**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO ROSA

**Obtenção de nanopartículas de níquel suportadas
em sílica via pulverização catódica:
preparação e atividade catalítica**

Versão corrigida da Dissertação defendida

São Paulo

**Data do Depósito na SPG:
10/11/2016**

TIAGO ROSA

**Obtenção de nanopartículas de níquel suportadas
em sílica via pulverização catódica:
preparação e atividade catalítica**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Ciências (Química)*

*Orientadora: Profa. Dra. Liane Marcia Rossi
Co-orientador: Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves*

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Rosa, Tiago
R788o Obtenção de nanopartículas de níquel suportadas em sílica
via pulverização catódica : preparação e atividade catalítica /
Tiago Rosa. -- São Paulo, 2016.
91p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Rossi, Liane Marcia
Co-orientador: Gonçalves, Renato Vitalino

1. Catálise : Química inorgânica I. T. II. Rossi, Liane Marcia,
orientador. III. Gonçalves, Renato Vitalino, co-orientador.

546.121 CDD

*Em memória de minha avó/madrinha,
Ermita Borges do Nascimento*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo apoio, motivação e carinho.

À Prof^a. Dr^a. Liane Marcia Rossi, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, orientação e paciência nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves, pela coorientação, apoio na preparação e caracterização do catalisador, especialmente nas medidas realizadas no LNLS, e paciência para ensinar a tratar dados de XANES e DRX.

Aos colegas de laboratório que me ajudaram de alguma forma no desenvolvimento deste trabalho: Natália, Tiago Artur, César, Lucas, Camila, Fabiane e Edmilson e Jean.

À Fernanda Parra, uma grande amiga que me ensinou muito sobre química durante o mestrado. Minha companheira de jogos, de conversas sobre filmes, séries, comida e viagens no Google maps. É difícil ter uma amiga desse nível. Espero que as viagens não fiquem somente na frente de computador!

Ao Marco Aurélio, pelos momentos de descontração, pelas risadas e pelas histórias sobrenaturais do laboratório.

Ao Jhonatan Fiorio, por animar o laboratório com seu alto astral, pelo companheirismo e pelas boas risadas.

À Tatiana Verissimo, por todo o apoio, preocupação, motivação e diversão. A cada dia você me surpreende mais com suas loucuras.

Ao Carlos Sato B. Dias pelo apoio na preparação dos catalisadores.

Ao Dr. Érico Teixeira Neto, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - LNLS), pelas microscopias eletrônicas de transmissão.

Ao Dr. Robert Wojcieszak pela realização das medidas de XPS no Unite de Catalyse et Chimie du Solide, Lille- França.

À Central Analítica do IQ-USP pelas análises de difração de raios X.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) pelas análises de XAS e pela utilização do equipamento de sputtering.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Ao CNPq, à FAPESP, à CAPES, ao INCT-catálise pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

RESUMO

Rosa, T. **Obtenção de nanopartículas de níquel suportadas em sílica via pulverização catódica: preparação e atividade catalítica**. 2016. 91p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O níquel desempenha um papel importante na catálise como uma alternativa ao uso de metais nobres; no entanto, a preparação de nanopartículas de níquel com o tamanho e composição bem controlados não é uma tarefa fácil. O trabalho descrito nessa dissertação compreende a preparação e caracterização de um novo catalisador heterogêneo cotendo nanopartículas de níquel e o estudo da atividade catalítica em reações de hidrogenação em fase gasosa e líquida. O catalisador foi preparado por pulverização catódica (*magnetron sputtering deposition*), que permitiu a deposição de nanopartículas com diâmetro médio de $2,5 \pm 0,3$ nm sobre um suporte de sílica, sem a utilização de solventes ou estabilizantes. Diferentes tempos de pulverização catódica permitiram a obtenção de catalisadores com diferentes concentrações de metal sobre o suporte. O catalisador preparado foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). As análises por técnicas de raios X mostraram que o catalisador oxida parcialmente sua superfície após ser exposto ao ar ambiente. Utilizando XAS, foi possível mostrar que o catalisador como preparado possui 61% de níquel metálico e 39% de níquel óxido. O catalisador exposto ao ar por um ano ainda apresentava 49% de níquel metálico. O desempenho dos catalisadores foi estudado na reação modelo de hidrogenação de cicloexeno, utilizando hidrogênio molecular como agente redutor. Para a hidrogenação em fase líquida, o catalisador não se mostrou ativo nas condições estudadas e não pode ser ativado mesmo após pré-tratamento com hidrogênio molecular. Já na hidrogenação em fase gasosa, o catalisador apresentou atividade catalítica, sendo mais ativo quando submetido a um processo de ativação com fluxo de hidrogênio e aquecimento até 200 °C. O catalisador perde atividade ao ser utilizado por um longo período ou utilizado em

sucessivos ciclos de aquecimento em condições reacionais, mas a atividade pode ser recuperada quando o catalisador é tratado termicamente sob fluxo de hidrogênio.

Palavras-chave: Níquel, nanopartículas, pulverização catódica, hidrogenação.

ABSTRACT

Rosa, T. **Nickel nanoparticles supported on silica obtained by magnetron sputtering deposition: preparation and catalytic activity**. 2016. 91p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nickel plays an important role in catalysis as an affordable alternative for noble metals; however, it is one of the most difficult metal nanoparticles to prepare with well-controlled size and composition. This master thesis comprises the development and characterization of a new heterogeneous catalyst containing nickel nanoparticles and the catalytic studies for hydrogenation reactions in liquid and gas phase. The catalyst was prepared by magnetron sputtering deposition, allowing the deposition of nanoparticles of 2.5 ± 0.3 nm on silica, without using solvents and stabilizers. Different sputtering times allowed the preparation of catalysts with different loading of metal on silica. The catalyst prepared has been characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The analysis by X-ray techniques revealed that the catalyst partially oxidize its surface after being exposed to ambient air. By XAS technique, it was possible to show that the catalyst as prepared has 61% of metallic nickel and 39% of nickel oxide. The as prepared catalyst was exposed to air for a year still contains 49% of metallic nickel. The performance of the catalyst was studied in cyclohexene hydrogenation model reaction, using molecular hydrogen as reducing agent. The catalyst was not active for the liquid phase hydrogenation under the studied conditions, and could not be activated by a pre-treatment with hydrogen. In the gas phase hydrogenation, the catalyst showed catalytic activity being more active when submitted to an activation process with hydrogen flow and heating to 200 °C. The catalyst loses activity when used for a long time on stream or used in consecutive heating cycles under reaction conditions, but the activity can be regenerated when the catalyst is heat-treated under hydrogen flow.

Keywords: Nickel, nanoparticles, magnetron sputtering deposition, hydrogenation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NP – Nanopartícula

TEOS – Tetraetilortossilicato

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX – Difração de raios X

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

XAS – Espectroscopia da Absorção de Raios X

XANES – Espectroscopia de Absorção de Raios X próximo a Borda Estrutural

EXAFS – Espectroscopia de Absorção de Raios X de Estrutura Fina Estendida

EAAC – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama

CG – Cromatografia Gasosa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Importância da Catálise.....	14
1.2	Catálise heterogênea	16
1.2.1	<i>Hidrogenação</i>	19
1.3	Preparação de NPs de níquel	21
1.4	Pulverização catódica	23
2	OBJETIVOS	28
2.1	Objetivo geral	28
2.2	Objetivos específicos	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Materiais.....	29
3.2	Métodos de Síntese	29
3.2.1	Síntese de SiO ₂ pelo método de Stöber (SiO ₂ - 385).....	29
3.2.2	Síntese de SiO ₂ via microemulsão reversa (SiO ₂ - 16)	30
3.2.3	Preparação dos catalisadores de níquel por pulverização catódica	31
3.2.4	Ativação do catalisador Níquel Raney comercial.....	31
3.2.5	Hidrogenação do cicloexeno em fase líquida	32
3.2.6	Hidrogenação do cicloexeno em fase gasosa	33
3.3	Métodos de Caracterização	35
3.3.1	Espectrometria de absorção atômica por chama (EAAC)	35
3.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	35
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.3.4	Cromatografia gasosa (CG).....	37
3.3.5	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	37

3.3.6	Difração de raios X em pó (DRX)	38
3.3.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Preparação e caracterização dos catalisadores.....	40
4.1.1	Preparação do suporte	40
4.1.2	Deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica	44
4.1.3	Caracterização morfológica e estrutural	47
4.2	Estudos <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i> por espectroscopia de absorção de raios X	53
4.3	Estudo da atividade catalítica em reações de hidrogenação	64
4.3.1	Reação em fase líquida	64
4.3.2	Reação em fase gasosa	66
5	CONCLUSÕES	79
6	PERSPECTIVAS	81
7	REFERÊNCIAS	82

TABELAS

Tabela 1: Concentração de níquel depositado nos suportes de sílica em diferentes tempos de deposição.46

Tabela 2: Parâmetros estruturais calculados por EXAFS para a amostra Ni-30/SiO₂-16.
.....63

FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de um ciclo catalítico com um catalisador heterogêneo. Adaptado de (Gelder, 2005).....	18
Figura 2: Esquema de pulverização catódica com campo magnético. Adaptado de (Bosco <i>et al.</i> , 2012).	25
Figura 3: Esquema de funcionamento do equipamento CATLAB-PCS durante a reação.	34
Figura 4: Esquema de hidrólise e condensação de alcoxissilanos na formação de ligações Si-O-Si – (a) hidrólise dos alcoxissilanos, (b) condensação entre as moléculas de alcoxissilanos (Ibrahim, Zikry e Sharaf, 2010).....	41
Figura 5: Imagem de MEV das esferas de sílica obtidas pelo método de Stöber (SiO ₂ -385) (a). Em (b), histograma de distribuição de tamanho das esferas de sílica ajustado para a função Gaussiana.	42
Figura 6: Esquema de mecanismo de formação sílica via microemulsão reversa. Adptado de (Rossi <i>et al.</i> , 2014).....	43
Figura 7: Imagem de MET de esferas de sílica obtidas via microemulsão (SiO ₂ -16) (a). Em(b), histograma de distribuição de tamanho das nanoesferas de sílica ajustado para a função Gaussiana.	44
Figura 8: Esquema do processo de formação das nanopartículas de níquel em um suporte pelo método de pulverização catódica. Adaptado de (Goncalves <i>et al.</i> , 2015). 45	
Figura 9: (a) Imagem de MET com campo escuro de alto ângulo anular de nanopartículas de Ni-15/SiO ₂ -16, (b) Imagem de MET de nanopartículas de Ni-15/SiO ₂ -	

16. Em (c), histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas ajustado para a função Gaussiana.	48
Figura 10: Imagem de MET de nanopartículas de Ni-30/SiO ₂ -16 (a) e (b). Em(c), histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas ajustado para a função Gaussiana.	49
Figura 11: Padrão de difração de raios X: (a) Ni-15/SiO ₂ -16 e (b) Ni-30/SiO ₂ -16.	51
Figura 12: Espectro de XPS e deconvolução da linha de fotoemissão de Ni 2p para o catalisador Ni-30/SiO ₂ -16.	52
Figura 13: Espectros de XANES dos padrões de Ni e NiO.	54
Figura 14: Espectro de XANES da borda K de para o catalisador Ni-30/SiO ₂ -16 como preparado.	55
Figura 15: Evolução em três dimensões dos espectros de XANES da borda K de Ni em função da temperatura para o catalisador Ni-30/SiO ₂ -16 como preparado. Condições: temperatura 25 °C – 500 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de 50 mL/min de H ₂ (5%) diluído em Ar.	56
Figura 16: Combinação linear entre a amostra Ni-30/SiO ₂ -16 e os padrões de Ni e NiO em função da temperatura: a) 25 °C, b) 75 °C, c) 200 °C, d) 300 °C, e) 400 °C e f) 500 °C.	57
Figura 17: Concentração das fases Ni e NiO para o catalisador Ni-30/SiO ₂ -16 em função da temperatura. Condições: temperatura 25 °C – 500 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de 50 mL/min de H ₂ (5%) diluído em Ar.	59
Figura 18: Combinação linear entre a amostra Ni-30/SiO ₂ -16 e os padrões de Ni e NiO em função da temperatura: a) como preparado, b) após 3 meses e b) após 1 ano.	61

Figura 19: Espectros de EXAFS da borda K de Ni do catalisador Ni-30/SiO ₂ -16. (a) Transformada de Fourier (FT) em espaço-k e (b) FT em espaço-R.....	62
Figura 20: Reação de redução do cicloexeno.	64
Figura 21: Reação de desproporcionamento do cicloexeno.....	67
Figura 22: Perfil de consumo de cicloexeno na reação de hidrogenação em fase gasosa para o suporte de sílica e para o catalisador (Ni-30/SiO ₂ -16) como preparado e previamente ativado (com fluxo de 5 mL/min de H ₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora). Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 450 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.	68
Figura 23: Distribuição de produtos da hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em fase gasosa para o catalisador (Ni-30/SiO ₂ -16) como preparado e previamente ativado (fluxo de 5 mL/min de H ₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora). Em (a) cicloexano e (b) benzeno. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 450 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.	70
Figura 24: Perfil da reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em fase gasosa para os catalisadores Ni-15/SiO ₂ -16 e Ni-30/SiO ₂ -16, previamente ativados com fluxo de 5 mL/min de H ₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 200 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.	73

Figura 25: Composição do gás obtida por cromatografia gasosa para a reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno com o catalisador Ni-30/SiO ₂ -16. Amostras coletadas em (a) 110 °C e (b) 200 °C.	74
Figura 26: Perfil da reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em fase gasosa para o catalisador (Ni-30/SiO ₂ -16) previamente ativado com fluxo de 5 mL/min de H ₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora. Ciclo de três reações consecutivas. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 200 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.	76
Figura 27: Variação da proporção dos produtos em função do tempo de reação com o catalisador Ni-30/SiO ₂ -16. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 140 °C; pressão de 1 atm.	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância da Catálise

A catálise foi utilizada na vida cotidiana durante séculos para fazer sabão (catalisadores inorgânicos), vinhos (catalisadores enzimáticos), queijos e outros alimentos. No começo do século XIX, muitos cientistas identificaram o fenômeno e começaram a estudá-lo. O termo catálise surgiu em 1836, quando Jacob Berzelius reuniu e analisou estudos existentes na época. Berzelius fez uma analogia para explicar os fenômenos observados em reações químicas, dando nome para o fenômeno de “força catalítica” e a decomposição dos compostos por essa força, o nome de “catálise”. Em 1835, Ostwald definiu catálise como a aceleração de reações químicas pela presença de uma substância desconhecida que não era consumida na reação. A catálise na indústria teve seu primeiro passo em 1875 com a produção de ácido sulfúrico, utilizando um catalisador de platina. A catálise cresceu exponencialmente nos 100 anos seguintes devido a muitas pesquisas e descobertas importantes, como a oxidação de amônia realizada por Wilhem Ostwald, produzindo ácido nítrico, e o processo de produção de amônia criado por Fritz Haber e Carl Bosch (Bartholomew e Farrauto, 2005; Deutschmann *et al.*, 2009; Moulijn, Leeuwen e Santen, 1993).

