Renato Antonio Barba Encarnación

Preparação via processo sol-gel de catalisadores a base de níquel na reação de deslocamento gás-água: Efeito do ácido fosfotungstico e organosilanos.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2014

À Irene, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão e apoio ao longo deste tempo juntos.

Aos meus amados pais: Eulalia e César pelo incentivo, apoio incondicional e amor que sempre me deram.

À minha querida avó Francisca (in memoriam). Vou sentir sempre sua falta.

Ao meu irmão José.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que acreditando do meu jeito nunca sente falta de ELE.

À minha família que é à base de tudo o que sou hoje, por sempre me apoiarem, aconselharem, incentivarem e por me ajudarem chegar onde estou.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pela orientação, confiança, amizade, e paciência durante o desenvolvimento do trabalho.

À Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf pela co-orientação, amizade e auxílio nos equipamentos utilizados.

Ao meu primo Jorge por ter me incentivado e ajudado a estudar no Brasil.

Aos meus amigos do Laboratório de Materiais Híbridos: Guto, Elias, Sajjad, Fabio, Orlando, Daniel, Kelen, Liliane, Lidianne, Luciana e Julia.

Aos meus amigos do Laboratório de Catálise Heterogênea: Alessandra, Cecilia, Flavio “Baixinho”, Eurico, Yvan, Paulo, Guilherme, Fran, Thaisa, Vivian e Kariny.

Aos meus amigos que fiz em São Carlos, pelos momentos alegres que me proporcionaram e me fizeram sentir em casa.

Aos técnicos da CAQI: André e Marcio pela ajuda e paciência nas análises.

Aos técnicos do grupo de Eletroquímica: Mauro e Valdecir pela ajuda nas análises de fisissorção de nitrogênio e os ensaios catalíticos.

À FAPESP, pelo apoio financeiro e institucional.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas análises de XAS e DRX in situ.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desta dissertação.

“A humildade é o primeiro degrau para a sabedoria”

Tomás de Aquino

RESUMO

Esta dissertação mostra um estudo preliminar da preparação de precursores catalíticos a base de níquel (II) e de sua conversão em catalisadores de xerogéis contendo níquel (NS), bem como o estudo da sua atividade catalítica na reação de deslocamento gás-água. Esta reação foi escolhida como reação modelo para avaliar a atividade catalítica, em especial frente a adição do ácido fosfotungstico (HPW) como promotor catalítico e de organosilanos como agentes promotores da dispersão do Ni. Foram preparados catalisadores NS e NS-x ($x = 0,5; 1; 2; 3; 5$ e 10% em massa de HPW) via processo sol-gel. A caracterização estrutural foi realizada utilizando-se as técnicas de Energia Dispersiva de Raios X, Difratomia de Raios X, Redução a Temperatura Programada, Fisissorção de Nitrogênio, Espectroscopia de Absorção de Raios X e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho. Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise Heterogênea do IQSC/USP numa temperatura de 250-425 °C, em uma linha de reação acoplada a um cromatógrafo a gás para análises *in situ* dos produtos reacionais gasosos. Os resultados obtidos da primeira parte mostraram que a adição do HPW até 2% em massa de precursor catalítico leva a uma melhora gradual na atividade catalítica de 10 a 31 % medido pela taxa de conversão do CO. Contudo acima de 2% ocorre uma queda de atividade catalítica resultando num comportamento global da conversão de CO do tipo gaussiano com o máximo em 2%. Para explicar este comportamento um modelo qualitativo é proposto baseado na formação de fosfotungstato de níquel amorfo acima de 2%. Na segunda parte do trabalho, a concentração de HPW foi fixada em 2% e a temperatura de reação em 425 °C e foram adicionados organosilanos nitrogenados (amino e nitrila) para avaliar a sua capacidade de funcionar como agentes de dispersão do cátion metálico no precursor híbrido (Ormosil) e do metal no catalisador. O catalisador proveniente do precursor contendo grupo amina possui maior atividade catalítica que aquele contendo nitrila, porém ambos possuem menor atividade que o xerogel catalítico obtido de precursores sem grupos nitrogenados. Contudo, os catalisadores preparados a partir de Ormosils mostravam-se estáveis ao longo do tempo da reação estudada quando comparados com os xerogeis NS-x.

ABSTRACT

This dissertation describes the preparation of Ni (II)-based catalyst precursor material and its subsequent conversion to Ni-based xerogels catalyst as well as the catalytic activity of the resultant catalyst in water-gas shift reaction. The water-gas shift reaction was selected as a model reaction for the evaluation of catalytic activity of the prepared catalysts. The effect of addition of phosphotungstic acid (HPW) as an activity promoting agent and organosilane as dispersing agents of Ni was also studied. For this purpose, Ni-based catalyst (NS-x) containing various amounts (x) of HPW (x= 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 wt. %) were prepared using the sol-gel process. These catalysts were characterized by x-ray diffraction (XRD), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), temperature-programmed reduction (TPR), nitrogen adsorption measurements (BET method) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The catalytic tests were performed at a temperature of 250–425 °C in a reactor coupled with gas chromatograph (GC) for direct in situ analysis of the reaction products. The results obtained showed that addition of HPW up to 2 wt % leads to an increase in the efficiency of the catalyst from 10% to 31%, as measured by the rate of conversion of CO. However, further increase in the amount of HPW above 2 wt. % leads to a decrease in activity of the catalyst. A qualitative model based on the formation of amorphous Ni-phosphotungstate salt is proposed to explain this behaviour of the catalyst. In a second part of this study, the amount of HPW (2 wt. %) and temperature (425 °C) were fixed and nitrogenated silanes with amine and nitrile functional groups were added to the catalyst to evaluate the role of these ormosils as dispersing agents for metallic cations in the hybrid precursor material as well as metallic nickel in the final catalyst. The catalyst derived from precursor containing ormosils with ammine functional groups (3-Aminopropyltriethoxysilane) showed better catalytic activity than those containing nitrile functional groups (4-(Triethoxysilyl)butyronitrile). However, the catalytic activity of the catalysts obtained using ormosils bearing nitrogenated silanes was lower than xerogels catalyst prepared without addition of these silanes. Although, the catalysts prepared using the ormosils bearing nitrogenated silanes showed higher stability than NS-x catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo das reações envolvidas no processo sol-gel.	16
Figura 2. Esquema ilustrativo dos possíveis produtos no processo sol-gel.	17
Figura 3. Representação esquemática de classes de materiais híbridos.....	20
Figura 4. (A) Estrutura de heteropolioxoânions tipo Keggin em sua representação atômica (B) Representação poliédrica, onde se observa 12 octaedros MO_6 arranjados ao redor de um tetraedro central XO_4	22
Figura 5. Esquema de formação de C filamentososo num catalisador de Ni.....	27
Figura 6. Fluxograma de preparação dos catalisadores heterogêneos NS-x.....	33
Figura 7. Esquema representativo da linha de reação utilizada para a realização dos testes catalíticos.	34
Figura 8. Micro-reator utilizado na reação catalítica.	35
Figura 9. Padrão utilizado na quantificação do consumo de H_2 nas análises de redução à temperatura programada dos catalisadores.	42
Figura 10. Fluxograma de preparação dos catalisadores heterogêneos.....	47
Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra NS.....	50
Figura 12. Difratomogramas de raios X dos precursores dos catalisadores NS-x após calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.	51
Figura 13. Difratomogramas de raios X dos materiais (a): HPW, (b): HPW tratado termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e (c): Arquivo de dados do JCPDS, Card N° 50-304, identificada como $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 14. Índice de cristalinidade relativa dos catalisadores NS-x.....	53
Figura 15. Hipóteses do possível mecanismo da adição do HPW em matrizes Ni/SiO_2 na preparação dos catalisadores pelo método sol-gel.	54
Figura 16. DRX <i>in situ</i> do catalisador NS em diferentes temperaturas de redução.	56
Figura 17. DRX <i>in situ</i> do catalisador NS-1 em diferentes temperaturas de redução... 56	
Figura 18. DRX <i>in situ</i> do catalisador NS-10 em diferentes temperaturas de redução. 57	
Figura 19. Hipótese (a) para a formação do pico em $6,5^\circ (2\theta)$ no DRX <i>in situ</i>	57
Figura 20. Hipótese (b) para a formação do pico em $6,5^\circ (2\theta)$ no DRX <i>in situ</i>	58
Figura 21. Perfis dos espectros XAS das amostras NiO e NS.....	59
Figura 22. Perfis dos espectros XAS das amostras NiO, NS, NS-2 e NS-10.....	59
Figura 23. Curvas de RTP dos materiais (a): $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{XH}_2\text{O}$ e (b): $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tratado termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, portanto, o NiO.....	60
Figura 24. Curvas de RTP dos catalisadores NS-x.....	62
Figura 25. Curvas TG (preto) e DTG (azul) da amostra NS.	65

