onde amostra é aquecida em ambiente com intervalos programados de temperatura com velocidade linear. No entanto a termogravimetria dinâmica é a mais utilizada atualmente.

Através do perfil das curvas TG de uma determinada amostra, é possível realizarmos algumas interpretações referentes a cada intervalo de perda de massa deste material, relacionando cada intervalo de temperatura com o percentual de massa perdido naquele espaço de tempo. No caso das peneiras moleculares não é diferente, ou seja, através do perfil termogravimétrico do MCM-41 podemos determinar, por exemplo, quanto de água foi adsorvido na estrutura, quanto do direcionador estrutural continuou até a análise (TG), entre outras diversas informações que podem ser adquiridas por essas curvas.

A primeira perda de massa um pouco abaixo dos 150 °C corresponde à água adsorvida na superfície da peneira (Silva, 2009; Fasolo, 2006). Uma segunda perda agora bem mais acentuada ocorre no intervalo de 150-350 °C e é atribuída a desintegração do surfactante composto orgânico contido nos poros da estrutura. E por fim outro evento ocorre mais com baixa intensidade e a esse é atribuída à decomposição dos grupos silanóis internos dos poros da estrutura que interagem com o direcionador.

#### **2.2.1.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas utilizadas para se obter informações a respeito de outros elementos presentes nas estruturas orgânicas ou inorgânicas como metais por exemplo. Todas as moléculas com exceção de algumas poucas homonucleares adsorvem radiação no infravermelho e, além disso, cada molécula apresenta espectro único o que facilita a comparação entre o espectro de uma espécie química conhecida com o de outra espécie que se queira analisar (analito) (SKOOG, 2008).

Os espectrômetros mais utilizados atualmente são os com transformada de Fourier que apresentam algumas vantagens em comparação com os demais, com alta sensibilidade, resolução e velocidade na aquisição dos dados, o que permite uma maior rapidez e precisão para a análise realizada.

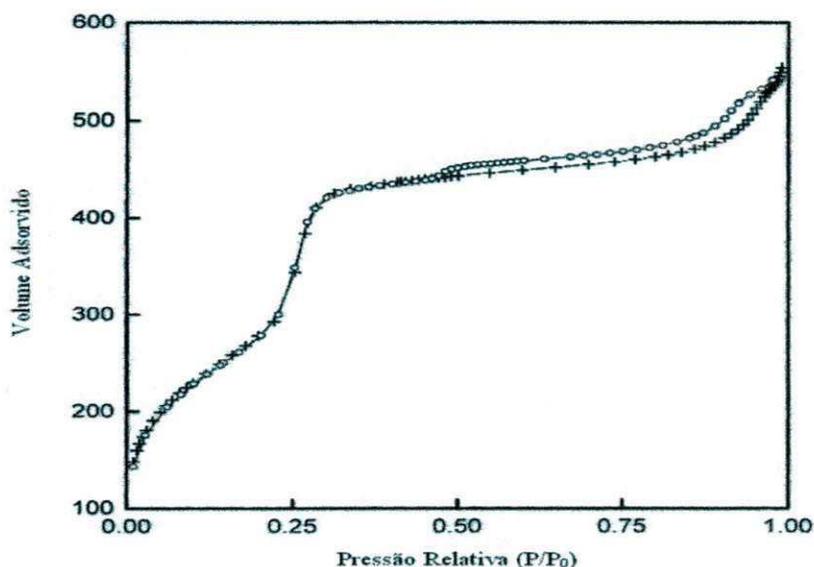
#### **2.2.1.4. Adsorção de Nitrogênio (Método BET)**

Esse método de análise nos fornece informações sobre, área de superfície, classificação quanto à porosidade, volume entre outras. Vários modelos podem ser utilizados para se calcular os tamanhos de poros de um material. Porém o nitrogênio é comumente utilizado como adsorbato a uma temperatura de 77 k (FASOLO, 2006).

Os materiais mesoporosos MCM-41 apresentam isotermas de adsorção do tipo IV quando se utiliza o nitrogênio como adsorbato, em que ocorre adsorção em monocamadas em baixas pressões seguidas de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de  $P/P_0$  na faixa de 0,25-0,50 (Fasolo, 2006; Silva, 2010). É típico da estrutura MCM-41 que nesse intervalo de pressão relativa ocorra uma adsorção máxima de nitrogênio devido a condensação capilar dos

mesoporos ficando estes rapidamente preenchidos (Schwanke *et al.*, 2010). A Figura 5 mostra as isotérmicas de adsorção-dessorção típicas do MCM-41.

Figura 5 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da MCM-41



Fonte: FAZOLO (2006).

## 2.2. Metais de transição

### 2.2.1. Níquel

Membro da primeira série dos metais de transição, o níquel não é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, geralmente é encontrado misturado com sulfetos de ferro ou cobre. Segundo a literatura, os estados de oxidação em que pode ser encontrado variam de -1 até +4, sendo que o estado mais comum é o +2, com raio iônico de 0,69 Å. Nesse estado de oxidação o metal possui configuração eletrônica igual a  $d^8$ , possuindo assim como os metais anteriores orbitais d semi preenchidos e devido às transições  $d \rightarrow d$ , seus compostos apresentam coloração verde. As geometrias mais predominantes encontradas para os compostos de  $Ni^{2+}$  são a octaédrica e a quadrado planar (LEE, 1999).

Algumas aplicações catalíticas para o níquel estão na polimerização do estireno, na produção de hidrogênio a partir da glicerina oriunda da produção do biodiesel

utilizando níquel suportado em matrizes de óxidos e na utilização do estearato de níquel como catalisador em reações de transesterificação (ADHIKARI *et al.*, 2008 apud LISBOA, 2010).

### 2.3. Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo. O acúmulo de energia solar sobre matérias orgânicas do tempo Pré-histórico, soterradas em grandes profundidades, forma o gás natural, devido à acomodação da crosta terrestre. Ele é composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades o propano e o butano (FRANCO, 2009).

Segundo Costa (2012), entre 80 e 90% da composição do gás natural é constituída de metano (CH<sub>4</sub>), de 5 a 10% de etano e outros gases em menores proporções (propano, butano, pentano, hexano, gás carbônico, nitrogênio e gases raros). No entanto, o percentual de cada componente do gás natural pode variar de acordo com a região onde é extraído (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição típica de gás natural no Brasil

Composição (% vol.)	Ceará/ Rio Grande do Norte	Sergipe/ Alagoas	Bahia	Espírito Santo	Rio de Janeiro	São Paulo	Amazonas
C1	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
C2	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
C3	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
C4	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
C5	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C6	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
N <sub>2</sub>	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO <sub>2</sub>	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	----

Fonte: COSTA (2012)

No processo de exploração do petróleo, parte do gás natural é reinjetado nos poços de maneira a aumentar a parcela efetivamente recuperável das reservas. No entanto, grande parte do gás ainda é desperdiçada quando queimado em *flares*. O gás natural pode ser também utilizado para a geração de eletricidade nas usinas termoelétricas, ou pode ainda haver a liquefação do mesmo a gás natural liquefeito. Existe ainda a possibilidade de se converter o gás natural diretamente em combustíveis líquidos (VASCONCELOS, 2006).

A maior parte do gás natural produzido mundialmente é decorrente da exploração do petróleo. Porém, atualmente foi comprovado a existência de muitas reservas de gás natural isoladas do petróleo, principalmente no Brasil. No entanto, existe um grande problema na exploração dessas reservas, devido a maioria delas se localizarem em áreas remotas, o que dificulta o transporte deste gás até os mercados consumidores, pois transportá-lo de longa distância por gasodutos nem sempre é economicamente viável. Nesse sentido, a conversão catalítica do gás natural em combustíveis líquidos surge como uma alternativa de aproveitamento do gás natural nas áreas remotas, visto que o transporte de combustíveis líquidos é mais fácil e mais viável do ponto de vista econômico (SILVA, 2004).