Entre 1920 e 1940, o processo catalítico de conversão de CO em metanol ou hidrocarbonetos líquidos, criou uma nova demanda e estimulou a produção de gás de síntese (CO e H₂) a partir de gás natural ou carvão para produzir combustível. O desenvolvimento de catalisadores de Ni para a hidrogenação de compostos orgânicos forneceu uma nova rota sintética para a produção de compostos químicos e de

alimentos, incluindo óleos vegetais de baixo colesterol (Bartholomew e Farrauto, 1997). Desenvolvido entre 1935 e 1940, o craqueamento catalítico foi o primeiro processo significativo a usar catalisadores sólidos na indústria petrolífera e que permitiu o refinamento para aumentar o rendimento da produção de gasolina. Isso foi seguido pela reforma catalítica, que envolve a produção de hidrogênio para aumentar a octanagem da gasolina, a partir da reação de desidrogenação de cicloexano a benzeno e a isomerização de hidrocarbonetos parafínicos. Em 1955, Karl Ziegler e Giulio Natta descobriram catalisadores baseados em cloreto de titânio que poderiam ser utilizados para a preparação de polipropileno. Essa e outras descobertas de novos catalisadores revolucionaram a química e a indústria de polímeros (Bartholomew e Farrauto, 2005; Kissin, 2008; Vogt e Weckhuysen, 2015).

No período dos anos 1960, os zeólitos, que são aluminossilicatos com estrutura de poros bem definida, foram desenvolvidos. Esses materiais são catalisadores ácidos e apresentam seletividade dependente do tamanho das moléculas. Inicialmente, as moléculas devem ter tamanho menor do que o poro da superfície do zeólito. Uma vez dentro do poro contendo sítios ativos, ocorre a reação, mas o tamanho ainda deve ser adequado para a saída do produto pelos poros (Vogt e Weckhuysen, 2015). Os zeólitos passaram a ser utilizados em diversas reações na indústria petroquímica. Posteriormente, catalisadores contendo metais nobres foram desenvolvidos para controlar a emissão de CO, hidrocarbonetos e NO_x dos automóveis (Bartholomew e Farrauto, 2005), entre muitos outros processos.

A economia mundial é baseada na produção de diversos produtos químicos, combustíveis e alimentos, por meio de processos catalíticos. Quatro dos grandes setores da economia mundial (petróleo, energia, químicos e indústria alimentícia)

dependem de algum processo catalítico. No interior das células ocorrem várias reações químicas que são catalisadas por enzimas e que podem produzir na ordem de 10^2 a 10^3 novas moléculas por segundo (Armor, 2011; Bartholomew e Farrauto, 2005). A catálise é essencial para a vida e continua a ser desenvolvida até hoje para aplicações tecnológicas.

1.2 Catálise heterogênea

A catálise é um fenômeno no qual reações químicas são aceleradas pela presença de uma pequena quantidade de uma substância que não fará parte do produto final, chamada catalisador. O catalisador aumenta a taxa e a seletividade de uma reação química em um processo cíclico, sendo regenerado. O papel do catalisador é reduzir a barreira energética ou energia de ativação necessária para que ocorra uma reação. O catalisador diminui a barreira de ativação por oferecer uma superfície ou sítios de adsorção ou coordenação para os reagentes. É importante salientar que o catalisador não altera a entalpia e a energia livre dos reagentes e produtos, e não pode realizar uma reação que é desfavorável termodinamicamente (Bartholomew e Farrauto, 2005; Deutschmann *et al.*, 2009).

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador e os reagentes estão no mesmo estado físico. Neste trabalho foi utilizada a catálise heterogênea, que ocorre quando o catalisador e o reagente estão em estado físico distintos, como por exemplo, catalisador sólido e reagente no estado líquido ou gasoso. Um grande exemplo de reação envolvendo um catalisador heterogêneo é a reação de síntese de amônia, a

qual utiliza um catalisador de ferro e reagentes (N_2 e H_2) na fase gasosa (Deutschmann *et al.*, 2009).

A catálise heterogênea, que também pode ser chamada de catálise de superfície, é um processo onde os reagentes adsorvidos na superfície de um catalisador sólido são ativados por uma interação química entre o reagente e a superfície, e rapidamente são transformados em produtos que são desorvidos da superfície do catalisador. Uma vez que o produto da reação é desorvido da superfície, o catalisador retorna momentaneamente no seu estado inicial até a adsorção de outra molécula de reagente, iniciando outro ciclo catalítico (Bartholomew e Farrauto, 2005). O princípio de Sabatier propõe a existência de um composto intermediário formado entre a superfície do catalisador e um dos reagentes, sendo que esse intermediário tem que ser estável para ser formado em quantidade suficiente e lábil para se decompor em produto final. A interação entre o catalisador e o reagente não pode ser muito forte, pois o catalisador teria um bloqueio na superfície devido aos reagentes ou produtos não desorvidos. E também não pode ser fraca, já que o reagente precisa interagir com a superfície do catalisador para que ocorra alguma reação química (Deutschmann *et al.*, 2009). Os metais finamente divididos são exemplos de catalisadores heterogêneos.

O ciclo catalítico ocorre em cinco estágios distintos (**Figura 1**). O ciclo se inicia com o transporte dos reagentes até a superfície do catalisador, por difusão gasosa ou líquida. Os reagentes são adsorvidos na superfície em dois estágios: fisissorção caracterizado por interações fracas (van der Waals) e quimissorção que envolve a formação de ligação química. A quimissorção pode ser associativa, onde o adsorbato permanece intacto na superfície (como por exemplo, alquenos adsorvidos na superfície de um catalisador de Pt/C), ou dissociativa, onde a ligação do adsorbato na superfície

metálica envolve quebra de ligações (como no caso da dissociação homolítica do hidrogênio adsorvido na superfície de Pt/C). No terceiro estágio, a reação ocorre na superfície do catalisador quando os reagentes estão adsorvidos e em orientação correta. Em seguida, ocorre o processo inverso da adsorção, que é a dessorção dos produtos e difusão dos mesmos para longe da superfície do catalisador (Bartholomew e Farrauto, 2005; Nerozzi, 2012).

Figura 1: Esquema representativo de um ciclo catalítico com um catalisador heterogêneo. Adaptado de (Gelder, 2005)

A catálise heterogênea recebeu um novo impulso com o advento da nanotecnologia graças aos avanços nas técnicas de caracterização e nas metodologias de preparação de catalisadores metálicos. As técnicas atuais permitem alcançar um maior controle de morfologia, tamanho e dispersão de tamanho de nanopartículas metálicas, assim como a escolha adequada de propriedades de superfície, o que leva à preparação de uma nova geração de catalisadores nanoparticulados.

Embora os metais nobres, como platina, paládio e ródio, são reconhecidos por suas elevadas atividades catalíticas, para as aplicações industriais, os metais mais baratos, como níquel, despertam grande interesse. Entre os principais problemas no uso de metais não nobres, no que diz respeito à preparação de catalisadores e estudos sistemáticos de atividades catalíticas, está a menor atividade catalítica e a propensão à oxidação (Costa *et al.*, 2012; Migowski *et al.*, 2007). Em catalisadores heterogêneos mássicos, a oxidação pode ser apenas superficial, porém, em catalisadores em escala nanométrica, os processos de oxidação normalmente atingem a nanopartícula como um todo. Tomando como exemplo o caso do níquel, a redução de NiO a Ni(0) requer condições severas com temperaturas próximas a 350 °C (Nishimura, 2001).

1.2.1 Hidrogenação

Uma grande variedade de processos para hidrogenação de hidrocarbonetos (alquinos, alquenos e aromáticos) é utilizada industrialmente. Esses processos podem ser realizados pelo tratamento de uma mistura reacional em larga escala (contínua) e podem ser realizados em baixa escala com reagentes puros para a obtenção de produtos com alto teor de pureza (Hessel, Hardt e Löwe, 2004). As hidrogenações catalíticas têm importância que vai desde a química do petróleo, indústria de alimentos (hidrogenação de óleos) e química fina. A hidrogenação envolvendo outros grupos funcionais, como a redução de ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos aos respectivos aldeídos, de grupos nitro a aminas, de nitrilas a aminas, as hidrogenações assimétricas com o emprego de catalisadores quirais, estão entre alguns dos muitos exemplos de reações de hidrogenações que fazem parte de etapas na síntese orgânica

industrial (Nishimura, 2001). As reações de hidrogenação geralmente são muito seletivas e fáceis de trabalhar. Os catalisadores utilizados podem ser recuperados e reciclados (Nerozzi, 2012). O custo e a disponibilidade são os principais problemas do uso dos catalisadores a base de metais do grupo da platina (platina, paládio, ródio, irídio, rutênio e ósmio). Esses metais possuem recurso natural muito escasso e são de grande importância para a tecnologia moderna e o avanço da química. A escassez dos metais com pequeno estoque em uso na sociedade reflete no alto custo do material e sofre mudanças de acordo com a demanda do mercado (Sverdrup e Ragnarsdottir, 2016).

O níquel Raney (Ni Raney) é o catalisador comercial mais utilizado para reações de hidrogenação nas indústrias. O Ni Raney é uma liga de níquel alumínio que pode ter proporções de Ni:Al de 50:50, 42:58 e 30:70. Este catalisador é ativado a partir do tratamento da liga de níquel-alumínio com uma solução básica a 80 °C. A solução utilizada é de 20% de hidróxido de sódio, que reage preferencialmente com a parte da liga que contém alumínio, formando uma matriz porosa com alta área superficial (100 m² g⁻¹). O catalisador se torna muito ativo com esse tratamento devido à exposição de sítios de Ni(0) (Hessel, Hardt e Löwe, 2004; Nishimura, 2001). O controle do tempo do tratamento e a temperatura utilizada definem a atividade do catalisador, sendo menos ativos em tratamentos com altas temperaturas, devido à reestruturação da liga. O catalisador Ni Raney pode se tornar ativo na hidrogenação de diferentes grupos funcionais com adições de pequenas quantidades de outros metais, como por exemplo, Pt, Co, Mo e Cr (Freel, Pieters e Anderson, 1969; Nishimura, 2001). As reações industriais mais importantes que utilizam catalisadores comerciais de níquel são a hidrogenação de óleos vegetais para produção de margarina e a hidrogenação do

nitrobenzeno a anilina (Coenen, 1986; Wisniak e Klein, 1984). As condições típicas para a hidrogenação utilizando catalisadores de níquel são 50-150 °C e 5-10 atm. Para os metais nobres, as condições são mais brandas, ou seja, envolve menores temperaturas e pressões, pois possuem elevadas atividades catalíticas (Nerozzi, 2012).

1.3 Preparação de NPs de níquel

O níquel é um metal barato e disponível, porém tem seu uso limitado pela baixa atividade, que exige que ele seja utilizado em condições de alta temperatura e pressão, se comparado com os metais do grupo da platina. Os metais nobres são mais caros, mas são muito ativos e podem ser utilizados em uma diversidade maior de reações. O desenvolvimento de catalisadores de níquel mais ativos é extremamente importante para ampliar o escopo de reações que empregam esse metal, sendo uma das estratégias o uso de nanopartículas metálicas. A redução de tamanho dos particulados metálicos leva ao aumento da área superficial. Com o aumento da área superficial, um maior número de sítios metálicos é exposto para reações catalíticas. Essa, porém, não é necessariamente a maior vantagem de se utilizar nanopartículas metálicas para catálise, pois a estrutura eletrônica da superfície do metal em escala nanométrica difere do metal mássico e pode desempenhar um papel importante na atividade catalítica (Vajda *et al.*, 2009).