Figura 26. Curvas TG (preto) e DTG (azul) da amostra NS-10.	65
Figura 27. Conversão do CO para os catalisadores NS-x a diferentes temperaturas... 67	67
Figura 28. Conversão do CO para os catalisadores NS-x na temperatura de 425 °C. .. 68	68
Figura 29. Teste de estabilidade com os catalisadores NS e NS-2.	69
Figura 30. MEV para os catalisadores: (a): NS e (b): NS-2 após o teste de estabilidade por 24 h na temperatura de 425 °C.....	71
Figura 31. Espectro de absorção FTIR das amostras BNS-14 e ANS-14.	73
Figura 32. Formação polimérica entre grupos NH ₂ e grupos Si-OH.....	73
Figura 33. Difractogramas de raios X dos ormosils após calcinação a 450°C por 4 h. .. 74	74
Figura 34. Curvas de RTP-H ₂ dos ormosils após calcinação.	76
Figura 35. Curvas TG (preto) e DTG (azul) do ormosil ANS14.....	77
Figura 36. Curvas TG (preto) e DTG (azul) do ormosil BNS14.....	78
Figura 37. Conversão do CO para os ormosils a 425 °C.....	81
Figura 38. Espectro eletrônico da amostra NS sem exposição à radiação UV.	83
Figura 39. Espectro eletrônico da amostra NS-10 sem exposição à radiação UV.	83
Figura 40. Espectro eletrônico do NS após irradiação UV a diferentes tempos.	84
Figura 41. Espectro eletrônico do NS-10 após irradiação UV a diferentes tempos.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de processos industriais que utilizam HPAs.	23
Tabela 2. Formas e reatividades das espécies de carbono.	28
Tabela 3. Formulação dos componentes nos catalisadores.	32
Tabela 4. Formulação dos componentes nos catalisadores.	46
Tabela 5. Composição elementar (% mássica) dos catalisadores heterogêneos.	49
Tabela 6. Atribuição das bandas do espectro vibracional NS da Figura 11.	50
Tabela 7. Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores NS-x na temperatura de 225-425 °C.	63
Tabela 8. Área superficial específica dos catalisadores NS-x.	66
Tabela 9. Principais características dos catalisadores NS-x.	68
Tabela 10. Composição elementar (% mássica) dos ormosils.	72
Tabela 11. Dados obtidos através dos perfis de RTP dos ormosils na temperatura de 225-425 °C.	76
Tabela 12. Área superficial específica dos ormosils após calcinação 450 °C por 4 h. .	78
Tabela 13. Principais características dos ormosils nos ensaios catalíticos.	82

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 O Processo Sol-gel	15
2.2 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos	18
2.3 Polioxometalatos (POMs)	21
2.4 Reações de Deslocamento Gás-Água	23
2.5 Catalisadores a base de níquel.....	25
2.6 Desativação de catalisadores de níquel.....	26
3 OBJETIVOS.....	29
4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	30
4.1 Reagentes e gases utilizados	30
4.2 Metodologia	31
4.3 PARTE 1 – Estudo do Efeito do teor do HPW nos catalisadores $_{10\%}\text{Ni/SiO}_2$	31
4.3.1 Preparação dos catalisadores heterogêneos	31
4.3.2 Ativação dos catalisadores heterogêneos	33
4.3.3 Ensaios catalíticos	34
4.3.4 Condições de operação dos ensaios catalíticos.....	36
4.3.5 Cálculo da conversão de CO para CO ₂	37
4.3.6. Técnicas de caracterização.....	37
4.3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)	37
4.3.6.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	38
4.3.6.3 Difração de raios X pelo método do pó (DRX).....	38
4.3.6.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	40
4.3.6.5 Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>)	41
4.3.6.6 Redução à temperatura programada (RTP-H ₂)	41
4.3.6.7 Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	44

4.3.6.8 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.).....	44
4.3.6.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	45
4.4 PARTE 2 – Efeito do tipo de grupo funcional orgânico (amina ou nitrila) e de sua concentração nos catalisadores $10\%Ni_{-x\%}HPW/SiO_2$	46
4.4.1 Preparação dos catalisadores heterogêneos	46
4.4.2 Ativação dos catalisadores heterogêneos	47
4.4.3 Ensaios catalíticos	48
4.4.4 Cálculo da conversão de CO para CO ₂	48
4.5 PARTE 3 – Estudo da viabilidade da redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores $10\%Ni/SiO_2$	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 PARTE 1 – Estudo do Efeito do teor do HPW nos catalisadores $10\%Ni/SiO_2$	49
5.1.1 Caracterizações	49
5.1.1.1 Espectroscopia de Raios X Dispersiva em Energia (EDX)	49
5.1.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	50
5.1.1.3 Difração de raios X pelo método do pó (DRX).....	51
5.1.1.4 Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>)	55
5.1.1.5 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	58
5.1.1.6 Redução à temperatura programada (RTP-H ₂)	60
5.1.1.7 Análise termogravimétrica (TG-DTG)	64
5.1.1.8 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.).....	66
5.1.2 Ensaios catalíticos	67
5.1.2.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pós-reação de estabilidade por 24 h.	70
5.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) pós-reação de estabilidade por 24 h.....	70
5.2 PARTE 2 – Efeito do tipo de grupo funcional orgânico (amina ou nitrila) e de sua concentração nos catalisadores $10\%Ni_{-x\%}HPW/SiO_2$	71
5.2.1 Caracterizações	71
5.2.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	71
5.2.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	72

5.2.1.3 Difração de raios X pelo método do pó (DRX).....	74
5.2.1.4 Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	75
5.2.1.5 Análise termogravimétrica (TG-DTG)	77
5.2.1.6 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.).....	78
5.2.2 Ensaio catalítico	79
5.3 PARTE 3 – Estudo da viabilidade da redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores 10%Ni/SiO ₂	82
6 CONCLUSÕES.....	87
7 BIBLIOGRAFIA.....	88

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos formas de energia emergentes têm sido mais exploradas e ganhado maior destaque, dentre elas se destacam aquelas baseadas no hidrogênio molecular. A mais simples das substâncias químicas é uma fonte interessante de energia limpa e renovável. A grande procura por fontes mais sustentáveis de energia é estimulada pela crescente preocupação ambiental da sociedade mundial e por aspectos geopolíticos relacionados à exploração de jazidas de Petróleo. A diversificação das fontes de energia e o aprimoramento de fontes alternativas é um ponto central para um modelo Mundial de desenvolvimento sustentável. Esta dissertação tenta contribuir nesta direção estudando cerâmicas obtidas pelo processo sol-gel com atividade catalítica numa das reações de produção de H_2 industrialmente utilizadas.

Outro aspecto altamente relevante na produção de H_2 é que esta molécula diatômica homonuclear é usada em diversos processos químicos, dentre eles se pode destacar o processo Haber-Bosch de produção de amônia, essencial na produção de fertilizantes nitrogenados. Isto torna a pesquisa de reações, catalisadores e processos de produção de H_2 uma questão estratégica, tanto do ponto de vista energético, como do ponto de vista econômico quanto de segurança alimentar.

O H_2 pode ser produzido por várias reações, entre elas a reforma de vapor de etanol. No entanto, este processo produz o monóxido de carbono em associação com o hidrogênio. A partir de um limiar de concentração de CO, usualmente acima de 10-50 ppm, ocorre a desativação de eletrodos em células de combustível por envenenamento do eletrocatalisador, ou seja, adsorção irreversível do CO na superfície do eletrocatalisador. A reação de deslocamento gás-água (Reação 1) também conhecida como *water-gas shift reaction* (WGSR) é uma rota de produção de hidrogênio, porém é também utilizado na remoção de traços de CO (LADEBECK; WAGNER, 2003). Em plantas industriais, essa reação é utilizada na remoção do CO residual nos produtos provenientes da reforma do gás natural ou nafta de petróleo (LLOYD, 2011).