Através da conversão catalítica do gás natural é possível obter produtos químicos de maior valor econômico como gasolina, diesel, hidrogênio e metanol. A conversão catalítica do gás natural desempenha um importante papel industrial, pois de acordo com Machado et al. (2006), aproximadamente metade do metanol e do hidrogênio produzido atualmente é proveniente desse processo.

O gás natural pode ser convertido em outros produtos de maior valor agregado através da conversão direta ou indireta. Na conversão direta do gás natural os principais produtos obtidos são: Metanol, etileno, acetileno, halogenados e os aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno). No entanto, a opção mais estudada é a conversão indireta do gás natural, onde inicialmente, o gás natural é convertido a gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), para só então ser transformado em produtos de maior valor agregado (VASCONCELOS, 2006).

No aspecto econômico além de ser mais barato que outros combustíveis, o gás natural pode promover economia na manutenção dos equipamentos, pois é um combustível seco e por isso não dilui o óleo lubrificante no motor, e sua queima não produz depósitos de carbono nas partes internas, o que aumenta a vida útil do motor e o intervalo de troca de óleo. É o mais seguro de todos os combustíveis, por ser menos

denso que o ar, em caso de vazamento, se dissipa na atmosfera, reduzindo o risco de explosões e incêndios (BARROS, 2009).

No aspecto ambiental, o gás natural é considerado uma fonte limpa de energia, uma vez que seus principais contaminantes (compostos nitrogenados e sulfurados) podem ser removidos através de processos mais baratos e eficientes que os de outros combustíveis fósseis, como o petróleo e carvão mineral.

#### 2.4. Gás de Síntese

O gás de síntese é uma mistura constituída de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) que pode ser convertida em hidrocarbonetos líquidos como gasolina e diesel, através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Segundo Costa (2012) o gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>) é um combustível alternativo para tecnologias de produção de energia, sendo bastante utilizado para a produção de diversos compostos orgânicos (alcoóis, parafinas e olefinas).

O gás de síntese é a principal fonte de geração de hidrogênio, um gás que apresenta um importante papel para as refinarias de petróleo, devido o resultado do crescente hidrocraqueamento de frações de diesel e da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas. O hidrogênio é uma fonte de energia não poluente que contribui de forma significativa para a qualidade de vida da população, desempenhando, assim uma relevante função social (GONÇALVES *et al.*, 2005).

#### 2.5. Processos de Geração de Gás de Síntese

O gás de síntese pode ser gerado a partir de várias tecnologias, cada uma capaz de fornecer diferentes razões H<sub>2</sub>/CO. A produção de gás de síntese pode ser adequada de acordo com a síntese pretendida, como por exemplo, síntese de metanol e amônia, obtenção de combustíveis líquidos, hidrogênio para células a combustível, entre outras (VASCONCELOS, 2006).

A obtenção do gás de síntese a partir do metano pode ser realizada através de várias rotas catalíticas. Contudo, a reforma com vapor de água, a reforma a seco e a oxidação parcial com O<sub>2</sub> são os processos de obtenção de gás de síntese que mais têm despertado interesses industriais. Os referidos processos são descritas a seguir,

merecendo destaque a reforma a seco do metano, que é um dos focos principais desta monografia.

### 2.5.1. Reforma a Seco do Metano

A reação de reforma a seco do metano com  $\text{CO}_2$  tem sido motivo nos últimos anos de grande intensidade por parte dos pesquisadores devido a sua contribuição ambiental no que diz respeito ao consumo de gases responsáveis parcialmente pelo aquecimento global do planeta. Além disso, produz uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a 1, bastante desejada para processos subsequentes do tipo Fischer-Tropsch (FRANCO, 2009).

A reforma a seco do metano consiste na reação do dióxido de carbono com o gás metano, que produz o gás de síntese, uma mistura constituída de hidrogênio e monóxido de carbono (Equação 1).



Metais não nobres como ferro, cobalto, níquel e metais nobres como ródio, rutênio, paládio, irídio e platina sobre vários suportes são normalmente usados na reação de reforma do metano com  $\text{CO}_2$  (GÉLIN & PRIMTE, 2002).

Dependendo de uma faixa ampla de condições de operação, reações paralelas podem ocorrer juntamente com a reação de reforma a vapor (Equação 2). Dessa forma, a formação de carbono pode ocorrer devido a reação de craqueamento do metano (Equação 2) e pela reação de Boudouard (Equação 3).



Outras reações como a representada pela Equação 4 denominada reação reversa do deslocamento gás-água (reversa da *shift*) e a representa pela Equação 5 podem também ocorrer de forma a influenciar no produto final.



Muitos estudos têm sido realizados a fim de esclarecer os mecanismos envolvendo a reação de reforma do metano  $\text{CO}_2$ . Um mecanismo sugerido por Keulen e colaboradores. Para o catalisador  $\text{Pt/ZrO}_2$  é a decomposição do metano em Pt produzindo carbono e hidrogênio adsorvidos. Esse hidrogênio adsorvido pode dissolver em  $\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{CO}_2$  pode dissociar no catalisador produzindo espécies de oxigênio e monóxido de carbono (FRANCO, 2009).

A maior dificuldade das reações para a produção de gás de síntese é obter catalisadores que sejam seletivos para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  ao mesmo tempo que sejam resistentes à deposição de carbono. Os catalisadores utilizados industrialmente são a base de Ni suportados em diferentes matrizes de óxidos. Embora estes catalisadores sejam bastante ativos, existe ainda hoje um grande esforço no sentido da estabilização destes catalisadores em busca de se obter uma maior resistência à deposição de carbono (GALLUCCI *et al.*, 2008).

O uso de metais nobres como Pt, Pd, Rh e Ru tem sido extremamente investigado por apresentar alta atividade e seletividade para  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Conforme seja a interação entre o metal e o suporte, determinado metal pode desempenhar um importante papel na atividade catalítica e na resistência à deposição de carbono (GÉLIN & PRIMTE, 2002).

### 2.5.2. Reforma a Vapor do Metano (RVM)

A reação de reforma a vapor do metano é o processo industrial mais e economicamente viável para a produção de hidrogênio. Esta reação é também o principal processo de produção de gás de síntese e consiste na reação de vapor de água e metano. A razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  produzida na reforma a vapor é igual a 3, sendo mais adequada a produção de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2007).





A reação (6) é chamada reação de reforma com vapor, que ocorre a temperaturas altas, envolvendo a quebra de metano diretamente a gás de síntese, que consiste em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono a uma razão molar de 3:1, sem a formação de produtos intermediários.

As reações (7) e (8) estão presentes no processo industrial para a produção de hidrogênio. A reação (7) é a reação de deslocamento da água (reação de *shift*), favorecida a baixas temperaturas e pouco afetada por variações de pressão. A reação (8) é a reação de metanação, que é reversível nas temperaturas do processo de reforma e visa eliminar o CO residual.

Na ausência de catalisador, como a reação da reforma a vapor é altamente endotérmica, de ser operada a altas temperaturas (maior do que 1073 K) e uma grande quantidade de energia é consumida para que esta reação ocorra (FRANCO, 2009).

Catalisadores de Ni são os mais utilizados para esta reação principalmente Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De grande abundância alta conversão na reação e baixo custo, o principal problema desse metal é a suscetibilidade a formação do coque (CHEN *et al.*, 2007).

### 2.5.3. Oxidação Parcial do Metano

Como alternativa para se produzir hidrogênio ou mesmo de gás de síntese diminuindo os custos energéticos via reforma, tem-se voltado a atenção para o estudo da oxidação parcial do metano (Corbo & Migliardini, 2007). O metano é oxidado a CO e H<sub>2</sub> de acordo com a Equação 9.