Diferentes metodologias podem ser empregadas para a síntese de nanopartículas de níquel, como por exemplo, microemulsão, redução em solução com hidrazina, etileno glicol, *N,N*-dimetilformamida, entre muitos outros (Dhakshinamoorthy e Pitchumani, 2008). A morfologia das nanopartículas varia em cada método, bem

como sua composição final, muitas vezes na forma de óxidos. Park e colaboradores (Park *et al.*, 2005) sintetizaram nanopartículas de níquel de 2, 5 e 7 nm com um excelente controle de tamanho através da decomposição térmica de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (acac=acetilacetato) utilizando oleilamina e diferentes fosfinas, porém observaram a oxidação para nanopartículas de NiO. Saxena e colaboradores (Saxena, Kumar e Mozumdar, 2007) sintetizaram nanopartículas de níquel com diâmetro médio de 20 nm, reduzindo nitrato de níquel(II) com borohidreto de sódio através de microemulsão, para utilizar como catalisador na reação de oxidação de vários grupos tióis e dissulfetos. Xu e colaboradores (Xu *et al.*, 2007) obtiveram nanopartículas de níquel de 45 nm, através de uma metodologia onde $\text{Ni}(\text{acac})_2$ reage com oleilamina levando à formação de um complexo Ni-oleilamina que é então reduzido com hidrazina. Essa metodologia leva à formação de nanopartículas de tamanho grande, porém monodispersas e com elevada magnetização de saturação, sendo possível utilizá-las como catalisadores. Outra metodologia já explorada em nosso grupo consiste na decomposição do complexo organometálico zerovalente $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD=ciclooctadienila) (Costa *et al.*, 2012). A formação das nanopartículas de níquel ocorre através da hidrogenação das ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) do ligante, o que causa a liberação de átomos metálicos que se agrupam formando nanopartículas. O catalisador de níquel obtido por essa metodologia apresenta alta atividade em reações de hidrogenação do cicloexeno e, ainda, pode ser recuperado magneticamente. Quando armazenado na presença de ar, o catalisador é oxidado somente em sua superfície facilitando o processo de redução por hidrogênio em condições brandas (1 atm de H_2 a 75 °C), que leva à recuperação da atividade catalítica nessas condições, sem a necessidade de empregar reduções em altas temperaturas. Um método ainda pouco explorado na síntese de catalisadores é a

deposição direta de nanopartículas metálicas sobre um suporte sólido pelo método de pulverização catódica, também conhecida como método de *sputtering deposition*.

1.4 Pulverização catódica

A pulverização catódica é uma técnica de deposição física de vapor (DFV), que está se desenvolvendo muito nas últimas décadas e tem sido a escolha principal para a deposição de uma larga gama de revestimentos importantes industrialmente. O aumento da demanda de materiais contendo filmes funcionais de alta qualidade em diversos setores do mercado foi o que impulsionou esse desenvolvimento (Farooq e Lee, 2002; Kelly e Arnell, 2000). A pulverização catódica está substituindo outras técnicas de deposição física de vapor para a produção de filmes, pois mantém a mesma funcionalidade e produz filmes mais finos e homogêneos do que produzidos por outros processos de recobrimento superficial. A pulverização catódica é muito importante em distintas áreas de aplicação, como no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão, em revestimentos que conferem propriedades óticas ou elétricas, em revestimento para decoração, entre outras (Kelly e Arnell, 2000).

O princípio básico do processo de pulverização catódica envolve um alvo de interesse (cátodo) que é bombardeado por uma grande quantidade de íons, estes que são gerados da descarga de um plasma de argônio situado na frente do alvo. Todo esse processo de bombardeamento causa a remoção de átomos e aglomerados de átomos (clusters) do alvo de interesse, que depositam em um substrato na forma de um filme fino. A superfície do alvo emite elétrons secundários devido ao bombardeamento, tendo um papel importante para manter o plasma (Kelly e Arnell, 2000; McLeod e

Hartsough, 1977; Waits, 1978). Entretanto, esta técnica é limitada por ter baixa taxa de ionização no plasma, baixa taxa de deposição e os efeitos do aquecimento do substrato. As limitações da pulverização catódica impulsionaram o desenvolvimento da pulverização catódica assistida com um campo magnético (*magnetron sputtering deposition*). Nesta técnica, o campo magnético é posicionado paralelamente ao alvo, o que pode criar a mobilização de elétrons secundários na vizinhança do alvo. O posicionamento dos ímãs é essencial para que ocorra o aprisionamento dos elétrons, o que aumenta a probabilidade de uma colisão entre elétron ionizado e átomo (**Figura 2**). O aumento da ionização dos elétrons pelos ímãs resulta em um plasma denso na região do alvo, ocasionando maior bombardeamento de íons, consequentemente, aumenta a taxa de pulverização do alvo e aumenta a taxa de deposição no substrato (Kelly e Arnell, 2000; Musil e Kadlec, 1990).

Figura 2: Esquema de pulverização catódica com campo magnético. Adaptado de (Bosco *et al.*, 2012).

Recentemente foi mostrado que essa técnica é promissora para a formação de nanopartículas em substratos líquidos, como óleo vegetal ou líquidos iônicos (Wagener e Günther, 1999; Wender *et al.*, 2013; Wender, Oliveira, De, *et al.*, 2010; Wender, Oliveira, de, *et al.*, 2010), ou sobre substratos sólidos (pó) (Bussamara *et al.*, 2013; Gonçalves *et al.*, 2014; Goncalves *et al.*, 2015). O método de pulverização catódica possui a vantagem de depositar nanopartículas diretamente de um alvo metálico de alto grau de pureza (99,99%), sem a necessidade de utilizar solventes e estabilizantes (Gonçalves *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, a pulverização catódica passou a ser explorada na síntese de nanopartículas metálicas. Wender e colaboradores (Wender *et al.*, 2011) descreveram a influência da descarga elétrica e a composição química de óleos vegetais na formação de nanopartículas ou filmes finos de prata. Pelo controle da tensão de descarga obtiveram nanopartículas com tamanho médio menor que 6 nm. A deposição com tensão de 320 V sobre óleos de canola e cáprico/caprílico de cadeia média levou à formação de filmes finos sobre a superfície. O mesmo grupo de pesquisa ainda mostrou que a pulverização de um alvo de Au em óleo de mamona ou líquido iônico gera a formação de nanopartículas esféricas (AuNPs) ultrapequenas, na ordem de 2-3 nm de diâmetro (Wender, Oliveira, De, *et al.*, 2010; Wender, Oliveira, de, *et al.*, 2010). Soin e colaboradores (Soin *et al.*, 2010) depositaram nanopartículas de Ag, com tamanho de 3-5 nm, na superfície de nanotubos de carbono. Veith e colaboradores (Veith *et al.*, 2005) prepararam nanopartículas de Au com 2-3 nm, as quais foram utilizadas na reação de oxidação do monóxido de carbono. As nanopartículas apresentaram atividade catalítica e houve conversão de 40% do monóxido de carbono após 6 horas de reação.

O uso de nanopartículas sintetizadas pelo método de pulverização catódica na área de catálise ainda tem sido pouco explorado. Recentemente, Bussamara e colaboradores (Bussamara *et al.*, 2013) depositaram nanopartículas de Ni na superfície de enzimas, para preparar biocatalisadores recicláveis. O material desenvolvido (lípase-Ni) com essa técnica apresentou alta taxa de recuperação, reutilização e atividade catalítica nas reações de hidrólise e transesterificação. Um estudo realizado por Gonçalves e colaboradores (Gonçalves *et al.*, 2014) mostrou que a deposição de nanopartículas de platina por pulverização catódica, em nanotubos de Ta₂O₅, aumentou

consideravelmente a atividade catalítica da reação de oxidação de monóxido de carbono e reduziu a temperatura de reação para uma temperatura inferior a 200 °C. Gonçalves e colaboradores também depositaram nanopartículas de Cu de 8 nm sobre sílica, sendo 85% Cu⁰ e 15% Cu²⁺. O catalisador foi utilizado na oxidação de CO e mostrou maior atividade quando submetido a um processo de hidrogenação, que aumentou a quantidade de cobre metálico presente na superfície do catalisador.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação é estudar um novo método de preparação de catalisadores heterogêneos de níquel, buscando maximizar a formação da fase de níquel metálico e minimizar a formação de óxidos. O método escolhido envolve a deposição direta de nanopartículas de níquel sobre sílica a partir de um alvo metálico pelo método de pulverização catódica. A eficiência catalítica será testada em reações de hidrogenação.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Preparar catalisadores contendo nanopartículas de níquel suportadas em sílica pelo método de pulverização catódica;
- Determinar a morfologia, a estrutura e a composição dos catalisadores utilizando a análise de difração de raios X (DRX), a espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS), a espectroscopia de absorção de raios X (XAS), espectrometria de absorção atômica por chama (EAAC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Determinar a atividade catalítica e estabilidade dos novos materiais em reações de hidrogenação de olefinas, utilizando como agente redutor o hidrogênio molecular.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram adquiridos comercialmente, em grau analítico, e utilizados como recebidos. Hidróxido de amônio, IGEPAL CO-520, tetraetilortossilicato (TEOS), cicloexeno, benzeno e cicloexano foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. O alvo metálico de níquel (99,99% de pureza) foi fornecido pela Goodfellow Corporation (Coraopolis, PA, USA). Os gases ultra puros (H_2 , Argônio, Ar sintético, acetileno, N_2) empregados nas reações e nos equipamentos analíticos foram adquiridos da Gama Gases.

3.2 Métodos de Síntese

3.2.1 Síntese de SiO_2 pelo método de Stöber (SiO_2 - 385)

A sílica (SiO_2) foi preparada baseando-se na metodologia reportada por Stöber e colaboradores (Stöber, Fink e Bohn, 1968), de acordo com modificações reportadas previamente (Rossi *et al.*, 2005). Neste método, duas soluções são preparadas e nominadas como soluções “A” e “B”. A solução “A” foi preparada com 3,7 mL de etanol e 1,3 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e a solução “B” foi preparada com 19 mL de etanol, 3 mL de água e 3 mL de NH_4OH (solução aquosa 29%). A solução “A” foi adicionada lentamente na solução “B”, sob agitação magnética. A solução resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 hora. A purificação do produto foi feita pela adição de etanol seguida de centrifugação (7000 rpm) e sucessivas lavagens do sólido

obtido com etanol. Ao final do processo, o material foi seco em temperatura ambiente e calcinado a 500 °C por 2 horas. Rendimento: ~3 g. Esse material será chamado de SiO₂-385.

3.2.2 Síntese de SiO₂ via microemulsão reversa (SiO₂ - 16)

Nanoesferas de SiO₂ foram preparadas por meio de uma modificação do método de microemulsão reversa, sem a adição de nanopartículas de óxido de ferro (Jacinto *et al.*, 2008). Primeiramente, 178,4 g do surfactante não-iônico IGEPAL CO-520 são dissolvidos em 2,8 L de cicloexano. Em seguida, 38 mL de NH₄OH (solução aquosa 29%) foram adicionados na solução. Manteve-se a solução resultante sob agitação mecânica vigorosa utilizando-se um agitador mecânico IKA RW 20 até a solução ficar límpida e homogênea. Por último, foram adicionados lentamente 30,8 mL do precursor de sílica tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura foi mantida sob agitação lenta. Após 20 horas, o material foi precipitado com a adição de metanol (~300 mL) e isolado por decantação. O material sólido obtido foi submetido a sucessivas lavagens com metanol (1 x 50 mL) e etanol (3 x 50 mL). Após cada lavagem, a fase líquida contendo o material sólido foi centrifugada a 8000 rpm por 30 minutos. Ao final do processo, o material foi seco em temperatura ambiente e calcinado a 500 °C por 2 horas. Rendimento: ~4 g. Esse material será chamado de SiO₂-16.

3.2.3 Preparação dos catalisadores de níquel por pulverização catódica

A deposição de nanopartículas de níquel (Ni) sobre os suportes (sílica esférica) foi realizada em um equipamento de pulverização catódica (INTERCOVAMEX, H2). O equipamento é equipado com um sistema de agitação mecânica ressonante para agitar o pó de SiO₂ durante o processo de deposição das nanopartículas, conforme descrito na literatura (Goncalves *et al.*, 2015). Para cada deposição foi empregada uma massa de sílica de 100 mg. A câmara de vácuo do equipamento foi evacuada a 2×10^{-7} mbar para a remoção de oxigênio. O alvo de níquel utilizado para a deposição possuía 99.99% de pureza. As condições usadas para o processo de deposição das nanopartículas foram: pressão de trabalho de argônio de 2×10^{-2} mbar, temperatura ambiente, 390 mA de corrente elétrica e 385 V de tensão. Foram feitas amostras com diferentes tempos de deposição de níquel nos suportes de sílica preparados de acordo com os 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.4 Ativação do catalisador Níquel Raney comercial

Para a ativação do catalisador comercial, adotou-se o procedimento descrito por Shigeo Nishimura (Nishimura, 2001) com adaptações. Adicionou-se 2 g da liga Ni-Al (50% Ni) em um frasco Schlenk contendo 20 mL de água destilada. O frasco foi mantido em banho quente à 50 °C e a solução sob agitação magnética. Então, 0,8 mL de uma solução de NaOH (20%) foi adicionado cuidadosamente na solução contendo a liga Ni-Al. Após 2 horas, 6 mL de NaOH (40%) foi adicionado e a solução foi mantida sob agitação magnética por mais 1 hora. O sólido obtido foi lavado 4 vezes com 15 mL de água destilada (50 °C) e 3 vezes com 15 mL de etanol absoluto (temperatura

ambiente). Em todas as lavagens do sólido, manteve-se um fluxo constante de N_2 e, também, esperou-se a decantação total para retirar o sobrenadante. O catalisador ativado foi armazenado em 50 mL de etanol absoluto e atmosfera de N_2 . O catalisador em nenhum momento foi exposto ao ar.