A reação de deslocamento gás-água é reversível, relativamente lenta e moderadamente exotérmica, com $\Delta H_{298K} = -41,2$ kJ/mol e $\Delta G_{298K} = -28,6$ kJ/mol e torna-se ainda menos favorável com o aumento da temperatura (LAZARUS *et al.*, 2009).

O aprimoramento de processos catalíticos industriais que envolvem a geração de hidrogênio é o grande desafio na atualidade. Exigindo a pesquisa de novos catalisadores, de baixo custo, alta atividade e maior estabilidade, visando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico (WATANABE *et al.*, 2007).

Uma alternativa muito interessante, capaz de produzir catalisadores com propriedades desejadas, é o processo sol-gel, que tem sido ultimamente reportado como um método eficiente, simples e de baixo custo na síntese de catalisadores ativos (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006; SUFFREDINI *et al.*, 2004). O processo sol-gel é muito apropriado na preparação de cerâmicas com alta área superficial (SUFFREDINI *et al.*, 2004). Aliás, o processo sol-gel permite a preparação de materiais versáteis, com facilidade do controle da estequiometria.

Estudos demonstram o enorme potencial dos Heteropoliácidos (HPAs), entre eles o ácido fosfotungstico (HPW) como catalisadores, devido às suas propriedades únicas: forte acidez e potencial de redução favorável (QIU *et al.*, 2008). Devido a sua alta solubilidade tanto em água como em diversos solventes polares (água, álcoois, ácidos orgânicos, nitrilas) e apolares (éteres) diversos materiais híbridos do tipo silicatos organicamente modificados (Ormosils) podem ser preparados com polímeros e compósitos com HPAs. Estes complexos híbridos apresentam diversas propriedades, como condutividade iônica, eletrocromismo, fotocromismo e catálise (KATSOULIS, 1998).

Nesse contexto, este trabalho pretende desenvolver novos catalisadores a base de níquel, HPW e ormosils para a reação de deslocamento gás-água onde será avaliado tanto o impacto do HPW como do tipo de grupo funcional orgânico e de suas concentrações nos xerogéis de sílica e nos ormosils, sendo estes catalisadores heterogêneos preparados via processo sol-gel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Processo Sol-gel

O interesse pelo processo sol-gel para a produção de vidros e materiais cerâmicos teve início por volta da metade do século XIX. Em 1846 Ebelmen foi o primeiro a relatar a formação de um material transparente, como resultado da hidrólise lenta de um éster do ácido silícico, o $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ chamado de tetraetilortossilicato ou TEOS (EBELMEN, 1846).

Entretanto, no início da década dos 1960, o interesse pelo processo sol-gel tomou importância quando os laboratórios nucleares dos EUA trabalharam num projeto de grande dimensão com base neste processo, em associação com a produção de combustível nuclear, como resultado do qual o material teve uma densidade mais elevada. No entanto, estes resultados permaneceram em segredo por muito tempo. Durante a década dos 1990, muitos estudos foram dedicados na síntese de vários materiais pelo processo sol-gel, como a síntese de materiais policristalinos e amorfos com propriedades ferromagnéticas e sua aplicação em condensadores, instrumentos para medir ondas eletromagnéticas, etc. Assim como também o desenvolvimento de métodos para a preparação de fibras ópticas e tecnologias de telecomunicações ópticas, tendo um elevado grau de realização em um nível industrial. No final do século XX e inícios do XXI, uma atenção crescente foi dada aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos e sua relação com os processos sol-gel, sendo este trabalho desenvolvido neste âmbito (DIMITRIEV; IVANOVA; IORDANOVA, 2008).

O termo sol-gel é geralmente utilizado para descrever a preparação de materiais cerâmicos por um processo que envolve a preparação de um sol, isto é, uma suspensão coloidal de partículas em um líquido, ou uma solução de moléculas poliméricas, que subsequentemente ligam-se entre si formando redes, o gel, pela imobilização da fase líquida em seus interstícios (RAMAHAM, 2003). Este processo consiste das seguintes etapas refletidas na Figura 1:

Figura 1. Esquema ilustrativo das reações envolvidas no processo sol-gel.

Fonte: ROGGENDORF, H.; SCHMIDT, H. Sol-gel processing – an alternative way to glasses for optoelectronics. **Glasses for Optoelectronics**, v. 1128, p. 40-44-, 1989.

Após a preparação, o gel contém uma grande quantidade de líquido existente em finos canais interligados. A secagem por evaporação sob condições normais resulta em pressão capilar, o que causa o encolhimento da rede do gel. O gel seco resultante é denominado de xerogel e consiste em materiais formados por redes de ligações covalentes tridimensionais. Se a remoção da fase líquida for realizada sob condições supercríticas, há eliminação da interface líquido-vapor e, por conseguinte, a ausência da pressão capilar. Neste caso, são obtidos materiais pouco densos e altamente porosos, o aerogel (RAMAHAM, 2003).

A maioria dos géis tem uma estrutura amorfa mesmo após secagem contendo poros finos, o que em muitos casos podem ser bastante uniforme em tamanho. No caso dos materiais tipo cerâmicos essas características são muito favoráveis para uma boa densificação durante a sinterização (tratamento térmico) dos materiais, constituindo uma vantagem característica do processo sol-gel sobre os processos

tradicionais (RAMAHAM, 2003). Na Figura 2 pode-se observar com maior detalhe os principais produtos obtidos pelo processo sol-gel.

Figura 2. Esquema ilustrativo dos possíveis produtos no processo sol-gel.

Fonte: CATAURO, M.; BOLLINO, F. Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: GUISTA, D. N. (Ed.). **Biomedical science, engineering and technology**. Massachusetts: InTech, 2012, p. 389-416.

Para a preparação de materiais via processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos, de fórmula $M(OR)_n$, sendo particularmente conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio. Estas espécies podem ser solubilizadas em solventes orgânicos, principalmente nos álcoois correspondentes $R-OH$. Os alcóxidos de silício apresentam uso mais intenso, sendo o mais estudado o tetraetóxido de silício (ou tetraetilortossilicato, TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$. O mais simples uso deste alcóxido pode ser ilustrado na síntese da sílica, SiO_2 , que consiste numa rota preparativa com controle cinético de duas etapas: hidrólise e condensação, através da substituição dos grupos alcóxidos, pela ação nucleófila da molécula de água. No mecanismo forma-se, intermediariamente, o grupo siloxano $Si-O-Si$, para conduzir à forma final da sílica amorfa (CORRIU, 2001). As Reações 2, 3 e 4

ilustram com maior detalhe o mecanismo propostos para as reações de hidrólise e condensação de um alcóxido de silício (CATAURO; BOLLINO, 2012).

Para estas espécies, as reações de hidrólise e condensação são relativamente lentas, sendo necessária a adição de catalisadores ácidos ou básicos. O efeito da adição destes catalisadores além de alterar a energia de ativação do processo altera a polidispersidade, massa molar média e grau de ramificação das cadeias de polisesquisiloxanos formadas. Assim catalisadores básicos (pH > 11) privilegiam cadeias altamente ramificadas do tipo dendriméricas levando a xerogéis menos densos e opacos. Conquanto, catalisadores ácidos (pH ~ 2) induzem a formação de cadeias mais lineares resultando em sólidos mais densos e transparentes (JUH-TZENG, 2007).

Uma das vantagens do processo sol-gel, comparado com rotas de preparação clássicas, é permitir a síntese controlada de materiais cerâmicos a partir de uma abordagem bottom-up (molecular) do processo de formação destes. Dentre as possibilidades trazidas por essa abordagem, pode-se citar a viabilidade de incorporação de diversos compostos na matriz sólida, tendo em vista que as condições de síntese são brandas e, portanto, não acarretam degradação das moléculas incorporadas, como é o caso dos materiais híbridos orgânico-inorgânico, cuja versatilidade e multifuncionalidade têm atraído o interesse dos pesquisadores (BENVENUTTI *et al.*, 2009; JOSÉ; PRADO, 2005; LIVAGE, SANCHEZ; BABONNEAU, 1998; SANCHEZ *et al.*, 2011).