Na literatura é sugerido que o mecanismo da reação de oxidação parcial do metano envolve dois passos. No primeiro passo ocorre a reação de combustão total do metano produzido CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Equação 10) enquanto que no segundo passo, CH<sub>4</sub> não reagido produz gás de síntese através das reformas com CO<sub>2</sub> (Equação 11) e H<sub>2</sub>O (Equação 12).



Uma vez que a reação de reforma a reação reforma a vapor do metano é fortemente influenciada pela reação do deslocamento gás-água (shift), esta reação também pode ocorrer:



Entretanto, um mecanismo de oxidação parcial direta (mecanismo de um passo) também é sugerido, quando se trabalha em determinadas condições como, por exemplo, em altas temperaturas de reação e maiores velocidades espaciais.

## CAPÍTULO III

UFGG / BIBLIOTECA

### III. Materiais e Método

#### 3.1. Síntese da Peneira Molecular MCM-41

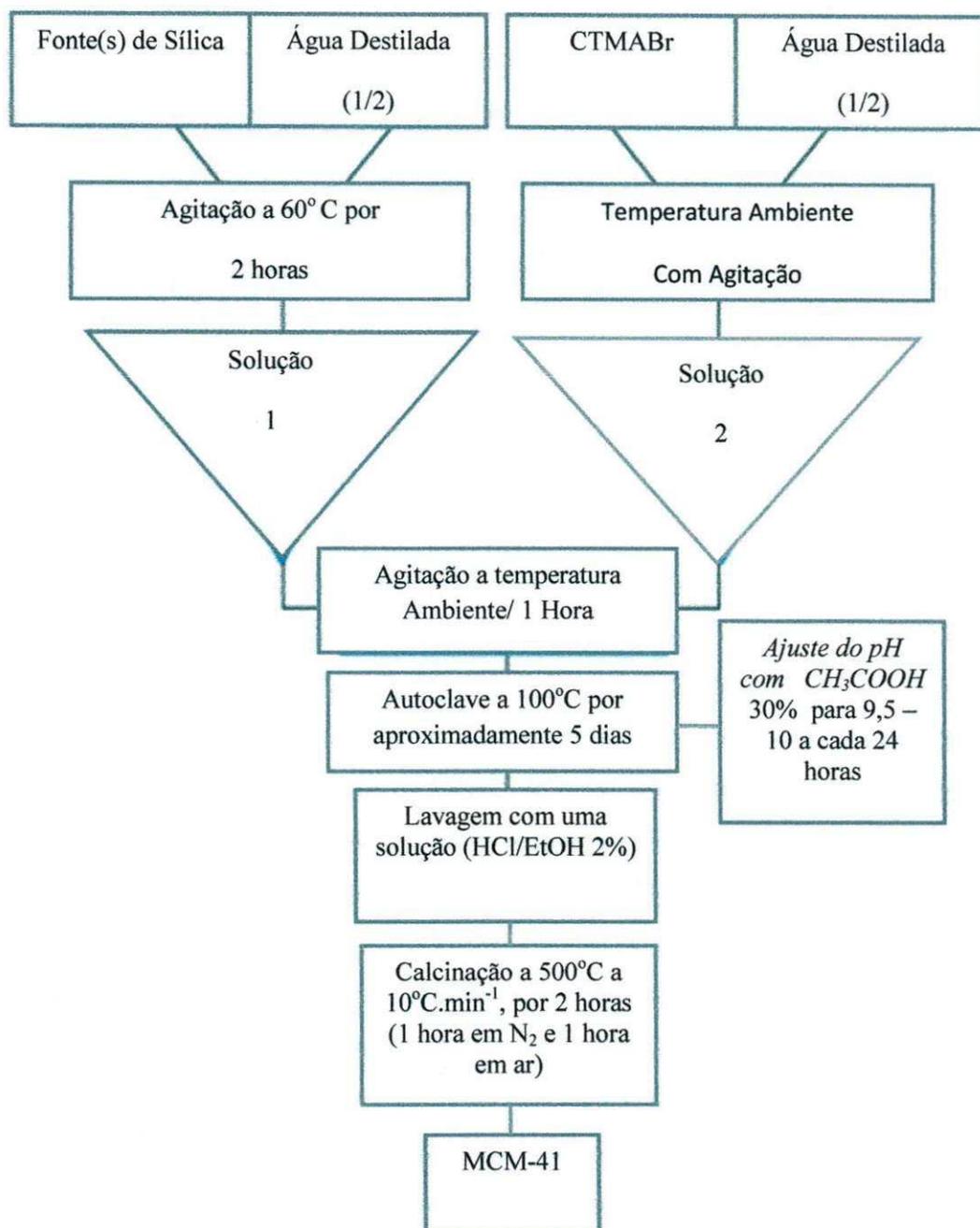
O material MCM-41 foi sintetizado pelo o método hidrotérmico, usando como fonte de sílica o silicato de sódio e a sílica gel, o direcionador estrutural foi o CTMABr, e água deionizada como solvente. Para obtenção do gel foi seguida a relação molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO<sub>2</sub>: 1,00Na<sub>2</sub>O: 200,00 H<sub>2</sub>O.

Para a obtenção do gel, foi usada metade da água requerida, adicionado sílica gel e o silicato de sódio (fonte de sílica e sódio), em seguida a solução (mistura de sílica) foi submetida à agitação constante e aquecimento com temperatura entre 55 e 65 °C por duas horas.

Em seguida foi preparada outra solução contendo o direcionador estrutural (CTMABr) a metade de água restante, a qual foi adicionada a mistura de sílica e colocada sob agitação constante e temperatura ambiente por 1 hora. Então o gel formado foi transferido para um recipiente de teflon que foi posto em uma autoclave de aço inoxidável permanecendo em uma estufa a 100°C por 120 horas, sendo que a cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10,0 com uma solução 30% de ácido acético.

Após 96 horas com o pH já estável a autoclave foi retirada da estufa e resfriada a temperatura ambiente. O material foi filtrado, sendo lavado com água destilada e uma solução de 2% de ácido clorídrico em etanol para remoção do surfactante. Após a filtração o sólido obtido foi colocado na estufa a 100 °C durante 12 horas e posteriormente calcinado. A Figura 6 representa o procedimento experimental da síntese do MCM-41.

Figura 6 - Fluxograma das etapas de síntese dos materiais MCM-41.



Fonte: SOUZA (2005)

### 3.2. Materiais Precursores na Síntese da Peneira Molecular MCM-41

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese do MCM-41

Reagente	Marca	Pureza
Sílica Gel	Merck	95% SiO <sub>2</sub> e 5% H <sub>2</sub> O
Silicato de Sódio	Riedel de Häen	63% SiO <sub>2</sub> e 18% Na <sub>2</sub> O
Brometo de Cetiltrimelamônio	Vetec	98%
Ácido Clorídrico	Merck	37%
Etanol	Quimex	95%
Ácido Acético	Vetec	99,7%
Água destilada	-	-

Fonte: Dados da Pesquisa

Equipamentos utilizados na síntese do MCM-41:

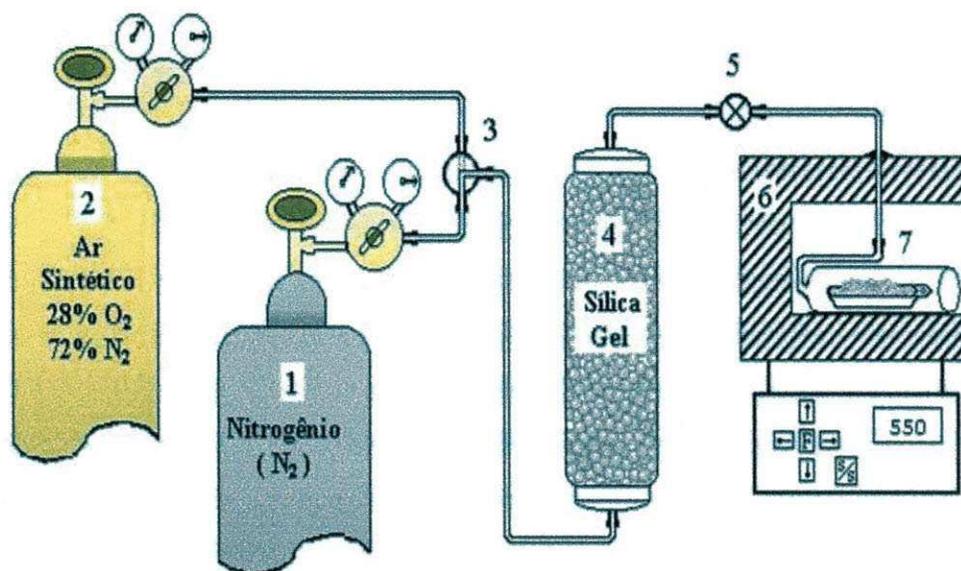
- Agitador magnético
- Agitador com aquecimento
- Autoclave de aço inox
- Balança analítica
- Bastão de vidro
- Becker de polietileno
- Espátula
- Vidro de relógio.

#### 3.2.1. Calcinação da Peneira Molecular MCM-41

O direcionador estrutural (CTMABr) contido nos poros do material foi retirado por calcinação. A calcinação dos suportes ocorreu em um sistema como representado na Figura 5. A calcinação ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa o sistema foi submetido em uma rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, partindo da temperatura ambiente até 500°C, o aquecimento ocorreu em atmosfera inerte de nitrogênio com uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. Após ter atingido a temperatura de 500°C, o sistema permaneceu por 1 hora com a mesma vazão de nitrogênio.

Na segunda etapa o fluxo nitrogênio foi trocado por ar sintético com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , permanecendo por 1 hora na temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , todo o processo até o resfriamento ocorreu sobre fluxo de gás sintético (Figura 7).

Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de  $\text{N}_2$  e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra.



Fonte: ARAUJO (2011)

### 3.3. Impregnação da Fase Ativa

A fase ativa, níquel na sua forma  $\text{Ni}^{3+}$  foi depositada sobre o suporte mesoporoso MCM-41 através da técnica de impregnação com excesso de solvente utilizando-se etanol absoluto:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (99,5%, Merck) como solvente e o cloreto de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como fonte de níquel. Antes das impregnações o suporte foi submetido a uma corrida de TG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  de 30 a  $900^\circ\text{C}$ , com o objetivo de determinar os teores de umidade relativa de cada suporte, a partir das perdas de massa na faixa de 30 a  $130^\circ\text{C}$  e utilizar esse dado para corrigir as massas em base seca dos suportes (Ms) de modo a minimizar os erros de pesagem durante a etapa da deposição do sal precursor de níquel.

O procedimento de impregnação dos metais consistiu em pesar a massa do suporte levando em consideração a umidade relativa (MH). Pesou-se as quantidades necessárias de nitrato de níquel para se obter um percentual em massa de níquel de 5, 10 e 15%, em cadinho de porcelana e solubilizou em 10 mL de etanol absoluto com ajuda de bastão de vidro. Após a solubilização do sal, o suporte foi lentamente adicionado, agitando com o bastão de vidro. O cadinho com a suspensão foi transferido para a manta de aquecimento a 70°C, homogeneizando periodicamente, para evaporar o excesso de solvente. Após a evaporação do excesso de etanol, o cadinho foi transferido para a estufa e seco a 100 °C por 6 horas. A Tabela 3 apresenta a nomenclatura das amostras sintetizadas em função da quantidade de fase ativa.

Tabela 3 – Nomenclatura das Amostras

% de fase ativa	Nomenclatura
5% de Ni	5Ni/MCM-41
10% de Ni	10Ni/MCM-41
15% de Ni	15Ni/MCM-41

Fonte: Dados da Pesquisa

### 3.4. Caracterização das Peneiras Mesoporosas

Objetivando comprovar se a formação do suporte MCM-41 ocorreu com sucesso o mesmo foi caracterizado através das técnicas de Difração de raios – X (DRX), Análises Termogravimétricas, Espectroscopia na região do infravermelho e Adsorção física de Nitrogênio (Método BET).

#### 3.4.1. Difração de raios – X (DRX)

Os materiais foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 1 a 10 graus com velocidade de goniômetro de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  com um passo de 0,02 graus.

O difratograma de raios X foi utilizado para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41. O parâmetro do

arranjo hexagonal mesoporoso  $a_0$  (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X, sendo calculado pelas equações (14) a (15).

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4h^2 + hk + 1^2}{3 a_0^2} + \frac{1^2}{c} \quad (14)$$

Para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3 a_0^2} \quad (15)$$

$$a_0 = \frac{2 d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

onde:

$d_{(hkl)}$  = distância interplanar relativa ao plano (100)

$a_0$  = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa MCM-41

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2 d_{(100)} \text{sen}\theta \quad (17)$$

Onde:

$\text{CuK}\alpha$  = comprimento de onda para o  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$  (Cullity, 1956)

### 3.4.2. Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalança da Mettler Toledo TGA/SDTA 851, a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , na faixa de temperatura ambiente até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ . Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de  $70 \text{ }\mu\text{L}$  e uma massa de amostra de aproximadamente  $15 \text{ mg}$ .

A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foram determinadas as quantidades de água e de direcionador orgânico presentes (CTMABr), bem como, as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas.

### 3.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando pastilhas de KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de  $8 \text{ ton cm}^{-2}$ , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET)

As medidas de área superficial específica e isoterma de adsorção foram obtidas por adsorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) sobre o material, pelo método BET. Para a realização desse ensaio foi utilizado um medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E Surface and Pore Analysis, equipado com um software para este fim. As amostras foram degasificadas por 3 horas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , para que todo material que pudesse estar fisissorvido no interior dos poros e na superfície do material fosse eliminado.

### 3.5. Redução à temperatura programada (RTP)

Redução à temperatura programada foi primeiramente descrita por Robertson *et al* (1975), como um método pelo qual uma mistura de gás redutor, como hidrogênio diluído em argônio (ou outro gás inerte) flui sobre uma amostra sólida ( neste caso um óxido). Em seguida, a temperatura da amostra é aumentada, a uma taxa de aquecimento constante, e, quando se inicia a redução, o hidrogênio é consumido da mistura. A mudança na condutividade térmica da mistura é detectada pelo detector de condutividade térmica (DCT) e registrada como um sinal elétrico. Quando a redução

cessa, o hidrogênio não é mais consumido e a relação da mistura de componentes retorna para a proporção estabelecida no início do experimento, ou seja, este restabelece a condutividade térmica original da mistura e o sinal do DCT retorna à linha base. Podem ser detectados vários picos de redução sobre a rampa de aquecimento porque provavelmente a redução pode ser iniciada em vários níveis de energia térmica. Cada pico, então, corresponde a diferentes óxidos. A amplitude de cada pico é proporcional à taxa de reação e a área do pico corresponde ao volume de hidrogênio consumido.

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução do Ni e do suporte além de revelar as possíveis interações existentes entre o metal e o suporte.