3.2.5 Hidrogenação do cicloexeno em fase líquida

As reações de hidrogenação foram feitas em um reator de vidro de aproximadamente 100 mL tipo Fischer-Porter conectado a um reservatório de gás hidrogênio. Primeiramente, a massa necessária de catalisador, tipicamente 50 mg, foi transferida para o reator, sob atmosfera inerte. O catalisador foi inicialmente ativado mantendo-se o sistema em um banho de silicone com temperatura de 75 °C, sob atmosfera de gás hidrogênio (1 bar), por 1 hora. Em seguida, a pressão do reator foi aliviada e cicloexeno (tipicamente 1,1 g) foi adicionado ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de reagente:níquel foi mantida em 1200:1. O reator foi carregado com 6 bar de hidrogênio e mantido conectado ao reservatório de hidrogênio por meio de um regulador de pressão. O reator foi colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura a 75 °C com auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e mantido sob agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). A pressão no reator é mantida constante (6 bar) e a queda de pressão de hidrogênio dentro do reservatório foi monitorada através de um transdutor de pressão, que transmite os dados para um Novus Field Logger e então para um computador contendo o software Novus Field Chart 1.55. Após o término da reação (término do consumo do gás hidrogênio), o reator foi retirado do banho e resfriado, a pressão do reator foi aliviada e uma amostra do

produto foi recolhida. O produto obtido foi analisado por cromatografia gasosa. A recuperação do catalisador foi realizada com a remoção do produto com secagem a vácuo.

3.2.6 Hidrogenação do cicloexeno em fase gasosa

As reações em fase gasosa foram feitas em um reator tubular de quartzo de 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro, adaptado ao equipamento CATLAB-PCS (HidenAnalytical), que consiste em um forno com controle de temperatura, controladores de fluxo de gases e um sistema integrado para análise dos gases por espectrometria de massas (QCI Series Gas Analysers – Hiden Analytical), de acordo com a **Figura3**. Primeiramente, mediu-se uma massa de catalisador (10 mg) e a mesma foi colocada no reator usando lã de quartzo antes de depois da amostra. O catalisador foi inicialmente tratado com H_2 a 200 °C durante 1 hora, sendo o fluxo total de gases de 50 mL/min (5 mL/min de H_2 e 45 mL/min de Ar). Após a ativação do catalisador, resfriou-se o sistema para adicionar uma nova mistura gasosa de Ar/ H_2 /cicloexeno. Cicloexeno gasoso (concentração de 2%) é obtido por meio da passagem de um fluxo de Ar (10 mL/min) por um vaporizador (Grant TX150) preenchido de cicloexeno. O banho do vaporizador foi mantido a 22 °C para conservar a pressão parcial do reagente de modo a preservar a concentração de cicloexeno na mistura dos gases. A composição final da mistura gasosa continha 2mL/min de H_2 , 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%) e 38 mL/min de Ar passando através do reator com um fluxo total de 50 mL/min. O reator foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C. Os produtos foram analisados por espectrometria de massas (QCI Series Gas

Analysers – Hiden Analytical) e cromatografia gasosa (Shimadzu GC-2010). Para a análise da mistura gasosa, o espectrômetro de massas foi operado em modo contínuo de medida de massas (1 medida por minuto), que foi medido simultaneamente com a corrente de íons correspondente para cada razão massa/carga do reagente e possíveis produtos. Para a análise por cromatografia gasosa, amostras que saiam do reator foram coletadas utilizando uma seringa para amostras gasosas (Hamilton Gastight 100 μL). Todos os gases utilizados eram de alta pureza.

Figura3: Esquema de funcionamento do equipamento CATLAB-PCS durante a reação.

3.3 Métodos de Caracterização

3.3.1 Espectrometria de absorção atômica por chama (EAAC)

As análises de EAAC foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu AA-6300. A técnica de absorção atômica foi utilizada na quantificação de Ni depositado no suporte de sílica. Para a construção da curva de calibração foi utilizado padrão de níquel para absorção atômica obtidos da SpecSol. A curva de calibração foi construída variando a concentração de 0 ppm até 2 ppm.

Para analisar a quantidade de metal nos catalisadores, realizou-se o tratamento das amostras com água régia, para a obtenção dos íons livres do metal em solução. Inicialmente, 10 mg do catalisador foi colocado em 5 mL de uma solução de água régia (HNO_3/HCl 1:3). Com o auxílio de uma chapa de aquecimento, a solução foi aquecida e mantida sob refluxo por 3 horas. Ao final do período de refluxo, as amostras foram resfriadas. Adicionou-se 5 mL de água destilada e a solução foi centrifugada a 7000 rpm, para separar o suporte de sílica remanescente. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico e avolumado para 50 mL com água destilada antes da análise.

3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em dois locais. A análise de sílica via microemulsão foi realizada no Instituto de Física (IFUSP) em um microscópio Philips CM 200 operando a 200 kV. A análise dos catalisadores foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia

(LNNano), em Campinas – São Paulo, em um microscópio JEM 2100F operando a 200 kV. Em tubos de microcentrífuga, as amostras foram preparadas suspendendo-se uma pequena quantidade (~1mg) do material em 1mL de isopropanol. A mistura foi sonicada em um aparelho de ultrasom (Branson-2000) por alguns segundos. Colocou-se uma gota da dispersão do material em uma grade de cobre revestida com carbono e formvar (type B, Ted Pella, Inc.). Cada amostra analisada foi seca por mais de 2 horas antes de ser submetida à análise. O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida do diâmetro médio de aproximadamente 100 nanopartículas com o auxílio do programa Image Tool for Windows 3.0®.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As sílicas preparadas pelo método de Stöber foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A medida foi realizada no Instituto de Química (IQUSP) em um microscópio FESEM JEOL JSM-7401F operando a 30 kV. A amostra foi preparada suspendendo-se uma pequena quantidade (~1 mg) do material em isopropanol. A solução foi sonicada em um aparelho de ultrasom (Branson-2000) por alguns segundos. Colocou-se uma gota da dispersão da amostra em uma placa de silício. A amostra foi seca por pelo menos 2 horas antes de ser submetida à análise. O tamanho médio das esferas de sílica foi estimado através da medida do diâmetro médio de aproximadamente 100 esferas com o auxílio do programa Image Tool for Windows 3.0®.

3.3.4 Cromatografia gasosa (CG)

Os produtos das reações de hidrogenação do cicloexeno foram caracterizados em um equipamento Shimadzu GC-2010, equipado com coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros contendo o polímero orgânico polietilenoglicol como fase estacionária e hélio como gás de arraste. A análise dos produtos de hidrogenação foi feita utilizando-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 40 °C, temperatura final de 200 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de gás de 1,40 mL/min. As conversões e seletividade foram calculadas baseando-se nas áreas dos picos do CG (fator de resposta = 1). A quantificação e qualificação dos picos do CG foram verificadas por comparação com os padrões obtidos de fontes comerciais.

3.3.5 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

As análises de espectroscopia de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (proposta XAFS1-17152), em Campinas – São Paulo. Os espectros foram medidos na borda K do Ni, com energia de 8,33 KeV, na linha XAFS 1, utilizando um monocromador um cristal de Si (111) e fluxo de elétrons de 1×10^{19} fótons/s. Pastilhas contendo 60 mg do pó do catalisador foram empregadas nas medidas. As medidas *in-situ* foram realizadas utilizando um fluxo de 50 mL/min de uma mistura de gases (5% de H₂ diluído em Ar) em diferentes temperaturas (temperatura ambiente até 500 °C), com rampa de aquecimento de 5 °C/min. Para garantir a reprodutibilidade dos dados obtidos, os espectros XANES do Ni metálico foram medidos e calibrados pelo alinhamento da respectiva borda de absorção do metal. A normalização dos dados obtidos foi realizada com o auxílio do programa

ATHENA (Ravel e Newville, 2005). Utilizando os correspondentes padrões, espectros de Ni e NiO foram coletados na mesma condição experimental, para avaliar a presença de NiO nos catalisadores, através da combinação linear dos espectros dos padrões (Ravel e Newville, 2005).

3.3.6 Difração de raios X em pó (DRX)

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, localizado no Instituto de Química (IQUSP). Os dados foram coletados para o ângulo de 2θ na faixa de 20 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,8s por passo. O refinamento de Rietveld foi obtido com o auxílio do programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993). Realizou-se o refinamento utilizando a forma do pico Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. Os parâmetros refinados no programa foram: background, parâmetros de forma, largura e meia altura do pico (u , x e y), fator de ocupação do átomo (anistrópico) e coeficientes de assimetria.

3.3.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi realizada no Unite de Catalyse et Chimiedu Solide, Lille – França, utilizando um equipamento convencional de alto desempenho (VG Escalab 220 XL) com monocromador Al K α ($h\nu=1486,6$ eV). As amostras para a análise foram preparadas dispersando ~2mg do catalisador sobre uma fita de carbono. O ajuste dos picos foi feito utilizando curvas de aproximação Gaussianas/Lorentzianas após a subtração de sinal de fundo (background) pelo método

de Shirley, utilizando o programa CasaXPSversion 2.2.87®. A componente do pico C 1s foi fixada a 284,8 eV para calibrar a escala da energia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e caracterização dos catalisadores

4.1.1 Preparação do suporte

Sílica (SiO_2) é um material muito utilizado como suporte para catalisadores metálicos por ser considerado um óxido irredutível e relativamente inerte a baixas temperaturas (Min, Santra e Goodman, 2003). A sílica utilizada como suporte para catalisadores pode ser obtida de fontes comerciais (Fási *et al.*, 1997; He, Zhao e Lercher, 2012; Rinaldi *et al.*, 2009) ou sintetizada a partir dos precursores, como silicato de sódio ou tetraetilortossilicato. Em busca de um maior controle da morfologia do suporte, optamos pela preparação das sílicas a serem utilizadas para a deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica. Foram empregados dois métodos distintos que permitem a preparação de sílicas esféricas de diferentes tamanhos na faixa de centenas a dezenas de nanômetros (método de Stöber e microemulsão reversa) (Jacinto *et al.*, 2008; Rossi *et al.*, 2005).

O método de Stöber (Stöber, Fink e Bohn, 1968) permite obter esferas de sílica monodispersas com tamanho de algumas centenas de nanômetros. A formação de sílica acontece em duas etapas, hidrólise e condensação. Primeiramente, ocorre a hidrólise de alcoxissilanos, onde grupos etóxi do tetraetilortossilicato (TEOS) reagem com moléculas de água para formar um intermediário contendo grupos hidroxila (**Figura 4**). Em seguida, ocorre imediatamente a condensação, onde o composto intermediário reage com o grupo etóxi do TEOS ou reage com o grupo hidroxila de outro composto intermediário para formar ligações Si-O-Si (**Figura 4**). A reação ocorre em uma solução

alcoólica, sendo amônia o catalisador básico da reação (Ibrahim, Zikry e Sharaf, 2010; Stöber, Fink e Bohn, 1968).

Figura 4: Esquema de hidrólise e condensação de alcoxissilanos na formação de ligações Si-O-Si – (a) hidrólise dos alcoxissilanos, (b) condensação entre as moléculas de alcoxissilanos (Ibrahim, Zikry e Sharaf, 2010).

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (**Figura 5a**) mostra esferas de sílica obtidas pelo método de Stöber. Com o auxílio do programa Image Tool, determinou-se o tamanho das esferas, que tem o diâmetro médio de (385 ± 80) nm. Esse suporte será chamado de SiO₂-385.

Figura 5: Imagem de MEV das esferas de sílica obtidas pelo método de Stöber (SiO_2 -385) (a). Em (b), histograma de distribuição de tamanho das esferas de sílica ajustado para a função Gaussiana.

O segundo método de preparação utilizado para a formação de nanoesferas de sílica foi o da microemulsão reversa, método descrito por Jacinto e colaboradores (Jacinto *et al.*, 2008) para a preparação de esferas de sílica contendo núcleos magnéticos e aqui adaptado para a preparação de nanoesferas de sílica. Neste procedimento, ocorre a formação de micelas reversas pela ação de um surfactante na interface óleo/água. Com isso, formam-se nanoreatores que permitem a formação de partículas de tamanho pequeno (Aubert *et al.*, 2010).

A **Figura 6** mostra o mecanismo envolvido na formação da sílica via microemulsão reversa. Primeiramente, o surfactante IGEPAL CO-520 é adicionado em cicloexano. As moléculas do surfactante formam uma micela reversa, uma vez que a parte hidrofóbica fica exposta na superfície do solvente orgânico e a parte hidrofílica, com seus grupos hidroxila, fica voltada para a micela. A adição da solução de hidróxido de amônio preenche as micelas causando um aumento do tamanho das mesmas e,

então, formando um sistema de microemulsão reversa. A adição do tetraetilortossilicato (TEOS) no sistema promove as reações de hidrólise seguida da condensação e, assim, formando as nanoesferas de sílica (Rossi *et al.*, 2014).

Figura 6: Esquema de mecanismo de formação sílica via microemulsão reversa. Adptado de (Rossi *et al.*, 2014).

A **Figura 7a** mostra a microscopia eletrônica de transmissão das nanoesferas de sílica obtidas pelo método de microemulsão reversa. As nanoesferas possuem tamanho médio de $(16,1 \pm 2,4)$ nm, que são muito menores do que as esferas produzidas pelo método Stöber. Esse suporte será chamado de $\text{SiO}_2\text{-16}$.

Figura 7: Imagem de MET de esferas de sílica obtidas via microemulsão (SiO₂-16) (a). Em (b), histograma de distribuição de tamanho das nanoesferas de sílica ajustado para a função Gaussiana.