2.2 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

O constante avanço tecnológico e o desejo por novas funcionalidades geram uma enorme demanda por novos materiais. Muitos dos materiais bem estabelecidos,

tais como, metais, cerâmicos ou plásticos não podem satisfazer a demanda tecnológica diversificada em distintas aplicações. Pesquisadores perceberam que misturas de materiais podem mostrar propriedades superiores em comparação com os seus homólogos puros (KICKELBICK, 2007). Neste contexto, híbridos orgânico-inorgânicos são cada vez mais estudados, por trata-se de novos materiais multifuncionais que oferecem a possibilidade de ajustar suas propriedades pelo controle da morfologia dos seus componentes, da proporção entre os materiais inorgânicos e orgânicos, bem como da natureza química dos seus componentes (LIVAGE; SANCHEZ; BABONNEAU, 1998).

A definição mais abrangente é a seguinte: Híbridos são materiais preparados frequentemente pelo método sol-gel que incluem duas unidades misturadas em escala molecular, mesclando suas características inerentes de maneira sinérgica e dando origem a materiais com propriedades diferenciadas das dos componentes que lhe originaram. Comumente um destes compostos é inorgânico e o outro de natureza orgânica (BENVENUTTI *et al.*, 2009; JOSÉ; PRADO, 2005). O termo material híbrido é usado por diferentes tipos de sistemas que abrangem uma grande área de diferentes materiais, tais como polímeros, materiais preparados pelo método sol-gel, materiais com ou sem interações entre suas unidades orgânicas e inorgânicas, etc. (KICKELBICK, 2007).

As propriedades finais dos materiais híbridos dependem não somente dos componentes orgânicos e inorgânicos, mas também da interface entre eles. Neste sentido, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são principalmente classificados em duas classes distintas conforme o tipo de força de interação entre eles, conforme a Figura 3 (BENVENUTTI *et al.*, 2009; JOSÉ; PRADO, 2005; KICKELBICK, 2007; LIVAGE; SANCHEZ; BABONNEAU, 1998; SANCHEZ *et al.*, 2011).

-Classe I: Corresponde a sistemas híbridos em que as fases orgânica e inorgânica são ligadas por interações fracas, tais como as forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Esta classe consiste frequentemente de compostos orgânicos imobilizados em matrizes inorgânicas.

-Classe II: Corresponde a sistemas híbridos nos quais os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados por ligações químicas covalentes. Neste caso

não há separação de fase, havendo a junção dos componentes orgânicos e inorgânicos a nível molecular.

Figura 3. Representação esquemática de classes de materiais híbridos.

Fonte: KICKELBICK, G. **Hybrid materials**: synthesis, characterization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, p. 1-48.

Xerogéis contendo organosilanos dão origem a uma classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos chamada de ORMOSILS, acrônimo do inglês *Organically Modified Silicates* (SCHMIDT, 1992; ZHANG *et al.*, 2013). Os ormosils são constituídos de uma rede de silicatos rígida, que interage através de ligações covalentes, com o componente orgânico (SOUZA, 2005). Estes materiais são extremamente estáveis cinética e termodinamicamente, mesmo em meios fortemente ácidos ou fortemente básicos. Além disso, o grupo organofuncional pode ser escolhido de acordo com a aplicação desejada. O grau de porosidade destes ormosils é tal que eles podem ocluir vários tipos de compostos, como enzimas, catalisadores, sondas fluorescentes, fármacos e compostos como os polioxometalatos (POMs) (CARVALHO, 2008). A sorção pode ou não alterar as propriedades dos compostos que estão oclusos no xerogel, em especial a estabilidade química e térmica (FRENKEL-MULLERAD; AVNIR, 2005). Além disso, a interação entre a parte orgânica e inorgânica pode gerar novas propriedades,

resultando assim materiais com propriedades diferentes das encontradas em seus precursores ou em outros materiais puros (SCHUBERT; HUESING; LORENZ, 1995).

2.3 Polioxometalatos (POMs)

Polioxometalatos ou poliânions constituem uma classe de nanoclusters formados por oxigênio e metais de transição cujas variações em tamanho, composição e arquitetura molecular os têm destinado a propósitos os mais diversos. As principais aplicações desses compostos estão centradas em eletrônica molecular, dispositivos eletro-ópticos, ciência dos materiais e ciências biomédicas (KATSOULIS, 1998). Os POMs são divididos em isopoliânions e heteropoliânions. Estes ânions podem ser representados pelas fórmulas gerais: $[M_mO_y]^{p-}$ para isopoliânions, e $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$) para heteropoliânions. Os íons metálicos majoritários, M, são chamados de *addenda* e são normalmente íons de Mo, V, Nb e W em função da capacidade destes íons apresentarem estados de oxidação elevados e formarem estruturas poliédricas com os íons O^{2-} . Grande parte das estruturas apresentam as espécies Mo (VI) e W (VI), tendo em vista que seus orbitais d vazios (configuração d^0) são especialmente acessíveis para a formação de ligações π metal-oxigênio (GOUZERH; CHE, 2006). Mais de 70 elementos foram observados como o heteroátomo X em heteropoliânions (PAPACONSTANTINO, 1989).

O primeiro poliânion reportado foi preparado por Berzelius em 1826, o fosfomolibdato $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. A estrutura de um composto bem similar, isto é $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde através de difração de raios X pelo método de monocristal por Keggin (KEGGIN, 1934). A complexidade e beleza desta nova estrutura fez com que o nome “Keggin” fosse adotada para esse politungstato e para as séries de poliânions com fórmula mínima $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Na fórmula, X pode ser B, Si, Ge, P (V), As (V), enquanto que M pode ser tanto Mo quanto W (JEANNIN; HERVÉ; PROUST, 1992; POPE, 1983).

Uma classe de heteropoliânions vastamente explorada na literatura são os chamados do tipo Keggin, com fórmula $[XM_{12}O_{40}]^n$. A estrutura destes poliânions tem

simetria global T_d com 12 octaedros MO_6 arranjados ao redor de um tetraedro central XO_4 (JEANNIN, 1998). A estrutura é representada na Figura 4:

Figura 4. (A) Estrutura de heteropolioxoânions tipo Keggin em sua representação atômica (B) Representação poliédrica, onde se observa 12 octaedros MO_6 arranjados ao redor de um tetraedro central XO_4 .

Fonte: GRANADEIRO, C.; DE CASTRO, B.; BALULA, S.; CUNHA-SILVA, L. Lanthanopolyoxometalates: From the structure of polyanions to the design of functional materials. **Polyhedron**, v. 52, p. 10-24, 2013.

Os POMs na forma ácida são chamados de heteropolíácidos (HPA) comportando-se como ácidos de Arrhenius em água e ácidos de Brønsted-Lowry no estado sólido ou em soluções não aquosas. Neste trabalho é utilizado o ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$, abreviado como HPW). O HPW é o heteropoliânion de acidez mais forte dentre os poliânions de Keggin (YANG *et al.*, 2005). Os POMs, particularmente o HPW, devido à suas propriedades, são amplamente utilizados como aditivos em matrizes orgânico-inorgânicas obtidas pelo processo sol-gel. Estes complexos híbridos apresentam diversas propriedades, como condutividade iônica, eletrocromismo e fotocromismo (KATSOULIS, 1998).

Os HPAs são usados como catalisadores de oxidação, desidratação, esterificação entre várias outras reações em escala laboratorial (KOZHEVNIKOV, 2007). Estes estudos demonstram o enorme potencial destes compostos como catalisador, devido às suas propriedades únicas: forte acidez e potencial de redução favorável (QIU *et al.*, 2008), entretanto, é quando estes materiais passam a integrar processos industriais que se tem uma visão da efetiva utilização em escala industrial, na Tabela 1 são listados alguns processos industriais onde polioxoânions

são utilizados. Com exceção dos dois primeiros, todos os outros são processos onde a alta acidez de Brønsted dos HPAs é explorada, confirmando a grande importância da acidez elevada destes compostos e sua viabilidade econômica.

Tabela 1. Exemplos de processos industriais que utilizam HPAs.

Reação	Catalisador	Tipo	Início do Funcionamento da Planta
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Mo-V-HPA	het	1982
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Pd-H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	het	1997
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	hom	1972
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	hom	1984
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	hom	1989
$n\text{THF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n\text{H}$	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	bif	1985
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	het	2001

hom = homogênea; het = heterogênea e bif = bifásica.