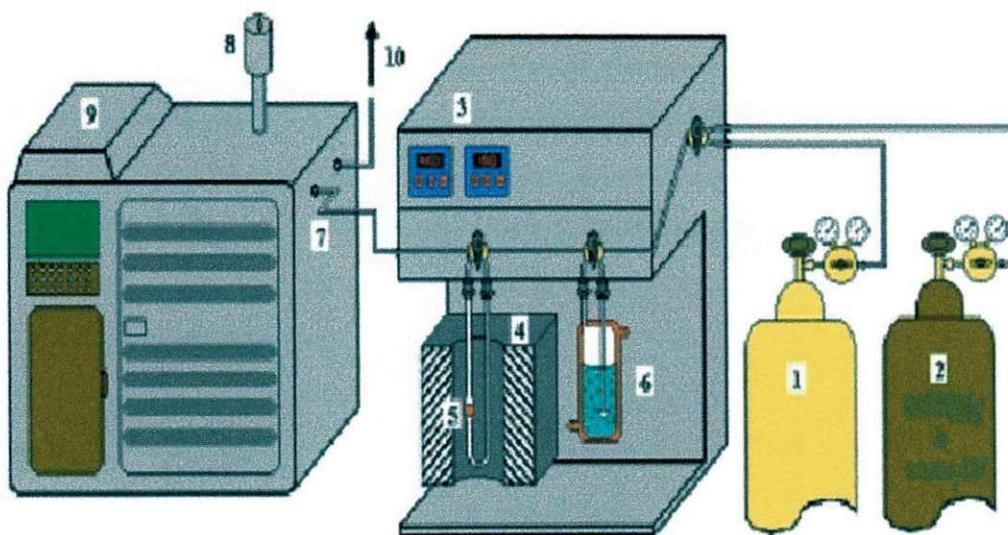
As análises de redução a temperatura programada (RTP) foram realizadas em um equipamento de RTP da Micromeritics, modelo Auto Chem II 2920, os ensaios foram realizados em um reator de quartzo na forma de "U" com diâmetro interno de 0,97 mm. A atmosfera redutora do reator consistiu de uma mistura de 10% H<sub>2</sub>-Argônio, com fluxo total de 50 mL.min<sup>-1</sup>. A taxa de aquecimento desde 50 a 1000°C foi de 10°C.min<sup>-1</sup>. Um detector de condutividade térmica foi utilizado para analisar o gás após trapeamento da água, permitindo assim quantificar o consumo de hidrogênio.

### 3.6. Teste Catalítico (Reforma a Seco do Metano)

As reações de reforma a seco do metano foram realizadas em um aparato experimental formado por um micro-reator, do tipo em U de borossilicato de 0,64 cm de diâmetro externo e é provido de bulbo (1,91cm de diâmetro) onde, por colocação de lã de vidro, o sólido é suportado. O bulbo possui um acoplamento para um termopar através do qual a temperatura do sistema é monitorada. O micro-reator é conectado à unidade por flanges de aço inox 316. O sistema é operado em fluxo contínuo de nitrogênio e argônio à temperatura ambiente e pressão de 1atm. Em cada corrida, utilizou-se 100mg de catalisador o qual será ativado à 400°C e posterior um aumento gradual da temperatura a 750°C. O fluxo foi ajustado para obter uma razão de fluxo molar de reagente por massa de catalisador (F/W) igual a 0,9 mol h<sup>-1</sup>m<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. O sistema de análise cromatográfica possui um detector TCD (Detector de Condutividade Térmica). A separação e identificação dos produtos da reação foram realizadas em uma coluna do tipo VF5 MS, com diâmetro de 0,25mm, comprimento de 30m e espessura de 0,25µm.

O sistema automático de injeção das amostras gasosas foi pré-programado para realizar análises (corridas) dos produtos da reação em intervalos de 15 minutos (Figura 8).

Figura 8 - Aparato experimental para a realização de testes de reforma a seco do metano. Onde: 1 e 2 – Cilindros de gases (argônio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão.



Fonte: BARROS (2005)

## CAPÍTULO IV

UFCC / BIBLIOTECA

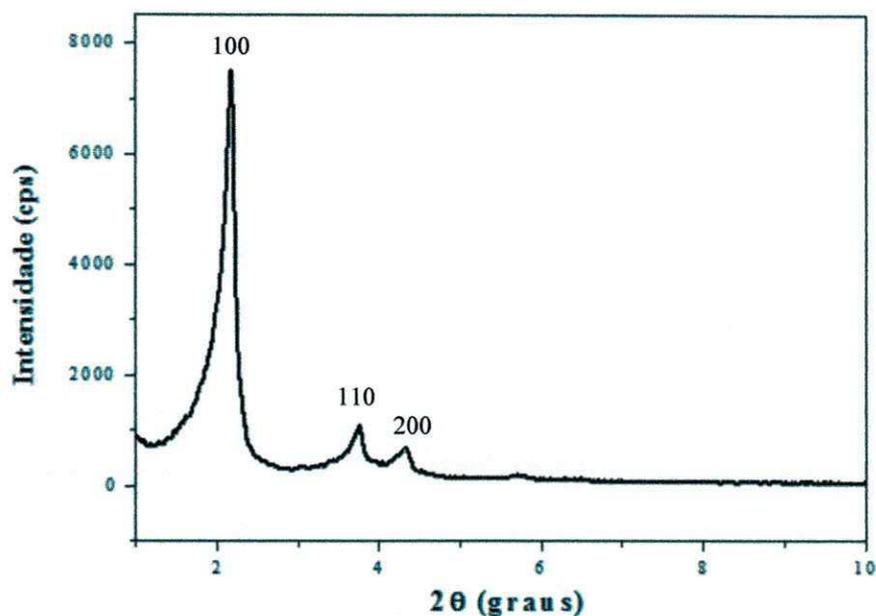
## IV. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização do suporte mesoposo MCM-41 antes e depois da impregnação de fase ativa níquel, bem como os testes catalíticos para a reação de reforma a seco do metano. Antes da impregnação da fase ativa o suporte foi caracterizado por difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e adsorção física de Nitrogênio (Método BET). Depois da impregnação da fase ativa o suporte foi caracterizado pela técnica de redução à temperatura programada (RTP), a fim de comprovar a existência do metal Ni no suporte. Os testes catalíticos para a reação de reforma a seco do metano foram realizados por cromatografia gasosa e detector de condutividade térmica (TCD)

### 4.1. Difração de raios – X (DRX)

As propriedades estruturais das amostras MCM-41 foram caracterizadas por medidas de DRX. O resultado desta análise está apresentado na Figura 9. O padrão de DRX da amostra apresenta três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck et al. (1992).

Figura 9 - Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41 calcinada.



Fonte: Dados da Pesquisa

Um pico em  $2\theta = 2,19^\circ$ , correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41/CTMABr, nos fornece, de acordo com a regra de Bragg, a dimensão do parâmetro de rede hexagonal ( $a_0$ ) para o MCM-41 de 4,65nm (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros relativos à difração de raios - X da amostra de MCM-41

Amostra	$2\theta$	hkl	d (nm)	$a_0$ (nm)
MCM-41	2,19	(100)	4,03	4,65

Fonte: Dados da pesquisa

#### 4.2. Análise termogravimétrica

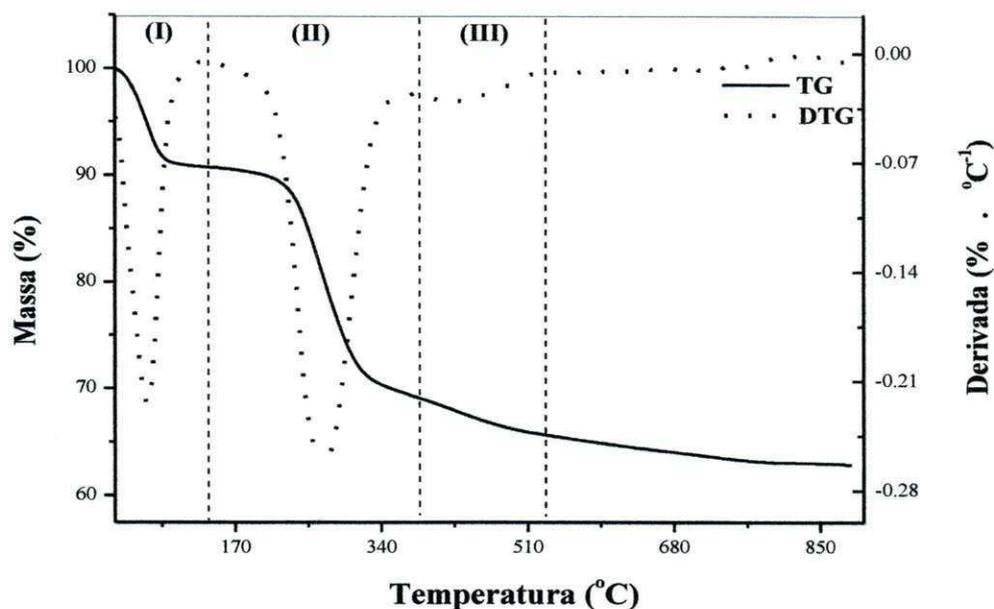
A análise termogravimétrica da amostra sintetizada na forma não calcinada, obtida em atmosfera de nitrogênio, está apresentada na Figura 10.