4.1.2 Deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica

Os suportes de sílica em duas faixas de tamanhos (SiO₂-385 e SiO₂-16) foram utilizados para a deposição de nanopartículas de níquel por pulverização catódica, em diferentes tempos de deposição (8, 15, 20 e 30 min.). O equipamento utilizado para realizar a pulverização catódica foi adaptado com um sistema mecânico ressonante (**Figura 8**), que permite a agitação do suporte durante a deposição das nanopartículas (Bussamara *et al.*, 2013; Gonçalves *et al.*, 2014; Goncalves *et al.*, 2015). A **Figura 8** mostra o mecanismo de formação das nanopartículas em um suporte de SiO₂, proposto por Gonçalves e colaboradores (Goncalves *et al.*, 2015). Primeiramente, o bombardeamento de íons de argônio diretamente no alvo metálico de níquel ejeta átomos/clusters que são depositados no suporte, o qual está sendo agitado continuamente. Em seguida, ocorre a nucleação dos átomos na superfície do suporte e

agregação dos mesmos, formando pequenas ilhas de átomos, levando ao crescimento das nanopartículas (Goncalves *et al.*, 2015). Por se tratar de um suporte esférico que está sob agitação constante, diminui fortemente a cinética da nucleação e o crescimento das partículas, pois os átomos são depositados e crescem em diferentes regiões da superfície do suporte. Essas características impedem a formação de pequenas ilhas de átomos muito próximas que formariam um filme fino no suporte (Goncalves *et al.*, 2015).

Figura 8: Esquema do processo de formação das nanopartículas de níquel em um suporte pelo método de pulverização catódica. Adaptado de (Goncalves *et al.*, 2015).

A quantidade de amostra produzida por este método está relacionada ao tamanho do porta amostra do sistema mecânico ressonante, pois se houver muito material sólido no recipiente, o mesmo será perdido durante a agitação. Assim, os catalisadores foram preparados com massa fixa de 100 mg de suporte de SiO_2 por vez. Devido a essa limitação, que é inerente à máquina usada, nossos estudos iniciais foram baseados em repetições do método e quantificação da carga de metal em cada nova preparação. O objetivo inicial era verificar a reprodutibilidade do método e estabelecer

uma relação entre o tempo de deposição usado na síntese do catalisador e a carga de metal obtida para os dois tipos de sílica preparados. Todos os materiais obtidos foram analisados por espectrometria de absorção atômica (EAAC) e os resultados estão listados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Concentração de níquel depositado nos suportes de sílica em diferentes tempos de deposição.

Catalisadores	Tempo de deposição (min.)	SiO ₂ - 385 (%Ni)	SiO ₂ - 16 (%Ni)
Ni - 8	8	0,43	
		1,28	
		0,69	
		0,82	
Ni -15	15	1,63	
		1,47	
			1,38
			1,34
Ni -20	20		1,35
		2,00	
		2,77	
Ni -30	30	2,22	
		1,77	
			2,43
			2,40

Nota-se uma menor reprodutibilidade na carga de metal em relação ao mesmo tempo de deposição para os catalisadores preparados com sílica de tamanho maior (SiO_2 -385). Esse fato é inerente ao método e pode ser oriundo da dificuldade de manter o sólido sob agitação durante a deposição, podendo ter alguma relação com o fato do suporte ser maior e ter um menor ângulo de curvatura. Já os catalisadores preparados com sílica via microemulsão (SiO_2 -16) apresentaram uma maior reprodutibilidade na quantidade de metal depositado em relação ao mesmo tempo de deposição programado. Os resultados seguem a tendência esperada, quanto maior o tempo de deposição maior é a concentração de metal obtida no suporte. Estes resultados mostram que é possível estimar o quanto de metal será depositado em função do tempo de deposição programado.

Devido à baixa reprodutibilidade quanto a quantidade de material depositada no suporte SiO_2 -385, não foi possível concluir se o tamanho das partículas do suporte tem alguma influência na carga de metal, porém decidiu-se seguir o estudo somente com a sílica de tamanho menor e que tiveram maior reprodutibilidade na carga de metal obtida.

4.1.3 Caracterização morfológica e estrutural

A análise morfológica foi realizada para catalisadores preparados com sílica via microemulsão para os tempos de deposição de 15 e 30 minutos (Ni-15/SiO_2 -16 e Ni-30/SiO_2 -16). A micrografia do catalisador de Ni-15/SiO_2 -16 pode ser observada na **Figura 9**. Pelas micrografias apresentadas, verifica-se que pequenas nanopartículas esféricas estão depositadas na superfície do suporte. A micrografia com campo escuro

(Figura 9a) mostra pequenas partículas depositadas homogeneamente em cima da sílica. O tamanho médio obtido pelo ajuste do histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas apresentado na Figura 9c é de $(2,5 \pm 0,3)$ nm.

Figura 9: (a) Imagem de MET com campo escuro de alto ângulo anular de nanopartículas de Ni-15/SiO₂-16, (b) Imagem de MET de nanopartículas de Ni-15/SiO₂-16. Em (c), histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas ajustado para a função Gaussiana.

A micrografia do catalisador de Ni-30/SiO₂-16 pode ser observada na **Figura 10**. Analisando as micrografias, nota-se uma grande população de nanopartículas de níquel, que vão se depositando perto uma das outras. O tamanho médio obtido pelo ajuste do histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas apresentado na **Figura 10c** é de $(3,0 \pm 0,6)$ nm.

Figura 10: Imagem de MET de nanopartículas de Ni-30/SiO₂-16 (a) e (b). Em (c), histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas ajustado para a função Gaussiana.

Embora a determinação do tamanho médio das nanopartículas de níquel seja difícil nessas amostras, pois muitas nanopartículas estão sobrepostas, o que dificulta a precisão da medida no momento de selecionar uma nanopartícula isolada, podemos afirmar que houve apenas um pequeno incremento de tamanho das nanopartículas de níquel quando o tempo de deposição de níquel sobre o suporte foi aumentado de 15 para 30 minutos. Já a quantidade de nanopartículas presente no suporte aumentou bastante se for comparado à amostra de 15 minutos de deposição, o que era de se esperar, pois a quantidade de metal quase dobrou, passando de uma média de 1,3 % para 2,4 % em massa para amostras preparadas em 15 e 30 minutos de deposição, respectivamente.

As amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX) para obter informações sobre as fases cristalinas de níquel presente. Os difratogramas da **Figura 11** mostram o padrão de difração de raios X das nanopartículas de Ni depositadas durante 15 e 30 minutos. As difrações de Bragg presentes em valores de 2 theta de 44,5, 51,9 e 76,4°, correspondem aos respectivos planos cristalográficos do níquel no estado metálico com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (ver PDF 87-712). Como a difração de raios X não é uma análise superficial, os picos referentes ao óxido de níquel (NiO) não aparecem nos difratogramas, porém não se pode descartar a presença dessa espécie na superfície do material. O primeiro pico largo nas **Figura 11a** e **b**, entre 20 e 30 graus, é referente ao suporte de sílica utilizado, que é amorfa. É possível ver pela **Figura 11** que os picos de difração referente aos planos 111 e 200 são largos, resultado esperado devido ao pequeno tamanho das nanopartículas. Após o refinamento pelo método de Rietveld utilizando o programa FullProfSuite, obteve-se a

densidade de $8,909 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e o volume de $43,763 \text{ \AA}^3$ para os dois catalisadores analisados, valores que estão de acordo com os dados da literatura (PDF 87-712).

Figura 11: Padrão de difração de raios X: (a) Ni-15/SiO₂-16 e (b) Ni-30/SiO₂-16.

Analisando os dois difratogramas, evidencia-se maior intensidade em todos os picos para a amostra de 30 minutos. Isso era esperado, uma vez que amostras com maior tempo de deposição são constituídas de maior carga de metal sobre a superfície do suporte de SiO₂.

A análise química de superfície do catalisador foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A **Figura 12** mostra a deconvolução do espectro de XPS para a região de Ni 2p do catalisador Ni-30/SiO₂-16. Pela análise do espectro da **Figura 12**, a amostra apresenta uma fase única na superfície (NiO), com

um pico principal em 856,3 eV, e o pico satélite em 862,4 eV (Chen *et al.*, 2012; Grosvenor *et al.*, 2006; Matienzo *et al.*, 1973). O espectro não contém o pico referente ao Ni (0). A presença de somente óxido de níquel na superfície, tal como preparado, é devido à oxidação do níquel durante a armazenagem. A oxidação do níquel pode ocorrer pela exposição da amostra ao ar, por menor que seja o tempo de exposição. Como o níquel nanoparticulado possui uma área superficial maior, essa oxidação é ainda mais facilitada. A oxidação do níquel pode ser completa ou parcial (na superfície do material). Através dos dados obtidos por difração de raios X, verifica-se apenas a fase de Ni metálico, porém, pela análise de XPS foi possível detectar a presença de óxido de níquel (NiO) superficialmente.

Figura 12: Espectro de XPS e deconvolução da linha de fotoemissão de Ni 2p para o catalisador Ni-30/SiO₂-16.

4.2 Estudos *ex-situ* e *in-situ* por espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada para obter informações estruturais e eletrônicas a partir dos níveis mais internos dos átomos de níquel das nanopartículas logo após serem depositadas pelo método de pulverização catódica e *in-situ* durante tratamento da amostra em uma atmosfera redutora de 5% de H₂ (diluído em argônio). As espécies de níquel presentes na amostra foram quantificadas através de um ajuste do tipo combinação linear (CL) dos espectros de XANES dos padrões de Ni e NiO com os espectros das amostras medidas nas mesmas condições de análise. Para isso foi utilizada a ferramenta de Combinação Linear (CL) do programa ATHENA (pacote de software da IFEFFIT). A combinação linear faz uma análise da concentração das fases presentes na amostra com base nos padrões de níquel metálico e óxido de níquel(II).

Primeiramente, os espectros XANES do Ni metálico foram medidos e calibrados utilizando a borda de absorção na energia de 8,33 keV. A **Figura 13** mostra o perfil dos espectros de XANES dos padrões Ni e NiO.

Figura 13: Espectros de XANES dos padrões de Ni e NiO.

Todos os experimentos de XAS foram realizados utilizando-se uma amostra como preparada de Ni-30/SiO₂-16. A **Figura 14** mostra o espectro de XANES e o resultado do ajuste da combinação linear para essa amostra medida em temperatura ambiente. O resultado da CL entre a amostra e os padrões de Ni e NiO revela que a concentração das fases presentes na amostra é de 61,3 e 38,7% de Ni e NiO, respectivamente. Como esperado, a amostra recém preparada apresentou uma fase de NiO minoritária. O resultado de XANES para essa amostra corrobora com ambos os resultados de DRX e XPS. Como vimos anteriormente, o resultado de DRX mostrou apenas a presença de Ni metálico na amostra, enquanto que o resultado obtido por XPS apresentou somente óxido de níquel sobre a superfície da amostra. A combinação dos resultados das técnicas de DRX, XPS e XANES mostrou-se fundamental para o entendimento da estrutura e da composição química do catalisador.

Figura 14: Espectro de XANES da borda K de para o catalisador Ni-30/SiO₂-16 como preparado.

A **Figura 15** mostra a evolução dos espectros de XANES da transição de fase de NiO para Ni quando a amostra como preparada foi submetida a tratamento térmico até 500 °C em uma atmosfera redutora de H₂ (5%) diluído em Ar. A **Figura 15** mostra dois ombros nos espectros de XANES em duas regiões de absorção, chamadas aqui de “1” e “2”. O primeiro ombro “1” é a absorção em 8,33keV, que corresponde a região de pré-borda, que é referente a transição de elétrons para o primeiro orbital vazio 3d. Nessa região a absorção é pouco intensa, pois Ni²⁺ é um cátion d⁸ que tem o orbital 3d quase totalmente preenchido, diminuindo a probabilidade de ocorrer transições (Galoisy, 1993; Rothe *et al.*, 2000). A redução da amostra é fácil de ser visualizada pela borda de absorção em 8,35 keV (região “2”). Nas temperaturas ambiente e 75 °C, a amostra está parcialmente oxidada (como foi observado por XPS). A mudança do estado de oxidação do NiO para Ni ocorre ao aumentar a temperatura de 75 para 200 °C, onde ocorre uma

mudança no perfil do espectro na região “2”. O pico de grande absorção característico de NiO muda para um pico de baixa absorção (“2”), que é característico de Ni metálico. Os espectros permanecem sem grandes alterações a partir de 350 °C até a temperatura final do experimento (500 °C), evidenciando que a maioria das espécies de Ni, ou todas, foram reduzidas.

Figura 15: Evolução em três dimensões dos espectros de XANES da borda K de Ni em função da temperatura para o catalisador Ni-30/SiO₂-16 como preparado. Condições: temperatura 25°C – 500 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de 50 mL/min de H₂ (5%) diluído em Ar.

A **Figura 16** mostra os espectros de XANES e o resultado dos ajustes da combinação linear dos padrões de Ni e NiO para as amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico (atmosfera de 5% H₂).

Figura 16: Combinação linear entre a amostra Ni-30/SiO₂-16 e os padrões de Ni e NiO em função da temperatura: a) 25 °C, b) 75 °C, c) 200 °C, d) 300 °C, e) 400 °C e f) 500 °C.

A **Figura 16** mostra como o catalisador se comporta com o aumento da temperatura em presença de gás H_2 . O estado reduzido aumenta com o aumento da temperatura, até chegar a 100% de níquel metálico. Como vimos na **Figura 14**, a amostra como preparada contém 61% de níquel metálico na temperatura ambiente. Ao aumentar a temperatura até 75 °C, a amostra não reduz, pois ainda apresenta 61% de níquel metálico. Ao elevar a temperatura para 200 °C, a amostra foi reduzida parcialmente e apresentou uma concentração de 82,5% da fase de níquel metálico. A amostra é reduzida totalmente, 100% de níquel metálico, apenas entre 300 e 400 °C, como pode ser visto na **Figura 16**.