Fonte: KOZHEVNIKOV, I. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, p. 86-92, 2007.

2.4 Reações de Deslocamento Gás-Água

A reação de deslocamento gás-água, também conhecida como reação de *shift* ou reação WGS (sigla em inglês para *water-gas shift*), representada pela Reação 1, é amplamente aplicada na indústria de produção de hidrogênio (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006a).

A reação WGS é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas e cineticamente favorecida a altas temperaturas. Entretanto, industrialmente se opta por trabalhar em condições cineticamente mais favoráveis, mesmo que desfavoreça do ponto de vista termodinâmico (FRANCESCONI, 2008). Usualmente no processo industrial a reação WGS pode ser conduzida em duas etapas subsequentes: entre 320 e 450 °C a reação é conhecida como HTS (*High Temperature Shift*), enquanto entre 200 e 250 °C a reação é denominada de LTS (*Low Temperature Shift*) (MAROÑO; SÁNCHEZ; RUIZ, 2010).

Os catalisadores usados normalmente na reação de LTS são constituídos por $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Até o final dos anos 1950, eram usados reatores com vários leitos sobre os quais a conversão de monóxido de carbono era feita em duas etapas:

- Reator LTS sobre um leito com catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$;
- Na sequência ocorre a reação de metanação (Reação 5) usando catalisadores à base de níquel.

A reação de metanação tem a desvantagem do consumo de hidrogênio, mas era uma etapa necessária para eliminar os traços de monóxido de carbono que poderiam envenenar os catalisadores. No início da década 1960, esses leitos catalíticos de óxido de ferro foram substituídos por dois leitos catalíticos, um contendo óxido de ferro, dopado com óxido de cromo e o outro contendo um catalisador de cobre. Essa nova configuração permitiu reduzir a concentração do monóxido de carbono na saída do sistema a níveis inferiores a 0,1 % e esta é a configuração usada atualmente. Os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ são resistentes e possuem uma vida útil de 3-5 anos dependendo, principalmente, da temperatura de operação (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010).

Catalisadores constituídos por uma mistura de ZnO, CuO e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ são usados na reação de LTS. A composição típica do catalisador é de 68-73% de ZnO, 15-20% de CuO, 9-14% de Cr_2O_3 , 2-5% de óxidos de Mn, Al e Mg (NEWSOME, 1980) e 32-33% de CuO, 34-53 % ZnO, 15-33% Al_2O_3 (CALLAGHAN *et al.*, 2003). A fase ativa no catalisador são os cristalitos de cobre metálico. O ZnO e o Cr_2O_3 fornece estabilidade estrutural ao catalisador, enquanto a Al_2O_3 auxilia na dispersão do cobre metálico, dificultando a sinterização dos cristalitos de Cu e aumentando a resistência mecânica e térmica dos catalisadores¹. O cobre é mais susceptível à sinterização térmica, portanto, estes catalisadores com cobre não deve ser tratados ou usados em temperaturas muito elevadas (TWIGG, 1989). O catalisador é facilmente envenenado por compostos halogenados, compostos sulfurados e

¹ A Al_2O_3 pura é barata, tem alto calor específico, alto ponto de fusão, baixa condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica o que o torna um suporte interessante para catalisadores que trabalhem bem abaixo do seu ponto de fusão (2072 °C).

hidrocarbonetos insaturados (RASE, 1977). O ZnO é eficaz na proteção do catalisador à base de cobre contra compostos sulfurados (TWIGG; SPENCER, 2001). As vantagens destes catalisadores na reação LTS são a sua seletividade, pois, resultam num menor número de reações colaterais que ocorrem nas temperaturas mais elevadas de trabalho. O tempo de vida normal destes catalisadores é de 2 - 3 anos (RASE, 1977).

Outros metais que podem ser utilizados para catalisar a reação de deslocamento gás-água são os de Pt (LINGANISO *et al.*, 2011), Au (ZANE *et al.*, 2009) ou Ni (HWANG; LEE; PARK, 2011). Por razões econômicas, o uso do níquel é mais utilizado. Geralmente utilizam-se suportes de óxidos de cério e zircônio (BARRIO *et al.*, 2010; HARYANTO *et al.*, 2009) ou sílica (RAD *et al.*, 2012) para o níquel metálico. Outra opção de catalisadores para a reação de deslocamento gás-água são carbetos de molibdênio e tungstênio (ALEXANDER; HARGREAVES, 2010; MOON, 2009) e fosfetos e oxifosfetos de níquel (LIU *et al.*, 2009).

2.5 Catalisadores a base de níquel

A literatura reporta que catalisadores que levam metais nobres em sua composição possuem propriedades excelentes em várias reações. Porém, estes catalisadores são caros e suscetíveis à desativação por venenos, como o enxofre dos compostos orgânicos (DAMYANOVA *et al.*, 2012). Assim, existe a necessidade de se desenvolver catalisadores que apresentem preços razoáveis e sejam ativos para o maior número possível de reações.

Os catalisadores a base de níquel têm mostrado atividades apropriadas para a reação de deslocamento gás-água e é reconhecido como um catalisador alternativo (LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000). Devido à sua elevada condutividade térmica, estes catalisadores suportados, facilitam o controle da temperatura da reação ao longo do catalisador permitindo uma maior conversão catalítica nas reações exotérmicas. Além disso, o pó de metal do níquel pode ser fabricado em diversas formas através de métodos de molde de prensagem que permite que o volume do sistema de processamento seja reduzido (HWANG; LEE; PARK, 2011). No entanto, sob diferentes condições, diversos estudos mostram que

catalisadores a base de níquel são muito suscetíveis a formação de carbono se comparado ao uso de metais nobres e infelizmente, é também eficaz para a reação de metanação (Reação 5) (YAN *et al.*, 2013).

O níquel metálico suportado é um catalisador utilizado em reações de hidrogenação, desidrogenação, metanação de gás de síntese, reforma a vapor de metano, deslocamento gás-água entre outras, sendo que os suportes mais utilizados são a alumina e a sílica gel ou aerogel. Estas duas cerâmicas possuem boa área superficial específica, elevada estabilidade térmica, boa atividade catalítica e baixo custo.

Kim *et al.* (2008) relataram que catalisadores á base de níquel com um pre-tratamento de processos de oxidação e redução mostrou uma atividade superior para a conversão do CO na reação de deslocamento gás-água sobre catalisadores sem o pre-tratamento. O precursor do níquel metálico é o óxido de níquel; este é obtido comumente a partir do tratamento térmico (processo de oxidação) do nitrato de níquel hexaidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Sendo descritas a seguir as etapas de síntese térmica do NiO a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ propostas na literatura (MILE *et al.*, 1988):

2.6 Desativação de catalisadores de níquel

As principais causas de desativação em catalisadores são: envenenamento, lixiviação da fase ativa, a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador (podendo causar bloqueios de seus poros e sítios ativos) e a sinterização da fase ativa (metal) no catalisador.

A deposição de carbono elementar é um processo resultante da reação de desproporcionamento de monóxido de carbono, enquanto o coque é resultado da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos, podendo ser sua natureza constituída por hidrocarbonetos de elevado massa molecular até formações grafíticas (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006b).

Por coque entende-se todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas, sendo que estes depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Para catalisadores que levam Ni em sua composição, é esperada a formação de C filamentos, onde o C formado ao longo da reação é depositado na interface suporte/fase ativa de Ni, formando um filamento separando o Ni metálico e o suporte. A formação desse filamento pode ocorrer até a desativação do catalisador por perda da fase ativa, que acontece com o rompimento do filamento (TRIMM, 1999), como mostrado na Figura 5. Assim, o Ni, que favorece a quebra das ligações C-C (formando CO, CO₂, CH₄ e H₂), perderia a sua propriedade e o desempenho do catalisador na reação seria afetado. Dessa forma, é interessante que o catalisador não favoreça a deposição do C ao longo da reação em sua superfície.

Figura 5. Esquema de formação de C filamentos num catalisador de Ni.

Fonte: VAZQUEZ, V. Catalisadores de Ni suportado em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado em Físico-

Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A formação de C pode ocorrer pela decomposição do CO, que levaria a formação de CO₂ e de carbono pela chamada reação de Boudouard (Reação 9).