De acordo com dados da literatura (Kruk, 2000) a análise termogravimétrica do material mesoporoso do tipo MCM-41 apresenta três perdas de massa principais, são feitas as seguintes atribuições para estes eventos:

- (I) Dessorção de água fisicamente adsorvida;

- (II) Decomposição do surfactante;
- (III) Condensação de grupos silanóis.

Figura 10 - Curvas termogravimétricas TG/DTG da amostra de MCM-41.



Fonte: Dados da Pesquisa

A amostra sintetizada apresentou as três perdas de massa características do material mesoporoso tipo MCM-41. A Tabela 5 apresenta as faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.

Tabela 5 - Quantificação das etapas de perda de massa do MCM-41.

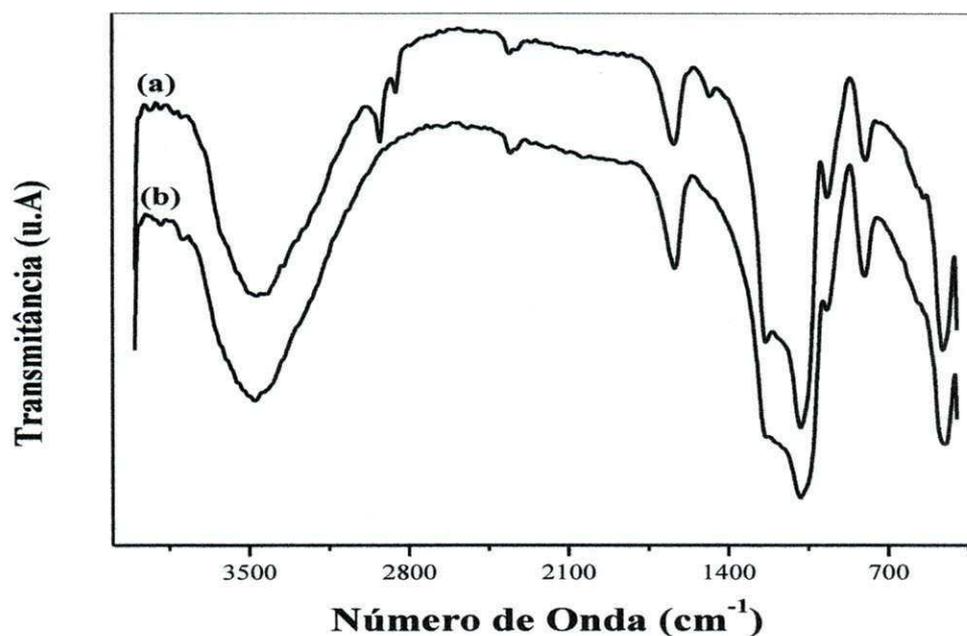
Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
MCM-41	35-138	138-382	382-555	9,67	24,57	4,50

Fonte: Dados da Pesquisa

### 4.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Espectros de infravermelho têm sido muito aplicados para caracterização de zeólitas. Nos espectros FTIR do material MCM-41 as bandas das vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos Si – O presentes na estrutura, atribuídos para zeólitas por Sohn *et al.* aparecem nas regiões 1243-1091 e 806  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. O espectro de absorção na região do infravermelho do material mesoporoso MCM-41/CTMABr está apresentado na Figura 11, correspondendo à região espectral entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 11 - Espectros de infravermelho da amostra MCM-41, onde (a) é a amostra não calcinada e (b) a amostra calcinada



Fonte: Dados da pesquisa

Os espectros da amostra MCM-41 antes da etapa de calcinação, apresentam uma banda de absorção em 2930 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a moléculas do surfactante (material orgânico). A ausência desta banda nos espectros do material calcinado evidencia a completa remoção do direcionador orgânico das estruturas originais. A Tabela 6 apresenta as atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho.

Tabela 6 - Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) do material mesoporoso MCM-41 não calcinado

Amostra	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
MCM-41	2930-2849	Moléculas do surfactante
	3490	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida
	1639	Vibração deformacional de moléculas adsorvidas
	1243-1091	Estiramento assimétrico Si – O – Si
	968	Vibração $\equiv$ Si – OH ou $\equiv$ Si – O <sup>-</sup>
	786	Estiramento simétrico Si – O

Fonte: Dados da pesquisa

#### 4.4. Adsorção física de Nitrogênio (Método BET)

A Figura 12 mostra as isotermas de adsorção/ dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K. Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, com baixa adsorção a pressões relativas  $< 0,1$ . A partir dos resultados desta análise foi possível determinar a área superficial específica pelo método de BET, o diâmetro médio dos poros através do método BJH e a espessura da parede de sílica de acordo com a Equação 18. Estes dados estão apresentados na Tabela 7.

$$wt = a_0 - d_p \quad (18)$$

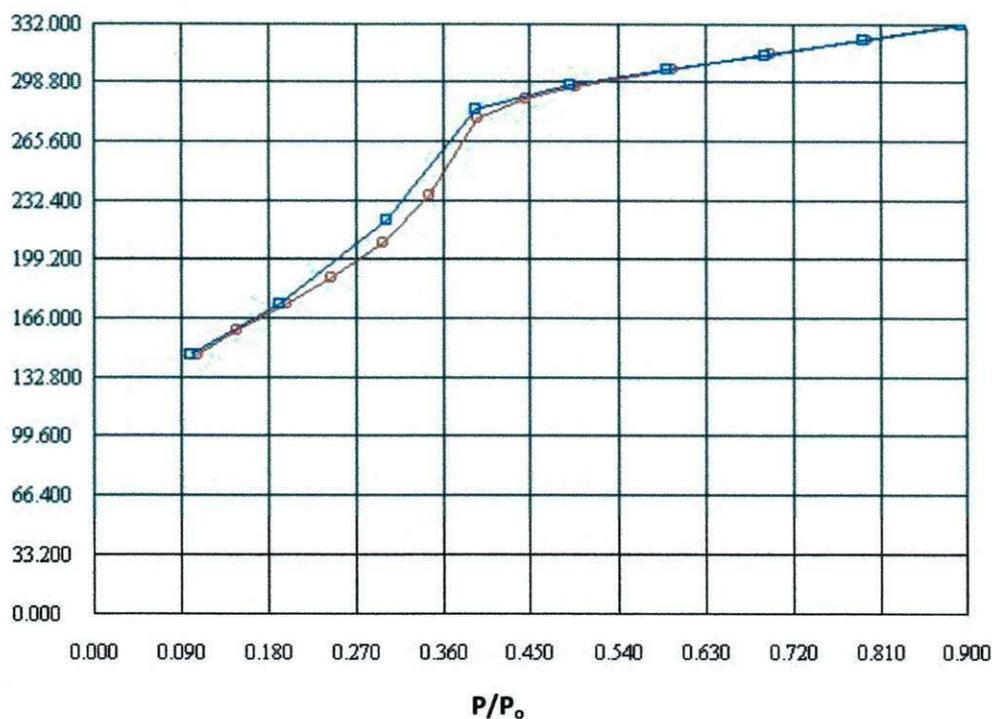
Onde:

$wt$  = Espessura da parede de sílica

$a_0$  = Parâmetro de rede

$d_p$  = Diâmetro de poro

Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra MCM-41 calcinada.