A evolução das concentrações das fases Ni e NiO pode ser melhor visualizada na **Figura 17** que mostra as respectivas concentrações das fases determinadas por combinação linear entre os espectros de XANES da amostra com os espectros dos padrões de Ni e NiO. Como pode ser visto na **Figura 17**, a concentração da espécie de NiO vai reduzindo com o aumento da temperatura, até alcançar 100 % de níquel metálico a partir de 360 °C. Esse resultado mostra que as medidas de absorção de raios X *in-situ* na região de XANES são uma ferramenta poderosa para determinar o estado de oxidação de nanopartículas de níquel. Conhecendo-se a exata temperatura de redução total ou parcial das nanopartículas de Ni, é possível realizar um pré-tratamento térmico *ex-situ* nas amostras antes de serem utilizadas como catalisadores, a fim de obter a fase mais ativa para a reação catalítica desejada.

Figura 17: Concentração das fases Ni e NiO para o catalisador Ni-30/SiO₂-16 em função da temperatura. Condições: temperatura 25 °C – 500 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de 50 mL/min de H₂ (5%) diluído em Ar.

A fim de investigar a oxidação espontânea das nanopartículas de Ni preparadas por pulverização catódica, o catalisador como preparado foi mantido exposto ao ar durante 1 ano. Após 3 meses de estocagem em ar, foram realizadas medidas de XANES e os resultados da combinação linear está apresentado na **Figura 18**. A combinação linear entre a amostra como preparada e os espectros padrões de Ni e NiO mostra que o catalisador tem uma composição de 59 e 41% de Ni e NiO, respectivamente. Após 1 ano exposto ao ar, o catalisador apresentou 49,6 e 50,4% de Ni e NiO, respectivamente. Isso mostra que os catalisadores de níquel, preparados via pulverização catódica, apresentam uma oxidação apenas parcial quando armazenados ao ar por um período de tempo prolongado. Devido ao elevado número de átomos de superfície, nanopartículas de Ni tendem a oxidar parcialmente a NiO quando armazenadas em ar (Karmhag, Niklasson e Nygren, 2001). No entanto, a camada de

óxido de níquel formada na superfície do catalisador, quando exposto ao ar após ser preparado por pulverização catódica, foi capaz de atuar como proteção para que o material não se oxide completamente ou mais internamente, por isso nos resultados das análises de XAS e DRX ainda apresentam níquel na forma metálica.

Figura 18: Combinação linear entre a amostra Ni-30/SiO₂-16e os padrões de Ni e NiO em função da temperatura: a) como preparado, b) após 3 meses e c) após 1 ano.

Outra região de interesse na espectroscopia de absorção de raios X é a parte EXAFS (*Espectroscopia de Absorção de Raios X de Estrutura Fina Estendida*), que fornece informações sobre a distância, número de vizinhos ao redor do átomo central e Fator de Debye-Waller (Anspoks e Kuzmin, 2011). As **Figura 19a** e **b** mostram os espectros de EXAFS e a transformada de Fourier, respectivamente, da amostra como preparada e medida em temperatura ambiente com fluxo de 50 mL/min de H₂ (5%) diluído em Ar.

Figura 19: Espectros de EXAFS da borda K de Ni do catalisador Ni-30/SiO₂-16. (a) Transformada de Fourier (FT) em espaço-k e (b) FT em espaço-R.

Os dados obtidos foram ajustados com dados simulados utilizando padrão de óxido de níquel (NiO) e os ajustes foram feitos até a segunda esfera de coordenação (primeira camada Ni-O e segunda camada Ni-Ni) dos átomos (Anspoks e Kuzmin, 2011). Os dois primeiros picos na **Figura 19a** correspondem as duas primeiras camadas de coordenação ao redor do átomo de níquel, e são compostas de átomos de oxigênio (O) e níquel (Ni) (Anspoks e Kuzmin, 2011). A distância de ligação de Ni-O é

de 2,08 Å e a distância de ligação de Ni-Ni é de 2,94 Å (**Figura 19b**), dados que estão de acordo com a literatura (Anspoks e Kuzmin, 2011; Pandya, 1990). A **Tabela 2** resume os resultados obtidos após o melhor ajuste alcançado. Nota-se que o átomo de níquel possui número de ligação menor em sua primeira camada de coordenação e na segunda camada de coordenação possui número de ligação maior. Os valores do fator de Debye-Waller diferenciam ligeiramente dos valores encontrados na literatura (Anspoks e Kuzmin, 2011), uma vez que esse valor representa a perturbação estrutural do material e tendem a ter valores maiores para nanopartículas quando comparados ao material massivo (bulk) (Peck e Langell, 2012). O valor encontrado na literatura é menor do que o calculado para este tipo de material, indicando o tamanho reduzido das nanopartículas de níquel via pulverização catódica.

Tabela 2: Parâmetros estruturais calculados por EXAFS para a amostra Ni-30/SiO₂-16.

Amostra	Ligação	^a R (Å)	^b NC	^c σ ² (10 ⁻² Å ²)
Ni/SiO ₂	Ni-Ni	2,94±0,03	10,5 ±0,1	0,96 ±0,01
	Ni-O	2,08±0,05	5,3 ±0,1	1,82 ±0,01

a Distância de ligação em Angstroms; b Número de ligação; c Fator de Debye-Waller.

4.3 Estudo da atividade catalítica em reações de hidrogenação

4.3.1 Reação em fase líquida

Os catalisadores de Ni suportados em sílica (Ni-15/SiO₂-16, Ni-30/SiO₂-16) foram testados em reações de redução de alquenos, utilizando cicloexeno como substrato modelo. O produto da redução do cicloexeno é o cicloexano (**Figura 20**).

Figura 20: Reação de redução do cicloexeno.

Os experimentos foram realizados adicionando-se o catalisador a um reator de vidro do tipo Fischer-Porter. Em seguida, deixou-se o reator, com o catalisador, em atmosfera de hidrogênio (1 atm de pressão de H₂) em temperatura constante de 75 °C em banho de silicone por 1 hora. Esse procedimento foi adotado na tentativa de tratar a superfície do catalisador, conforme descrito por Costa e colaboradores (Costa *et al.*, 2012). O reagente (cicloexeno) foi colocado no reator sob atmosfera inerte na proporção molar de 1200/1 (alqueno/catalisador). O reator foi levado novamente ao banho de silicone na temperatura constante de 75 °C e carregado com 6 atm de pressão de H₂. Manteve-se a reação com uma taxa de agitação de ~700 rpm com o auxílio de um agitador magnético. A reação pode ser monitorada pela queda de pressão de H₂, este que é consumido na reação de redução, em função do tempo. Os catalisadores não apresentaram atividade catalítica mensurável, ou seja, não houve

consumo de hidrogênio pelo período de tempo de 24 horas. A falta de atividade é um forte indício de que a temperatura empregada no processo de ativação não foi suficiente para reduzir o óxido metálico. Assim, foi testada outra metodologia de ativação que consistiu em deixar o catalisador em atmosfera de hidrogênio (1 atm de pressão de H_2) na temperatura de 200 °C durante 1 hora, visto que, conforme dados obtidos por XAS, o catalisador nessas condições apresenta cerca de 82% de níquel metálico. Após utilizar essa metodologia, fez-se o monitoramento de hidrogênio por mais de 24 horas, em várias tentativas, porém os catalisadores não apresentaram atividade catalítica na reação de hidrogenação do cicloexeno. Todas as amostras foram analisadas por CG para verificar se houve alguma conversão, mas não foi verificado o pico referente ao produto (cicloexano). Para verificar o método experimental, fez-se um teste com um catalisador comercial de Ni Raney, ativado previamente e contendo 63% de Ni, nas mesmas condições experimentais. Empregando o catalisador comercial, após 1 hora e meia de reação, todo o reagente foi convertido em produto, confirmando que a metodologia empregada estava correta. Uma última tentativa empregando o catalisador preparado por pulverização catódica foi realizar a reação em alta pressão (20 atm), mas também não houve conversão. Até o momento não encontramos uma justificativa para a baixa atividade do catalisador de níquel preparado por deposição catódica para reações em fase líquida, mas é provável que esteja relacionado ao tamanho das nanopartículas obtidas. Nanopartículas muito pequenas apresentam uma quantidade de átomos de cantos e arestas grandes em relação aos planos onde ocorre o processo de quimissorção de hidrogênio, como as faces Ni (111) (Yang e Whitten, 1988), podendo tornar o processo de ativação do H_2 pouco eficiente. Outra possibilidade é a baixa concentração do gás H_2 , pois o gás tem que solubilizar no

cicloexeno para depois entrar em contato com o catalisador. Os resultados obtidos em fase líquida foram pouco promissores, mas nos levaram a realizar estudos mais detalhados da reação de hidrogenação do cicloexeno em fase gasosa, onde não há problemas de difusão do gás no líquido e maiores temperaturas de pré-tratamento e reação podem ser empregadas.

4.3.2 Reação em fase gasosa

Não há na literatura relatos de testes catalíticos com catalisadores de níquel preparados pelo método da pulverização catódica, fato que estimulou ainda mais o nosso interesse em estudar esse catalisador em hidrogenações em fase gasosa em uma faixa mais ampla de temperatura. Na literatura (Goncalves *et al.*, 2015), há um trabalho com um catalisador de cobre, preparado por pulverização catódica, que se mostrou bastante ativo na reação de oxidação de monóxido de carbono em fase gasosa. Os catalisadores de níquel são mais conhecidos por sua excelente atividade como catalisadores para as reações de hidrogenação de grupos nitro (Samuelsen, Garik e Smith, 1950), de benzeno (Martin e Dalmon, 1982), de etileno (Kokes e Emmett, 1960).

Mais uma vez, o substrato escolhido foi o cicloexeno, porém na reação em fase gasosa, além da reação de hidrogenação que produz cicloexano, também ocorre a formação de benzeno, por meio da reação de desproporcionamento do cicloexeno que ocorre em altas temperaturas (**Figura 21**) (Boudart e McConica, 1989; Bunjes *et al.*, 1997; Segal, 1978).

Figura 21: Reação de desproporcionamento do cicloexeno.

As primeiras reações foram realizadas com o catalisador Ni-30/SiO₂-16. A reação foi realizada em um reator tubular de quartzo passando uma mistura de gases (cicloexeno/Ar/H₂) com fluxo total de 50 mL/min. A mistura gasosa continha um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de argônio/cicloexeno(2%). O vapor de cicloexeno foi obtido passando-se um fluxo de argônio em um vaporizador contendo cicloexeno a 22 °C, temperatura estabelecida para obter a concentração de 2% de cicloexeno em argônio. O reator foi aquecido em uma taxa de 5 °C/min da temperatura ambiente até 450 °C. A mistura dos gases que passa pelo reator, ou seja, pelo catalisador, segue direto por meio de um capilar aquecido até o espectrômetro de massas, que está acoplado ao sistema. Para a análise da mistura gasosa, o espectrômetro de massas foi operado em modo contínuo de medida de massas (1 medida por minuto), permitindo a análise simultânea da corrente de íons correspondente à razão massa/carga do reagente e possíveis produtos. O sinal do argônio ($m/z = 40$ uma) foi usado como padrão interno. A **Figura 22** mostra o perfil obtido para a reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em função da temperatura utilizando somente o suporte (SiO₂-16) e o catalisador Ni-30/SiO₂-16. O catalisador como preparado e sem ter sido submetido a nenhum processo de ativação

foi comparado com o catalisador previamente ativado com fluxo de 5 mL/min de H₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora. Os dois catalisadores apresentaram perfis de reação distintos.

Figura 22: Perfil de consumo de cicloexeno na reação de hidrogenação em fase gasosa para o suporte de sílica e para o catalisador (Ni-30/SiO₂-16) como preparado e previamente ativado (com fluxo de 5 mL/min de H₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora). Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 450 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.

Pela análise da **Figura 22**, evidencia-se que o suporte de sílica é inerte frente a este tipo de reação. Visivelmente, o catalisador ativado possui melhor desempenho comparado a um catalisador como preparado sem qualquer tipo de tratamento. O início da reação se dá em uma temperatura menor, aproximadamente 85 °C, enquanto o catalisador não ativado ocorre em uma temperatura maior, aproximadamente 140 °C. A

ativação do catalisador em 200 °C reduz o NiO da superfície do catalisador, de acordo com os dados de XANES *in situ*, tornando-o mais ativo. Na reação com o catalisador não ativado, a redução do NiO a Ni deve ocorrer simultaneamente com a reação de desproporcionamento do cicloexeno. O estudo realizado por XANES *in situ* (**Figura 15**) comprova que é necessária uma temperatura superior a 100 °C para que haja uma redução significativa de NiO da superfície do catalisador. Se compararmos a temperatura em que ocorre a redução do metal, na análise por XANES, com a temperatura que a reação se inicia para o catalisador não ativado, elas estão muito próximas. Isso pode ser um indício de que o catalisador como preparado tenha NiO na forma de uma camada externa e os 61% de Ni metálico, ou 59% após 3 meses, não é suficiente para torná-lo ativo, sendo necessário o tratamento térmico com fluxo de H₂ para promover a redução dos átomos na superfície para que mais sítios ativos estejam disponíveis e, assim, ocorrer a reação.

A **Figura 23** mostra os produtos obtidos na reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno catalisada por níquel em função da temperatura.