Os diferentes mecanismos pelos quais os depósitos carbonados podem ser formados resultam em diferentes morfologias, cada qual responsável por um efeito particular sobre a atividade e a seletividade do catalisador (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006b). Tomando como referência a reação de reforma a vapor (Reação 10) sobre catalisadores de níquel, pode-se observar os diferentes tipos de carbono, o tipo de coque formado e suas respectivas morfologias e reatividades descritas na Tabela 2:

Tabela 2. Formas das espécies de carbono.

Estrutura	Designação	Temperatura de Formação (°C)
Adsorvida, atômica (dispersa, carbeto superficial)	C _α	200-400
Polimérica, filmes amorfos ou filamentos.	C _β	250-500
Filamento Polimérico, fibras ou "whiskers".	C _v	300-1000
Carbeto de níquel (<i>bulk</i>).	C _γ	150-250
Grafíticas (cristalinas) e filmes.	C _c	500-550

Fonte: BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. New Jersey: John Wiley, 2006b. v. 1, p. 260-283.

Nos últimos anos têm sido testados diferentes promotores como o HPW sobre catalisadores a base de níquel (HUBAUT *et al.*, 2006) ou sobre outros materiais (KOZHEVNIKOV, 2007), visando obter catalisadores mais eficientes e diminuir a formação de carbono ou coque, sendo este trabalho desenvolvido nesse âmbito.

3 OBJETIVOS

O principal objetivo desta dissertação foi demonstrar o papel promotor do ácido fosfotungstico (HPW), na forma de fosfotungstato $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, na atividade catalítica do níquel disperso em xerogéis de sílica na reação de gás-água.

Em segundo lugar, procura-se avaliar o efeito de organosilanos nitrogenados em materiais híbridos do tipo xerogéis organomodificados (Ormosils) contendo HPW como agentes promotores de dispersão de níquel metálico em catalisadores preparados via processo sol-gel.

Finalmente, além da tradicional redução de Ni^{2+} à alta temperatura dos precursores catalíticos, esta dissertação procurou avaliar a redução fotocatalítica de Ni^{2+} como método alternativo de preparação de catalisadores baseados em níquel suportado em xerogéis.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Reagentes e gases utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes durante esse período:

- Tetraetilortossilicato ou Tetraetóxissilano 98% (TEOS) (ALDRICH)
- 3-Aminopropiltrietoxissilano 99% (APTS) (ALDRICH)
- 4-Butironitrilatrietóxissilano 98% (BUTS) (ALDRICH)
- Ácido 12-tungstofosfórico P.A. hidratado (HPW) (ALDRICH)
- Ácido nítrico 65% P.A. (HNO_3) (QHEMIS)
- Nitrato de níquel hexaidratado P.A. ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (ALDRICH)
- Solvente: Etanol P.A. 99,5% (SYNTH)
- Gases: Hidrogênio com 99,995% de pureza (H_2) (AGA); Nitrogênio com 99,997% de pureza (N_2) (AGA); Hélio com 99,995% de pureza (He) (AGA); Ar sintético com 99,997% de pureza (AGA) e Mistura gasosa especial CO/He (CO 4,995% e Hélio 95,005%) (WHITE MARTINS)

Observação: Os reagentes e gases foram utilizados como adquiridos dos fornecedores. Todos os silanos devem ser armazenados em dessecadores à vácuo para evitar a sua hidrólise. Deve-se ter cuidado na manipulação do CO, já que é altamente tóxico. Inalado em pequenas quantidades pode causar dores de cabeça, lentidão de raciocínio, problemas de visão, redução da capacidade de aprendizagem e perda de habilidade manual. Em quantidades maiores pode levar o indivíduo a morte por asfixia (ROJAS; DUEÑAS; SIDOROVAS, 2001).

4.2 Metodologia

O trabalho foi dividido em três partes, nas duas primeiras os catalisadores foram avaliados frente à reação de deslocamento gás-água levando em consideração diferentes variáveis no processo e na última parte foi feita a redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores a base do níquel (II).

Parte 1: Avaliação da Concentração de HPW e a temperatura de reação na atividade catalítica de $10\%Ni/SiO_2$ na reação de deslocamento gás-água.

Parte 2: Efeito do tipo de grupo funcional orgânico (amina ou nitrila) e de sua concentração nos catalisadores $10\%Ni-x\%HPW/SiO_2$ (x = concentração de HPW determinada na Parte 1) na reação de deslocamento gás-água.

Parte 3: Estudo da viabilidade da redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores a base de níquel (II).

4.3 PARTE 1 – Estudo do Efeito do teor do HPW nos catalisadores $10\%Ni/SiO_2$

O estudo será feito para determinar o catalisador com o melhor desempenho na reação de deslocamento gás-água, variando-se a concentração do HPW e a temperatura na qual será feita a reação (necessárias para a metodologia da Parte 2). Adicionalmente será feito um teste de estabilidade em ensaio contínuo neste catalisador para observar se sofre desativação na reação em 24 h.

4.3.1 Preparação dos catalisadores heterogêneos

Os materiais foram preparados pela rota sol-gel. Inicialmente em um béquer de plástico, de capacidade 250 mL, adicionou-se 28 mmol de TEOS, seguidos do catalisador ácido² e do solvente (50 mL de etanol absoluto - SYNTH, pureza 99,5% e teor de água 0,2%). Após 30 minutos de agitação magnética vigorosa adicionou-se 5 mmol de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à mistura, que permaneceu sob agitação por 15 minutos, na

² O catalisador ácido foi preparado a partir de uma solução aquosa de HNO_3 0,5M (2,61 ml) para todos os catalisadores.

sequência foram adicionadas quantidades de HPW necessárias para as sínteses dos catalisadores NS-x ($x = 0,5; 1; 2; 3; 5$ e 10), onde x representa a quantidade em percentagem em massa de HPW em cada catalisador (Ver Tabela 3. Formulação dos componentes nos catalisadores). A adição foi feita sob agitação magnética por 1 h. Após o tempo reacional estipulado, a mistura foi deixada no dessecador até evaporação total do solvente dentro do béquer de plástico.

Tabela 3. Formulação dos componentes nos catalisadores.

Código da amostra	Amostra	Formulação			
		TEOS (mmol)	Água (mol)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (mmol)	HPW (mmol)
NS	10%Ni/SiO ₂	28	0,14	5	-
NS-0,5	10%Ni-0,5%HPW/SiO ₂	28	0,14	5	0,0055
NS-1	10%Ni-1%HPW/SiO ₂	28	0,14	5	0,0112
NS-2	10%Ni-2%HPW/SiO ₂	28	0,14	5	0,0224
NS-3	10%Ni-3%HPW/SiO ₂	28	0,14	5	0,0336
NS-5	10%Ni-5%HPW/SiO ₂	28	0,14	5	0,056
NS-10	10%Ni-10%HPW/SiO ₂	28	0,14	5	0,112

Fonte: Autoria própria.

Após a preparação dos materiais, realizou-se a secagem destes numa estufa à 80 °C por 24 h. Na sequência, estes foram calcinados num cadinho de porcelana e colocados numa mufla à 450 °C por 4 h sob fluxo de ar sintético de 30 mL.min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A calcinação é responsável pela decomposição do nitrato, para idealmente se obter precursores na forma de óxidos de níquel dos catalisadores suportados na sílica.

Para o melhor entendimento sobre a preparação dos catalisadores, na Figura 6 é apresentado um fluxograma descrevendo a rota de síntese.

Figura 6. Fluxograma de preparação dos catalisadores heterogêneos NS-x.

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Ativação dos catalisadores heterogêneos

É a etapa final do processo de preparação do catalisador. Nela ocorre a redução da fase óxido e possivelmente do fosfotungstato, obtendo-se o níquel na forma metálica, portanto, é nesta etapa que se obtém realmente o catalisador (CIOLA, 1981). A ativação dos catalisadores ocorreu sob fluxo de hidrogênio de 30 mL.min⁻¹ a 425 °C durante 1 h.

4.3.3 Ensaios catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de deslocamento gás-água através de uma linha de reação acoplada a um cromatógrafo a gás do Laboratório do Grupo de Catálise Heterogênea do IQSC/USP para identificação e quantificação dos gases formados durante a reação. A linha de reação utilizada para os testes catalíticos é apresentada na Figura 7.