Fonte: Dados da Pesquisa

Tabela 7 - Propriedades estruturais da amostra de MCM-41

Amostra	Área superficial específica BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (nm)	Espessura da parede de sílica (nm)
MCM-41	668	3,07	1,58

Fonte: Dados da Pesquisa

#### 4.5. Redução à temperatura programada (RTP)

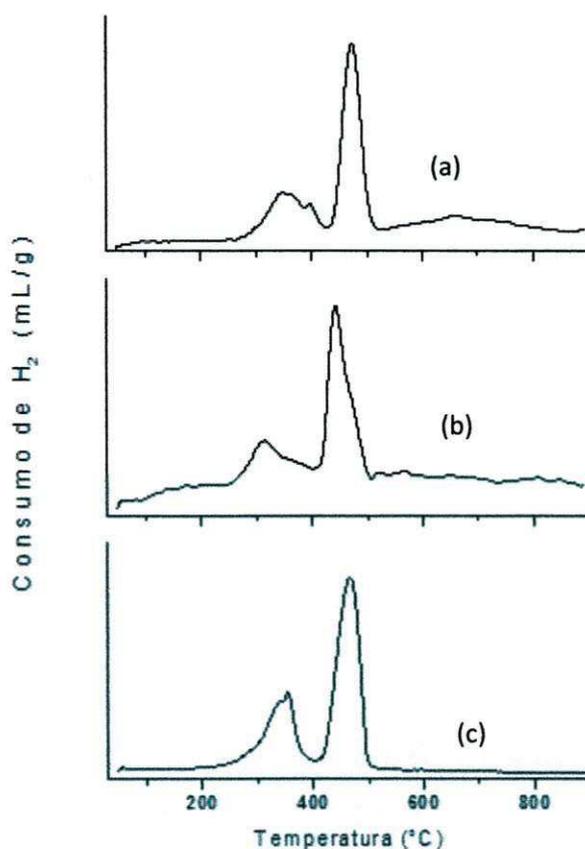
A Figura 13 mostra o perfil de redução por temperatura programada para as amostras 5Ni/MCM-41, 10Ni/MCM-41 e 15Ni/MCM-41. De acordo com a curva RTP podemos observar dois picos de redução um a aproximadamente 355 °C e outro a 467 °C. Liu *e col.* (2009) impregnaram níquel no MCM-41 e observou três picos redução em torno de 385, 479 e 709 °C. O primeiro pico corresponde à redução de partículas de NiO e outros dois são atribuídos à redução das espécies de Ni que interagem fortemente

com os suporte. Oyama *e col.* (2002) e Rodrigues *e col.* (2003) descobriram que NiO suportado reduziu primeiro para Ni perto de 400 °C.

A redução que ocorre a temperatura abaixo de 300 °C indica a presença de partículas de NiO e que a interação entre o metal e suporte é bastante fraca. A redução que ocorre próximo de 350 °C é provável que seja do Ni para Ni<sup>0</sup>.

Lensveld *e col.* (2001) concluíram que uma faixa de temperatura (aproximadamente 350 °C) coincidiu com a redução do NiO puro, indicando a presença de óxido de níquel. A segunda faixa de redução (aproximadamente 550 °C) está associada com a presença de partículas de óxido de níquel muito pequenas, estabilizadas pela estrutura da MCM-41.

Figura 13 - Perfil de redução por temperatura programada para as amostras: (a) 5Ni/MCM-41; (b) 10Ni/MCM-41 e (c) 15Ni/MCM-41



Fonte: Dados da Pesquisa

#### 4.6. Reação de Reforma a Seco do Metano

O cálculo da conversão do metano é realizado através do balanço material para o carbono, onde se despreza a quantidade retida na formação de coque. Sendo assim, todo carbono que entra no sistema na forma de metano deve sair como dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano não convertido. A Equação 19 de conversão fica da forma:

$$X_{\text{CH}_4} = (\text{CH}_4^0 - \text{CH}_4^s) / \text{CH}_4^0 \quad (19)$$

Onde:

$X_{\text{CH}_4}$  = Conversão do metano;

$\text{CH}_4^s$  = Quantidade de metano na saída do reator;

$\text{CH}_4^0$  = Quantidade de metano na entrada do reator;

Por balanço do carbono temos a Equação 20

$$\text{CH}_4^0 = \text{CH}_4^s + \text{CO}^s + \text{CO}_2^s \quad (20)$$

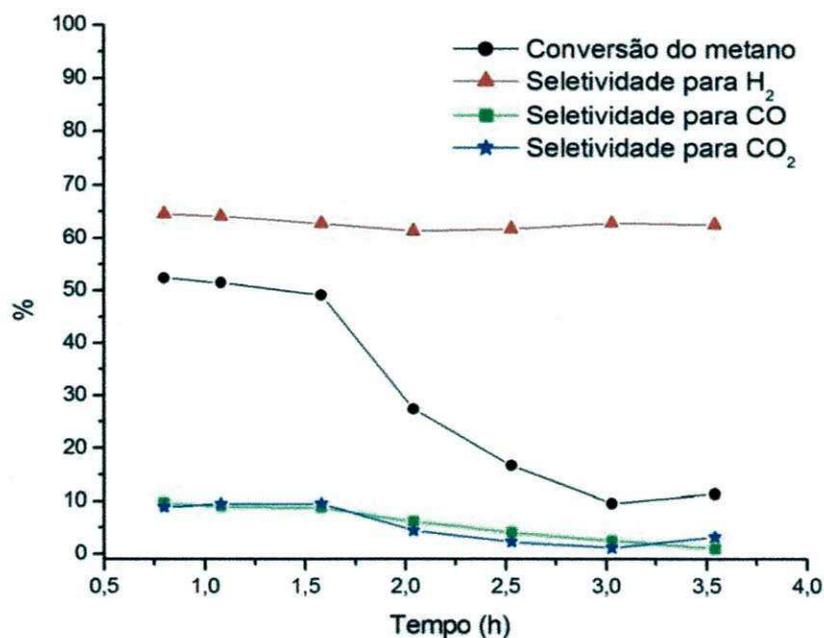
Onde:

$\text{CO}^s$  = Quantidade de monóxido de carbono na saída do reator;

$\text{CO}_2^s$  = Quantidade de dióxido de carbono na saída do reator.



Figura 14 - Conversão do metano e seletividade para o H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> usando o catalisador 10Ni/MCM-41.



Fonte: Dados da Pesquisa

Na Figura 14 observa-se um decréscimo bastante acentuado com o tempo de reação nos valores de conversão do CH<sub>4</sub> e um vagaroso decréscimo em relação a seletividade para o CO e CO<sub>2</sub>, isto ocorre devido a desativação, como consequência provavelmente, da deposição de carbono. A conversão máxima de CH<sub>4</sub> atingiu 53 %. A seletividade para H<sub>2</sub> foi alta em torno de 64%, atingindo razões H<sub>2</sub>.