Figura 23: Distribuição de produtos da hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em fase gasosa para o catalisador (Ni-30/SiO₂-16) como preparado e previamente ativado (fluxo de 5 mL/min de H₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora). Em (a) cicloexano e (b) benzeno. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 $^{\circ}\text{C}$ – 450 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; pressão de 1 atm.

Conforme mostrado na **Figura 22**, o catalisador ativado consumiu maior quantidade de reagente e, como esperado, apresentou sinais mais intensos de formação dos produtos em $m/z=84$ e $m/z=78$, para cicloexano e benzeno, respectivamente (**Figura 23**), comparado ao catalisador como preparado. Aparentemente, o benzeno produz um sinal de massas de maior intensidade, porém ainda é precoce afirmar que ele está sendo produzido em maior quantidade do que o cicloexano durante a reação (os produtos serão quantificados por cromatografia gasosa, como será apresentado mais adiante). Os dois produtos começam a ser obtidos praticamente a partir da mesma temperatura. De acordo com a literatura, a reação de hidrogenação-desidrogenação do cicloexeno é uma reação dependente da temperatura (Fási *et al.*, 1997). A hidrogenação é uma reação que ocorre somente em baixas temperaturas (≤ 400 K ou 127 °C), enquanto as reações de hidrogenação e desidrogenação ocorrem simultaneamente entre ~ 400 a 600 K. A desidrogenação é dominante em temperaturas ≥ 600 K (327 °C) (Corson e Ipatieff, 1939; Hessel, Hardt e Löwe, 2004; Rioux *et al.*, 2008). Na **Figura 23**, a reação de hidrogenação com a formação de cicloexano atinge o máximo em temperaturas mais baixas e a reação de desidrogenação com a formação de benzeno atinge o máximo em maiores temperaturas. O produto de hidrogenação atinge o máximo em aproximadamente 110 °C para o catalisador ativado e 145 °C para o catalisador como preparado e, então, decresce com o aumento da temperatura, ou seja, a reação ocorre em uma janela de temperatura apenas. O produto de desidrogenação atinge o máximo em uma temperatura mais elevada (acima de 150 °C) e a reação ocorre numa janela de temperatura maior que o produto de hidrogenação (até aproximadamente 260 °C). Em 220 °C, o produto de desidrogenação tem um decrescimo e passa a não ser produzido

próximo a 300 °C. Paál mediu a taxa máxima para a reação de reforma de hidrocarbonetos e demonstrou que está relacionada ao efeito do hidrogênio presente. Quando a temperatura da reação aumenta, em pressão constante de hidrogênio, o hidrogênio presente e a taxa de reforma de hidrocarbonetos diminuem (Paál, 1985). A hidrogenação do cicloexeno é favorável termodinamicamente em baixas temperaturas ($\Delta G_h = -18 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 298 K), enquanto a desidrogenação é favorecida em altas temperaturas ($\Delta G_d = -11 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 600 K) (Rioux *et al.*, 2008; Vong e Sermon, 1987). Tem sido sugerido que essas duas reações (hidrogenação e desidrogenação) ocorram em sítios distintos na superfície do catalisador. A desidrogenação do cicloexeno ocorre preferencialmente em sítios de baixa coordenação, que prevalece em pequenas partículas, e o hidrogênio adsorvido pode migrar de sítios de baixa coordenação para sítios de alta coordenação, onde ele desorve na forma de H_2 ou reage com o cicloexeno adsorvido na superfície do catalisador para formar cicloexano (Rioux *et al.*, 2008).

Novas reações com catalisadores Ni-15/SiO₂-16 e Ni-30/SiO₂-16 ativados previamente foram realizadas no mesmo reator tubular de quartzo passando uma mistura de gases com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%). O reator foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C. Na **Figura 24**, podemos visualizar as curvas de consumo de reagente (cicloexeno) e de formação dos produtos (cicloexano e benzeno) para os dois catalisadores em função da temperatura. Foram empregadas massas iguais de cada sólido, portanto diferentes quantidades de níquel. Os catalisadores Ni-15/SiO₂-16 e Ni-30/SiO₂-16 contêm 1,3 e 2,4% de Ni depositados na superfície do suporte, respectivamente.

Figura 24: Perfil da reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em fase gasosa para os catalisadores Ni-15/SiO₂-16 e Ni-30/SiO₂-16, previamente ativados com fluxo de 5 mL/min de H₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 200 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.

Conforme mostrado na **Figura 24**, o catalisador contendo maior quantidade de metal (30 minutos de deposição) deu início à reação de hidrogenação do cicloexeno produzindo cicloexano em temperatura mais baixa (praticamente a partir de 80 °C) que o catalisador que contém menos metal. Este último mostra a produção de cicloexano somente a partir de 110 °C e apresentou atividade para hidrogenação em uma janela de temperatura muito mais estreita. Verificam-se também sinais de maior intensidade para as curvas dos produtos para o catalisador com maior quantidade de metal. Nesta reação, amostras gasosas foram retiradas em duas temperaturas (110 °C e 200 °C) e analisadas por cromatografia gasosa para verificar a composição do gás e a relação entre os produtos obtidos. As composições dos gases estão na **Figura 25**.

Figura 25: Composição do gás obtida por cromatografia gasosa para a reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno com o catalisador Ni-30/SiO₂-16. Amostras coletadas em (a) 110 °C e (b) 200 °C.

A composição da amostra gasosa coletada em 110 °C (**Figura 25a**) corresponde a 85% de cicloexeno, 10% de cicloexano e 5% de benzeno, o que sugere uma conversão de cicloexeno, nesta temperatura, de 15%, sendo que a seletividade é de 67% do produto de hidrogenação e 33% do produto de desidrogenação. Considerando o volume molar de um gás ideal (22,4 L/mol), pode-se estimar que a taxa de reação é de 1,6 (mol/h·g-Ni). Em 200 °C, a conversão passou a ser de 18% sendo que a seletividade é de 11% do produto de hidrogenação e 89% do produto de desidrogenação. A taxa de reação estimada é de 1,9 (mol/ h·g-Ni). Os dados obtidos por cromatografia gasosa evidenciam que reação de hidrogenação ocorre em temperatura mais baixa e a formação de benzeno aumenta com o aumento da temperatura. Isso corrobora com dados da literatura, onde a hidrogenação do cicloexeno em baixas temperaturas é termodinamicamente favorável, enquanto a desidrogenação domina em altas temperaturas, e essa mudança ocorre com uma

pequena variação de temperatura (Corson e Ipatieff, 1939; Fási *et al.*, 1997; Hessel, Hardt e Löwe, 2004; Rioux *et al.*, 2008). Apesar do sinal de benzeno se revelar muito intenso no perfil da reação obtido por análise de massas, o que continua predominante na composição do gás é o cicloexeno, revelando que a conversão nas condições em fluxo estudadas não ultrapassa 18% (ver patamar obtido na **Figura 22**). Caso o interesse seja aumentar a conversão, a massa de catalisador deveria ser aumentada (o que nem sempre é possível em função da configuração do reator) ou a concentração do cicloexeno (ou mesmo o fluxo total dos gases) deveria ser diminuída.

O catalisador Ni-30/SiO₂-16 foi submetido a três ciclos de aquecimento e resfriamento em reações consecutivas para avaliar a sua estabilidade térmica. A reação foi realizada com uma mistura gasosa que continha um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%). O reator foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C. Em seguida, o sistema foi resfriado na presença de um fluxo de 50 mL/min de argônio. Esse ciclo de reação com aquecimento até 200 °C, seguido do resfriamento em atmosfera inerte, foi repetido mais duas vezes. As curvas de consumo de cicloexeno e formação dos produtos estão apresentadas na **Figura 26**.

Figura 26: Perfil da reação de hidrogenação e desidrogenação de cicloexeno em fase gasosa para o catalisador (Ni-30/SiO₂-16) previamente ativado com fluxo de 5 mL/min de H₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora. Ciclo de três reações consecutivas. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 25 °C – 200 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min; pressão de 1 atm.

O catalisador foi ativo nas três reações, porém a produção de benzeno diminuiu no último ciclo. O sinal gerado pela produção de cicloexano é muito difícil de ser diferenciado, mas é possível destacar um ponto interessante. O catalisador quando ativado previamente, tem um sinal de cicloexano máximo em aproximadamente 110 °C. No segundo e terceiro ciclo, evidencia-se que o máximo se desloca para aproximadamente 140 °C. Como não houve outro tratamento com H₂ entre as reações, espécies podem estar adsorvidas na superfície do catalisador, o que pode influenciar na perda de atividade do catalisador. Também não podemos descartar a degradação que o catalisador pode sofrer com o tratamento térmico até 200 °C, durante a reação e

resfriamento. O aquecimento de um catalisador pode ocasionar a perda da área superficial catalítica devido ao crescimento do cristalito (Argyle e Bartholomew, 2015). Buscando obter mais informações sobre a estabilidade do catalisador ao longo do tempo, uma reação foi acompanhada por 24 horas, fixando a temperatura em 140 °C, nas mesmas condições experimentais estudadas anteriormente. Os produtos obtidos ao longo do tempo podem ser vistos na **Figura 27**.

Figura 27: Variação da proporção dos produtos em função do tempo de reação com o catalisador Ni-30/SiO₂-16. Condições: mistura gasosa com um fluxo de 38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e de 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%); temperatura 140 °C; pressão de 1 atm.

O catalisador apresentou perda de atividade ao ser submetido à reação de hidrogenação/desidrogenação de cicloexeno por um longo período de tempo, pois os sinais dos produtos diminuem continuamente ao longo do tempo. A perda de atividade

na reação de hidrogenação tem sido atribuída ao acúmulo de cicloexeno ou benzeno adsorvido na superfície do catalisador e bloqueando sítios ativos (Boudart e McConica, 1989; Vong e Sermon, 1987). Boudart estudou a reação de hidrogenação do cicloexeno em fase gasosa com um catalisador de níquel e verificou que ao longo das reações o catalisador perdia a atividade devido ao benzeno adsorvido na superfície, mas a atividade era regenerada ao tratar o catalisador com hidrogênio (Boudart e McConica, 1989). Van Meerten e colaboradores (Meerten, Van, Verhaak e Coenen, 1976; Meerten, van e Coenen, 1977; Meerten, van, Graaf, de e Coenen, 1977) estudaram a adsorção de benzeno e cicloexano na superfície de níquel e verificaram traços de cicloexano adsorvidos na superfície, que é também facilmente removido pelo tratamento com hidrogênio, e o benzeno existente está quimissorvido, sendo necessário o tratamento com hidrogênio em alta temperatura (400 °C ou acima) para sua remoção da superfície do catalisador. Então, o catalisador utilizado no experimento de 24 h poderia ser reativado através do tratamento térmico com hidrogênio. O próximo passo foi tratar o catalisador utilizado no teste de estabilidade por 24 h com fluxo de 5 mL/min de H₂ e de 45 mL/min de Ar a 200 °C durante 1 hora. Em seguida, o catalisador foi submetido à mistura reacional contendo cicloexeno (38 mL/min de argônio, 2 mL/min de hidrogênio e 10 mL/min de Ar/cicloexeno (2%)) e a sua atividade catalítica foi recuperada. Isso mostra que a desativação do catalisador é temporária e a atividade catalítica pode ser regenerada através do tratamento térmico com hidrogênio, que remove as espécies adsorvidas (cicloexano e/ou benzeno) na superfície do catalisador.

5 CONCLUSÕES

- O método da pulverização catódica permitiu a preparação de catalisadores com alto teor de níquel metálico pela deposição de nanopartículas de níquel, com tamanho médio inferior a 3,0 nm, sobre sílica. A porcentagem de níquel depositada sobre a superfície do suporte é proporcional ao tempo de pulverização escolhido. Quanto maior o tempo de pulverização, mais nanopartículas são depositadas sobre o suporte de SiO₂.
- Os padrões de difração de raios X mostraram que os catalisadores são constituídos por níquel metálico. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X complementou os dados de difração de raios X, evidenciando a presença de óxido de níquel na superfície do catalisador.
- A espectroscopia de absorção de raios X contribuiu para o melhor entendimento da estrutura local e de como o catalisador evoluiu frente ao tratamento térmico. O tratamento térmico em fluxo de gás H₂ mostrou que a redução total do NiO a Ni ocorre entre 300 e 400 °C. Através da combinação linear dos espectros pôde-se estimar a composição do catalisador (níquel metálico e óxido de níquel (NiO)) em função da temperatura de tratamento. O catalisador como preparado possui 61% de níquel metálico e após 3 meses exposto ao ar, continua com 59% de níquel metálico. Essa mesma amostra continuou sendo exposta ao ar e após um ano permaneceu com 49% de níquel metálico, o que caracteriza um catalisador resistente à oxidação completa quando exposto ao ar por um tempo prolongado. Os dados de EXAFS mostraram que a vizinhança do átomo de Ni em sua primeira camada de coordenação é composta de oxigênio e a segunda camada composta por níquel.

- Os catalisadores preparados por pulverização catódica não foram ativos para a reação de hidrogenação do cicloexeno em fase líquida, nas condições estudadas.
- Os catalisadores preparados por pulverização catódica foram ativos para a reação de hidrogenação do cicloexeno em fase gasosa, porém foi constatado que pode ocorrer a hidrogenação, com formação de cicloexano, e a desidrogenação, formando benzeno.
- Um processo de pré-tratamento com gás hidrogênio torna o catalisador mais ativo comparado ao catalisador como preparado. Evidenciou-se a necessidade da ativação (redução) do catalisador antes da reação devido à formação de uma camada de óxido na superfície durante o armazenamento.
- O catalisador apresentou perda da atividade catalítica ao ser submetido a 24 horas contínuas de reação a 140 °C, que pode ser atribuída a adsorção de benzeno na superfície do catalisador. Neste caso, trata-se de uma desativação temporária e a atividade pode ser regenerada com o tratamento térmico sob fluxo de hidrogênio. Estudos mais detalhados da morfologia do catalisador usado são necessários para descartar qualquer mudança estrutural, sinterização ou outro processo de desativação permanente.