Figura 7. Esquema representativo da linha de reação utilizada para a realização dos testes catalíticos.

Fonte: Autoria própria.

A mistura de vapor/CO foi realizada através de um saturador (Figura 7-a) e conduzida até um evaporador (Figura 7-b) a 180 °C. Após sair do evaporador, os reagentes seguem para um micro-reator tubular (Figura 7-c) de leito fixo construído em quartzo que fica situado no interior de um forno com temperatura controlada. (Figura 7-d). O detalhe do micro-reator pode ser visto na Figura 8.

Figura 8. Micro-reator utilizado na reação catalítica.

Fonte: MAIA, T. Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 , e ZrO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol. 2007. 175 f. Tese (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

A mistura efluente do reator passa por um condensador (Figura 7-e), onde ocorre a separação da fase líquida (vapor que não reage) e gasosa. A fase gasosa atravessa um filtro empacotado com zeólita, cuja função é reter aerossóis, por exemplo, gotículas de água. A análise desta fase gasosa foi realizada em um cromatógrafo à gás VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800 (Figura 7-f), com dois canais. O primeiro canal possui duas colunas em série, uma Porapak-N de 2 m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3 m de comprimento, ambas têm 1/8" (0,3175 cm) de diâmetro interno. O gás de arraste no primeiro canal do cromatógrafo foi o hélio. A Porapak-N é destinada à separação do CO_2 , enquanto que a peneira molecular 13 X foi utilizada para a separação de N_2 , CO e CH_4 . No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e esta foi utilizada exclusivamente para separação do H_2 , sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em cada canal, o detector utilizado foi de condutividade térmica (DCT).

O cromatógrafo é acoplado por uma interface conversora de sinal analógico para digital (ADC) ao computador (Figura 7-g), o qual através de um programa adequado realiza a injeção da amostra a ser analisada, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção, a aquisição dos dados do detector, mostra a curva cromatográfica e faz a integração dos picos do cromatograma seguindo parâmetros

previamente ajustados pelo usuário. Os cromatogramas foram registrados a cada 17 minutos de reação.

4.3.4 Condições de operação dos ensaios catalíticos

Pesou-se a massa desejada do catalisador (100 mg) e se adicionou sobre o leito fixo constituído por lã de quartzo e uma camada de quartzo moído, no interior do micro-reator tubular de quartzo. Os catalisadores foram reduzidos in situ para a reação catalítica, visto que a fase ativa é a fase metálica e pode ser oxidada ao entrar em contato com o ar. A condição de redução in situ utilizada foi a seguinte:

- Temperatura: 425 °C
- Fluxo de gás: 30 mL.min⁻¹
- Composição do gás: 99,95% H₂
- Tempo de redução: 60 min

Após a redução, limpou-se o reator com nitrogênio enquanto atingia-se a temperatura desejada para a reação. Para iniciar a reação, fechava-se a válvula do nitrogênio e ligava-se o saturador (dispositivo que serve para aumentar em determinado local a percentagem do vapor de água atmosférico) a uma temperatura de 70 °C, sendo o vapor d'água arrastado por um fluxo ajustado de CO até o evaporador e na sequência para o micro-reator, onde ocorre a reação. As condições de reação são apresentadas abaixo:

- Massa do catalisador: 100 mg
- Temperaturas de reação testadas: 225, 275, 325, 375 e 425 °C
- Razão molar H₂O_(g):CO = 2,7:1
- Vazão de entrada da mistura Vapor/CO: 110 mL.min⁻¹
- Vazão de saída da mistura Vapor/CO: 110 mL.min⁻¹
- Tempo de reação: 6h.

4.3.5 Cálculo da conversão de CO para CO₂.

A conversão do CO foi calculada a partir da Equação 1:

$$X_{CO} = \frac{(n_iCO - n_fCO)}{n_iCO} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

X_{CO} = percentual de conversão de CO

n_iCO = o número de moles iniciais de CO

n_fCO = o número de moles finais de CO

4.3.6. Técnicas de caracterização

Através da caracterização dos catalisadores é possível determinar propriedades físicas e químicas dos sólidos preparados, identificando estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do fenômeno catalítico.

4.3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

A técnica de espectroscopia de emissão de raios X por dispersão em energia (EDX) é muito versátil, pois permite a identificação da composição dos elementos químicos presentes nos mais variados tipos de amostras. É possível não somente identificar esses elementos, mas também determinar sua composição semiquantitativamente.

Esta técnica é baseada na medida da área de cada pico de emissão de raios X. A energia do pico de emissão é característica de cada elemento que constitui a amostra. O feixe de raios X é emitido no processo de relaxação logo após a ionização dos átomos da amostra pelos elétrons primários do feixe eletrônico. A área das linhas espectrais características está relacionada à concentração de cada elemento na amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

No detector do tipo EDX, os raios X emitidos pela amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si, dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas com energia e quantidade proporcional à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E), energia essa que está relacionada com a frequência da onda eletromagnética de raios X (ν), pela relação $E=h.\nu$, sendo h a constante de Planck (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Na preparação das amostras, os catalisadores foram macerados e depois foram feitas pastilhas e coladas numa fita adesiva de dupla face de carbono para as respectivas análises. Para as análises de EDX foi utilizado um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 200, Oxford) com detector de Si (Li) Pentafet, janela ultrafina ATW II de resolução de 133 eV a 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440. Os valores de composição para cada elemento químico foram obtidos a partir da média aritmética de 3 regiões distintas e aleatórias para cada catalisador.

4.3.6.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Utilizou-se para as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho no modo de absorbância usando um espectrofotômetro infravermelho interferométrico (FTIR), modelo MB-102 Bomem, na Central de Análises Químicas do IQSC/USP. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 3 mg da amostra em 100 mg de KBr (grau espectroscópico), previamente seco em estufa a 90 °C durante 1 hora. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras acumuladas com resolução de 4 cm^{-1} entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

4.3.6.3 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

Os experimentos de difração de raios X foram realizados para identificação dos diferentes compostos e suas fases cristalinas formados nos catalisadores. Coletando-se a intensidade dos raios X difratados em função do ângulo de difração (θ) pode-se traçar um gráfico chamado de difratograma. Cada pico neste

difratograma é característico de um plano cristalino no material analisado. Caso o material seja feito da mistura de uma ou mais fases cristalinas de um mesmo composto ou de uma mistura de diferentes compostos o difratograma da mistura será a grosso modo uma combinação linear dos difratogramas dos compostos que fazem parte do material. A posição dos picos nos difratogramas é dada pela Equação de Bragg. (Equação 2):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Equação 2}$$

Onde, θ é o ângulo de incidência do feixe, λ o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de refração e d a distância entre os planos inter-planares (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Nem todos os planos cristalinos do material apresentam picos, fenômeno este conhecido como ausência sistemática. A ausência sistemática é função da interferência destrutiva de feixes difratados em cristais que tem alta simetria, por exemplo, nos cristais que pertencem a grupos espaciais de simetria cúbicos.

A partir dos difratogramas obtidos é possível calcular o tamanho do cristalito de determinada espécie presente, por meio da equação de Scherrer (Equação 3):

$$L = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \text{Equação 3}$$

Onde, L é o tamanho médio do cristal (nm), K é a constante de Scherrer que depende da forma do cristalito em questão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (nm), β é a largura da meia altura do pico mais intenso da espécie (radianos) e θ é o ângulo correspondente a metade do ângulo de Bragg do pico mais intenso (°).

Também é possível calcular a partir dos difratogramas obtidos o índice de cristalinidade, que consiste numa medida comparativa da cristalinidade relativa entre um grupo de catalisadores. Foi calculada por meio da Equação 4:

$$I_{crist} = \frac{\text{Área dos picos de NiO nos difratogramas}}{\text{Área total do difratograma}} \quad \text{Equação 4}$$

Os experimentos de difração foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), utilizando um Difratometro Rigaku Multiflex, operado com tubo

de raios X emitindo a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de $1(2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$, com variação do ângulo de Bragg na faixa de 5° a 80° (2θ). A caracterização das fases cristalinas foi realizada através do programa Crystallographica Search Match, tendo como base de dados os padrões JCPDS (JCPDS, 1994).

4.3.6.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que a técnica de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção dos raios X.