# CAPÍTULO V

UFMG / BIBLIOTECA

## V. Conclusões

• Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através dos testes catalíticos da reforma a seco do metano realizados nos catalisadores MCM-41 contendo diferentes quantidades de Ni permitiram-nos obter as seguintes conclusões:

• Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 foram sintetizados com sucesso através do método hidrotérmico, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio como direcionadores estrutural, a 100°C por 120 horas, com ajuste de pH para a faixa de 9,5-10 a cada 24 horas;

• Os padrões de DRX da amostra apresentaram três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa;

• Através do espectro de FTIR é possível verificar que o processo de calcinação remove todo o material orgânico contido nos poros dos materiais, uma vez que os espectros das amostras calcinadas não apresentam a banda na região relacionada ao material orgânico;

• As análises termogravimétricas dos materiais apresentam as perdas de massa características, sendo a primeira relacionada à saída de água fisicamente adsorvida na superfície, a segunda à decomposição do surfactante e a terceira relacionada à condensação dos grupos silanóis, sendo esta, importante para se concluir onde as ligações Si – OH estão sendo mais significativas;

• A deposição da fase ativa, íons níquel, no suporte pelo método da impregnação úmida foi satisfatória na obtenção de diferentes materiais;

Nos testes de conversão do metano via reforma a seco do metano, a peneira molecular 10Ni/MCM-41 apresentou resultados bastante satisfatório. A conversão máxima de CH<sub>4</sub> atingiu 53 % e a seletividade para H<sub>2</sub> foi alta em torno de 64%, atingindo razões H<sub>2</sub>. Conclui-se, então, que através da reação de reforma a seco do metano foi possível obter gás de síntese apropriado para a produção de combustíveis líquidos.

# CAPÍTULO VI

UFCG / BIBLIOTECA

## VI. Referências

ADHIKARI, S.; SANDUN, D. F.; HARYANTO, A. Hydrogen Production from Glycerin by Steam Reforming over Nickel Catalysts. **Renewable Energy**, 33, p. 1097–1100, 2008.

ALVES, J. A. B. L. R. **Síntese e Caracterização da Peneira Molecular MCM-41 contendo Terras Raras na Dessulfurização, utilizando Tiofeno como Molécula Sonda**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010.

ARAÚJO, L. L. S. **Utilização de Microemulsões na Impregnação de Metais Pesados em Superfícies Mesoporosas MCM-41 para o Desenvolvimento de Catalisadores**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, 2011.

BARROS, B. S. **Reforma a Seco e a Vapor do Metano Sobre os Precursores Catalíticos  $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Preparados por Autocombustão Assistida por Microondas**. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

BECK, J. S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS J.B. and SCHLENKER, J.L. **J. Am. Chem. Soc.** 114. P. 10834, 1992.

BIZ, S., OCELLI, M, L. **Catal. Rev. Eng.** 40 (3), 1998. 329, 399

CHEN, X.Y.; HUANG, L.M.; DING, G.Z.; Li, Q. Z., **Catal. Lett.** 44 (1997) 123

CHEN, Z., GRACE, J. R., LIM, J. C., LI, A. Experimental Studies of Pure Hydrogen Production in a Commercialized Fluidized-Bed Membrane Reactor with SMR and ATR Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2007, 02. 036.

CORBO, P., MIGLIARDINI, F. Hydrogen Production by Catalytic Partial Oxidation of Methane and Propane on Ni and Pt Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2007, v. p. 55-66.

COSTA, M. J. F. **Síntese e Caracterização de Materiais Nanoporosos para a Pirólise Catalítica de Óleo Pesados**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

COSTA, T. R. **Carreadores de Oxigênio a Base de Níquel Suportado em MCM-41 e La-MCM41 para Aplicação em *Chemical-Looping Reforming* (CLR)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por Várias Técnicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals. **Journal American Chemical Society** v.119, p.3596-3610, 1997.

FRANCO, T. V. **Análise Termodinâmica das Reações de Reforma do Metano e do GPL para a Produção de Hidrogênio**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2009.

GALLUCCI, F., TOSTI, S., BASILE, A. Pd-Ag Tubular Membrane Reactors for Methane dry Reforming: A Reactive Method for CO<sub>2</sub> Consumption and H<sub>2</sub> Production. **Journal Membrane Science**, 2008, v. 317, p. 96-105.

GÉLIN, P., PRIMTE, M. Complete Oxidation of Methane at Low Temperature Over Noble Metal Based Catalysts: A Review, **Applied Catalysis B: Environmental**, 1023, 1-37, 2002

GONÇALVES, G; MARTINELLI, F. Q; COSTA, C. M. M; JORGE L. M. M; Santos, A. A. Catalisadores Sol-gel de Ni-SiO<sub>2</sub> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aplicados na Reforma de Metano com CO<sub>2</sub>. **Revista Maringá**, Maringá, v. 27, p. 17-22, 2005.

KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. **Nature**. 359, 1992. p. 710 - 712.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução 5ª edição inglesa, São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LENSVELD, D. J., MESU, G.; DILLN, A. J. V.; DE JONG, K. P.: Synthesis and Characterization of MCM-41 Supported Nickel Oxide Catalysts; **Microporous and Mesoporous Materials**. 44-45 (2001) p. 401-407.

LISBOA, F. S. **Lauratos de Metais como Catalisadores para a Esterificação (M)Étilica do Ácido Láurico: Perspectivas de Aplicação na Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

LIU, D.; QUEK, X.-Y.; W, H. H. A.; ZENG, G.; LI, Y.; YANG, Y.: Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel-grafted SMA-15 and MCM-41 Catalysts. **Catalysis Today** 148 (2009), 243-250.

MACHADO, T. E; LANSARIN, M. A; PEREZ-LOPEZ, O.W. Obtenção de Hidrogênio por Descarbonização de Metano Catalisador CuNiAl. Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V-Oktber Fórum - PPGEQ, **Anais**, Porto Alegre, outubro/2006.

MONTEIRO, A. P. M. **Influencia do Método de Preparação nas Propriedades do Óxido de Ferro Suportado**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2005.

MOTHE, C. G., AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. editora, 2002

OYAMA, S. T.; WANG, X., LEE, Y-K.; REQUEJO, F. G.; J. **Catal**.210 (2002) 207.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica do Aluminossilicato Mesoestruturado Al-MCM-41 na Transesterificação de Óleos Vegetais**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2010

RODRIGUES, G. **Estudo Comparativo da Pirólise Convencional e Catalítica de ó Óleo de Soja Refinada com Catalisadores Tipo HAlMCM-41**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFS, São Cristóvão, SE, 2010.

RODRIGUEZ, J. A.; KIM, J-Y.; HANSON, J. C.; SAWHILL, S. J., BUSSELL, M. E.: J. **Phys. Chem. B** 107 (2003) 6276.

RYOO, R.; KIM, J. M.; KO, C. H., **Stud.Surf. Sci. Catal.**, 117 (1998) 151158.

SAYARI, A., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 102 (1996) 1.

SCHWANKE, A. J; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; BERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-mcm-41 e Al-mcm-41. **Perspectiva, Erechim**, v.34, n.127, p. 99-104, setembro/2010.

SCHUT, F., BER. BUNSENGES. **Phys. Chem.**, 99, (1995), p.1306.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN 2004.

SILVA, M. M. **Estudo Cinético da Remoção de Direcionadores Estruturais a Partir da Peneira Molecular Tipo MCM-41**. Trabalho de Conclusão (Graduação em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, 2011.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de Fontes Alternativas de Sílica e de Alumínio**. Tese

(Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2009.

SKOOG, *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução Marco Grassi; revisão técnica Celio Pesquini. São Paulo: Cengage Learning., p. 768- 770, 2008.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de Catalisadores de Cobalto e Molibdênio Suportados em Materiais Tipo MCM-41 para a Hidrodessulfurização de Frações de Petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2005.

SOUZA, V. P. **Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efeito das Condições de Síntese e do Teor de Pt nas Propriedades de Oxi-redução, Estruturais e Catalíticas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2011.

VASCONCELOS, N. **Reforma a Vapor do Metano em Catalisadores à Base de Níquel Promovidos com Nióbia**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 2006.

UFRRJ / BIBLIOTECA