6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos nesse trabalho foram interessantes, principalmente, por se obter um catalisador contendo nanopartículas de níquel com mais de 60% de níquel metálico, a partir de uma técnica pouco explorada. Essa é uma técnica simples que necessita somente do alvo metálico, visto que outras técnicas de preparação de nanopartículas necessitam de solvente e estabilizante, quando se tem acesso ao equipamento de sputtering. Embora a atividade do catalisador não tenha sido satisfatória para as reações em fase líquida, seria interessante continuar o estudo deste tipo de catalisador empregando outros processos de ativação, outras condições reacionais e outros substratos, como etileno ou compostos contendo o grupo funcional nitro. Faz-se necessário realizar um estudo mais detalhado do processo de desativação e propor mudanças no suporte para aumentar a estabilidade. Os estudos devem continuar para preparar mais catalisadores com diferentes tempos de pulverização para obter um maior número de amostras com diferentes cargas de metal. Outro ponto importante para investigar é a mudança de parâmetros de pulverização para obter amostrar com diferentes tamanhos de nanopartículas de níquel e averiguar se o tamanho está diretamente relacionado com a atividade do catalisador.

7 REFERÊNCIAS

ANSPOKS, A.; KUZMIN, A. Interpretation of the Ni K-edge EXAFS in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 14, p. 2604–2610, 2011.

ARGYLE, M.; BARTHOLOMEW, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145–269, 2015.

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3–9, 2011.

AUBERT, T. *et al.* Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 2, p. 201–208, 2010.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. London, UK: Blackie Academic & Professional, 1997.

____. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

BOSCO, R. *et al.* Surface Engineering for Bone Implants: A Trend from Passive to Active Surfaces. **Coatings**, v. 2, n. 4, p. 95–119, 2012.

BOUDART, M.; MCCONICA, C. Catalytic hydrogenation of cyclohexene 8. Gas-phase reaction on supported nickel. **Journal of Catalysis**, v. 117, n. 1, p. 33–41, 1989.

BUNJES, A. *et al.* On the Disproportionations of Cyclohexene and Related Compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 11, p. 1323, 1997.

BUSSAMARA, R. *et al.* Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto

an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. **Chemical communications**, v. 49, n. 13, p. 1273–5, 2013.

CHEN, Y. S. *et al.* Microscopic mechanism for unipolar resistive switching behaviour of nickel oxides. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 6, p. 65303, 2012.

COENEN, J. W. E. Catalytic hydrogenation of fatty oils. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, n. 1, p. 43–52, 1986.

CORSON, B. B.; IPATIEFF, V. N. Simultaneous Dehydrogenation-Hydrogenation of Cyclohexene in the Presence of Nickel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 5, p. 1056–1057, 1939.

COSTA, N. J. S. *et al.* Direct access to oxidation-resistant nickel catalysts through an organometallic precursor. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 925–929, 2012.

DEUTSCHMANN, O. *et al.* Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. *In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. v. 1p. 2–110.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; PITCHUMANI, K. Clay entrapped nickel nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for hydrogenation of olefins. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 11, p. 1818–1823, 2008.

FAROOQ, M.; LEE, Z. H. Optimization of the Sputtering Process for Depositing Composite Thin Films. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 40, n. 3, p. 511–515, 2002.

FÁSI, A. *et al.* Transformations of Cyclohexene over Silica-Supported Copper in the Presence of Deuterium*1. **Journal of Catalysis**, v. 167, n. 1, p. 215–223, 1997.

FREEL, J.; PIETERS, W. J. M.; ANDERSON, R. B. The structure of Raney nickel I. Pore structure. **Journal of Catalysis**, v. 14, n. 3, p. 247–256, 1969.

GALOISY, L. Xanes and Crystal Field Spectroscopy of Five-Coordinated Nickel(H) in Potassium-Nickel Phosphate. **Materials Research Bulletin**, v. 28, n. c, p. 221–228, 1993.

GELDER, E. A. . **PhD Thesis: The Hydrogenation of Nitrobenzene over Metal Catalysts**. [s.l.] University of Glasgow, 2005.

GONCALVES, R. V *et al.* Easy Access to Metallic Copper Nanoparticles with High Activity and Stability for CO Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 15, p. 7987–7994, 2015.

GONÇALVES, R. V. *et al.* Catalytic abatement of CO over highly stable Pt supported on Ta 2O₅ nanotubes. **Catalysis Communications**, v. 48, p. 50–54, 2014.

GROSVENOR, A. P. *et al.* New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. **Surface Science**, v. 600, n. 9, p. 1771–1779, 2006.

HE, J.; ZHAO, C.; LERCHER, J. A. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 51, p. 20768–20775, 2012.

HESSEL, V.; HARDT, S.; LÖWE, H. **Chemical Micro Process Engineering**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

IBRAHIM, I. A. M.; ZIKRY, A. A. F.; SHARAF, M. A. Preparation of spherical silica nanoparticles : Stober silica. **Journal of American Science**, v. 6, n. 11, p. 985–989, 2010.

JACINTO, M. J. *et al.* Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. 1–2, p. 52–57, 2008.

KARMHAG, R.; NIKLASSON, G. A.; NYGREN, M. Oxidation kinetics of nickel

nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 5, p. 3012–3017, 2001.

KELLY, P. .; ARNELL, R. . Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

KISSIN, Y. **Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts**. 1st. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2008.

KOKES, R. J.; EMMETT, P. H. The Activity of Raney Nickel as a Function of Hydrogen Content. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 17, p. 4497–4501, 1960.

MARTIN, G. A.; DALMON, J. A. Benzene hydrogenation over nickel catalysts at low and high temperatures: Structure-sensitivity and copper alloying effects. **Journal of Catalysis**, v. 75, n. 2, p. 233–242, 1982.

MATIENZO, J. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy of nickel compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2762–2769, 1973.

MCLEOD, P. S.; HARTSOUGH, L. D. High-rate sputtering of aluminum for metallization of integrated circuits. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 263–265, 1977.

MEERTEN, R. VAN; VERHAAK, A. C. M.; COENEN, J. W. E. Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst II. Gravimetric experiments of benzene, cyclohexene, and cyclohexane adsorption and benzene hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 44, n. 2, p. 217–225, ago. 1976.

MEERTEN, R. Z. C. VAN; COENEN, J. W. E. Gas phase benzene hydrogenation on a nickel-silica catalyst. IV. Rate equations and curve fitting. **Journal of Catalysis**, v. 46, n. 1, p. 13–24, 1977.

MEERTEN, R. Z. C. VAN; GRAAF, T. F. M. DE; COENEN, J. W. E. Gas phase benzene

hydrogenation on a nickel-silica catalyst. III. Low-field magnetization measurements on hydrogen, benzene, cyclohexene and cyclohexane adsorption, and benzene hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 46, n. 1, p. 1–12, jan. 1977.

MIGOWSKI, P. *et al.* Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. **Physical chemistry chemical physics**, v. 9, n. 0, p. 4814–4821, 2007.

MIN, B. K.; SANTRA, A. K.; GOODMAN, D. W. Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study. **Catalysis Today**, v. 85, n. 2–4, p. 113–124, 2003.

MOULIJN, J. A.; LEEUWEN, P. W. N. M. VA.; SANTEN, R. A. VAN. Chapter 1 History of catalysis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 79, p. 3–21, 1993.

MUSIL, J.; KADLEC, S. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. **Vacuum**, v. 40, n. 5, p. 435–444, 1990.

NEROZZI, F. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation. **Platinum Metals Review**, v. 56, n. 4, p. 236–241, 2012.

NISHIMURA, S. **Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2001.

PAÁL, Z. Hydrogen effects as a possible cause of inverse arrhenius plots. **Journal of Catalysis**, v. 91, n. 1, p. 181–182, 1985.

PANDYA, K. I. In Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Nickel Oxide Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 2, p. 383, 1990.

PARK, J. *et al.* Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the suzuki coupling reaction. **Advanced Materials**, v. 17, n. 4, p. 429–434, 2005.

PECK, M. A.; LANGELL, M. A. Comparison of nanoscaled and bulk NiO structural and

environmental characteristics by XRD, XAFS, and XPS. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 23, p. 4483–4490, 2012.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.

RINALDI, R. *et al.* Construction of heterogeneous Ni catalysts from supports and colloidal nanoparticles - A challenging puzzle. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 301, n. 1–2, p. 11–17, 2009.

RIOUX, R. M. *et al.* Influence of particle size on reaction selectivity in cyclohexene hydrogenation and dehydrogenation over silica-supported monodisperse Pt particles. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1–2, p. 10–19, 2008.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, n. 1–2, p. 55–69, 1993.

ROSSI, L. M. *et al.* Stöber synthesis of monodispersed luminescent silica nanoparticles for bioanalytical assays. **Langmuir**, v. 21, n. 10, p. 4277–4280, 2005.

____. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906, 2014.

ROTHER, J. *et al.* X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Activation Process of Raney Nickel Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 2, p. 294–300, 2000.

SAMUELSEN, G. S.; GARIK, V. L.; SMITH, G. B. L. The Hydrogenation of Nitro Compounds with Raney Nickel Treated with Chloroplatinic Acid and with Alkali¹. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, n. 9, p. 3872–3874, 1950.

SAXENA, A.; KUMAR, A.; MOZUMDAR, S. Ni-nanoparticles: An efficient green catalyst

for chemo-selective oxidative coupling of thiols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, n. 1–2, p. 35–40, 2007.

SEGAL, E. Catalytic hydrogenation of cyclohexene I. Vapor-phase reaction on supported platinum. **Journal of Catalysis**, v. 52, n. 1, p. 45–49, 1978.

SOIN, N. *et al.* Sputter deposition of highly dispersed platinum nanoparticles on carbon nanotube arrays for fuel cell electrode material. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 5–6, p. 595–598, 2010.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.

SVERDRUP, H. U.; RAGNARSDOTTIR, K. V. A system dynamics model for platinum group metal supply, market price, depletion of extractable amounts, ore grade, recycling and stocks-in-use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 114, p. 130–152, 2016.

VAJDA, S. *et al.* Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. **Nature materials**, v. 8, n. 3, p. 213–216, 2009.

VEITH, G. M. *et al.* Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 1, p. 151–158, 2005.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 20, p. 7342–7370, 2015.

VONG, M. S. W.; SERMON, P. A. Isothermal titration of supported platinum. Part 2.—Alkene titration using cyclohexene. **Journal of the Chemical Society, Faraday**

Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, v. 83, n. 6, p. 1667, 1987.

WAGENER, M.; GÜNTHER, B. Sputtering on liquids - A versatile process for the production of magnetic suspensions? **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 201, n. 1–3, p. 41–44, 1999.

WAITS, R. K. Planar magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. 179–187, 1978.

WENDER, H.; OLIVEIRA, L. F. DE; *et al.* Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 27, p. 11764–11768, 2010.

WENDER, H.; OLIVEIRA, L. F. DE; *et al.* Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil. **Chemical communications**, v. 46, n. 37, p. 7019–21, 2010.

WENDER, H. *et al.* Sputtering onto liquids: From thin films to nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 33, p. 16362–16367, 2011.

____. Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 17–18, p. 2468–2483, 2013.

WISNIAK, J.; KLEIN, M. Reduction of Nitrobenzene To Aniline. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 23, n. 1, p. 44–50, 1984.

XU, R. *et al.* Quasi-homogeneous catalytic hydrogenation over monodisperse nickel and cobalt nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 5, p. 55602, 2007.

YANG, H.; WHITTEN, J. L. Chemisorption of hydrogen on the nickel (111) surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 8, p. 5329, 1988.

ANEXO: SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Tiago Rosa

Local e data de nascimento: São Paulo, SP, 22 de setembro de 1985

2. EDUCAÇÃO

- Escola Estadual Tarcísio Álvares Lobo – São Paulo, SP, 2003.
Ensino Médio.
- Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, 2013.
Graduação em Bacharelado em Química.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, Abr 2014, Mar 2016

4. PUBLICAÇÕES

Resumos em Congressos

- ROSA, T.; AROEIRA, G. J. R. ; PARREIRA, L. S. ; CODOGNOTO, L. ; SANTOS, M. C. ; SIMÕES, F. R. . *Comparative Electrochemical Study of PANI/PSS and PANI-5%MWNT/PSS Films Obtained by Layer-by-Layer (LBL) Deposition onto ITO Substrates*. In: Pittcon 2014, 2014, Chicago - IL. Pittcon 2014 - abstracts, 2014.
- ROSA, T.; AROEIRA, G. J. R. ; CODOGNOTO, L. ; SIMÕES, F. R. . *Desenvolvimento de Eletrodos com Filmes Automontados de Polianilina e Nanotubos de Carbono*. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Livro de resumos do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.
- AROEIRA, G. J. R. ; ROSA, T. ; CODOGNOTO, L. ; SIMÕES, F. R. . *Eletrodos modificados com Polianilina na determinação eletroquímica do 2,4-D*. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Livro de resumos do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

Artigos completos em periódicos

ROSA, T.; AROEIRA, G. J.R. ; PARREIRA, L. S. ; CODOGNOTO, L. ; SANTOS, M. C. ; SIMÕES, F. R. . *Self-assembled films based on polyaniline/multiwalled carbon nanotubes composites and sulphonated polystyrene deposited onto ITO substrates*. *Synthetic Metals*, v. 210, p. 186-191, 2015.