O espectro XAS, pode ser descrito dividindo-se em três regiões principais:

- a) Região da pré-borda (pre-edge): refere-se às transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítios de simetria e da natureza da ligação.
- b) Borda de absorção (edge): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.
- c) Transições para o estado contínuo: Esta região é subdividida em sub-regiões: XANES e EXAFS. As informações estruturais e eletrônicas são encontradas na região XANES (que se estende até 50 eV acima da borda de absorção), que contém informações estereo-químicas, podendo-se obter informações sobre o estado de oxidação, e a região EXAFS (compreende a faixa de energia de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção), a partir da qual distâncias atômicas precisas e números de coordenação do átomo absorvedor podem ser obtidos (ASENCIOS, 2013).

As análises foram realizadas na linha D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, utilizando como monocromador um cristal curvo de Si (111).

4.3.6.5 Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

Para observar o comportamento dos catalisadores durante a etapa de redução que precede os ensaios catalíticos, foram realizadas análises de DRX *in situ* usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. O arranjo experimental é detalhado por Ferreira et al. (2006).

O comprimento de onda usado para cada análise foi de 1,5406 Å. Foi explorada a região de $2\theta = 3 - 50^\circ$. O catalisador foi colocado num porta-amostra dentro de um forno de temperatura programável. Neste sistema os catalisadores foram colocados em contato com uma corrente do gás H_2 (5% H_2/He , 50 mL.min⁻¹) na temperatura de ativação de cada catalisador (obtida pela análise de RTP- H_2).

4.3.6.6 Redução à temperatura programada (RTP- H_2)

As medidas de redução à temperatura programada podem ser utilizadas tanto para a identificação, e distribuição de espécies químicas passíveis de redução com H_2 presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução, sendo que o processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes e tem sido largamente aplicado na caracterização de catalisadores metálicos (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

A técnica de redução à temperatura programada tem seu fundamento na medida de consumo de hidrogênio, associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra. Em sua forma mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio e gás inerte. Na medida que a temperatura é varrida linearmente é medido o consumo de H_2 mediante um detector de condutividade térmica (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

O perfil de RTP-H₂ consiste de um pico ou uma série de picos, que são obtidos registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H₂. A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H₂ consumida na redução da espécie em questão.

Para as análises de RTP com H₂ (RTP-H₂) utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. Estas análises foram realizadas pela introdução da amostra num reator tubular de quartzo em forma de “U”, o qual foi colocado no forno que possui um controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. A amostra de catalisador (100 mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la. O conjunto foi aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ sob fluxo gasoso de 30 ml.min⁻¹ H₂/Ar (1,96 % v/v). O fluxo foi regulado através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura, com início em 30 °C e término a 1000 °C. A análise foi realizada nas mesmas condições para todos os catalisadores.

Para determinação do consumo de H₂ nas curvas de RTP, utilizou-se um padrão de CuO (Figura 9).

Figura 9. Padrão utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises de redução à temperatura programada dos catalisadores.

Fonte: Autoria própria.

Através da Reação 11 verifica-se que 1 mol de H_2 é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu° .

A área sob a curva de redução de CuO a Cu° foi de 7 1,9 para 11 mg de CuO ($1,38 \times 10^{-4}$ mol de CuO) e, portanto, o consumo de $1,38 \times 10^{-4}$ mol de H_2 pela relação molar 1:1 descrita na Reação 11.

Com esses dados e por meio da área total calculada para cada catalisador, calculou-se a quantidade de H_2 consumido na redução dos catalisadores, pela Equação 5:

$$N_{H_2} = \frac{A_e \cdot n}{A_c} \quad \text{Equação 5}$$

Onde N_{H_2} é a quantidade de H_2 em mols consumida para redução, A_e a área total obtida, n é o número de mols de H_2 consumido na redução de CuO e A_c é a área total obtida na redução do padrão CuO.

Com a determinação do número de moles real de H_2 consumido na análise de RTP necessário para a redução dos óxidos, é possível constatar se o óxido analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial.

O cálculo do consumo real de H_2 foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do NiO que é formado nos catalisadores em estudo.

Desta maneira, o consumo teórico de hidrogênio para a redução do NiO pode ser descrito pela Reação 13, já que o número de mol de NiO reduzido é igual ao número de mol de H_2 consumido para a redução, segundo Reação 12:

$$N_T = n_{NiO} \quad \text{Reação 13}$$

Onde o N_T é o número de moles de H_2 teórico consumido na reação, n_{NiO} é o número de mol de NiO utilizado na análise de RTP.

4.3.6.7 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A estabilidade térmica e os eventos térmicos dos materiais obtidos foram medidas em uma balança termogravimétrica TG-SHIMADZU operando sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de ar sintético (atmosfera oxidante) na faixa de temperatura entre 25 e 900 °C com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

4.3.6.8 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

Sendo a catálise heterogênea um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica de um catalisador é importante na interpretação de sua atividade catalítica, pois a área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados (CARDOSO, 1987).

Para as medidas da área superficial utilizou-se um equipamento Quantachrome Corporation NOVA 1000e. A amostra era colocada num porta-amostra onde foi tratada a vácuo na temperatura de 190 °C por 2 h para degaseificação. Posteriormente, foi transferida para a unidade de adsorção. Nesta unidade o porta-amostra era refrigerado a -196 °C, através de um banho de nitrogênio líquido. A análise se iniciava com a passagem do gás adsorbato N₂ (AGA) na amostra. As pressões $\left(\frac{p}{p_o}\right)$ foram variadas e o fenômeno de adsorção foi ocorrendo.

Brunauer, Emmett e Teller (1938), elaboraram um método que permite determinar a área superficial específica de materiais sólidos, considerando que:

- a) As moléculas de nitrogênio se comportam como gases ideais,
- b) Todos os sítios de adsorção tem a mesma energia de adsorção (superfície homogênea com sítios independentes),
- c) Pode ocorrer a formação de multicamadas, sendo que a primeira camada de moléculas providencia o sítio de adsorção para as camadas seguintes,
- d) As moléculas adsorvidas não interagem lateralmente entre si,
- e) A partir da segunda camada as moléculas se encontram num estado similar ao que encontram no interior do estado líquido.
- f) A isoterma propriamente dita B.E.T. segue nas Equações 6 e 7.

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{V_m c p_o} p \quad \text{Equação 6}$$

V = volume de gás adsorvido na pressão $\left(\frac{p}{p_o}\right)$

V_m = volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

p_o e p = são a pressão de vapor do adsorbato e a pressão do gás

c = constante física característica do sistema

Logo, a partir do gráfico $\frac{p}{V(p_o - p)}$ em função de $\left(\frac{p}{p_o}\right)$ determina-se V_M e o valor de c . Conhecendo-se V_m a superfície específica (S_{BET}) pode ser calculada pela Equação 7:

$$S = \tau N \frac{V_m}{V_M} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad \text{Equação 7}$$

τ = área ocupada por uma molécula de N_2 na temperatura de -190°C

N = número de Avogadro

V_M = volume molar de N_2

$\frac{V_m}{V_M}$ = corresponde á capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma monocamada) ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

4.3.6.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de RPE foram realizadas em um espectrômetro Brusker ESR 300E, fonte de micro-ondas de banda-X ER 041 XK, controlador de temperatura B-VT 200 acoplado a uma cavidade padrão de ressonância para determinar se teve formação de coque nos catalisadores após reação catalítica. Para análises, as amostras sólidas foram registradas a temperatura de nitrogênio líquido (-196°C). Os espectros de RPE adquiridos no espectrômetro foram convertidos para o programa *WinEPR*.

4.4 PARTE 2 – Efeito do tipo de grupo funcional orgânico (amina ou nitrila) e de sua concentração nos catalisadores $10\%Ni-x\%HPW/SiO_2$

O estudo será feito para determinar o efeito do tipo de grupo funcional orgânico (amina ou nitrila) na estrutura dos catalisadores e de sua concentração nos catalisadores $10\%Ni-x\%HPW/SiO_2$ (x = concentração de HPW determinada na Parte 1) na reação de deslocamento gás-água.

4.4.1 Preparação dos catalisadores heterogêneos

Os materiais foram preparados da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.3.1. A seguir, na Tabela 4 se descrevera a formulação dos catalisadores preparados e a Figura 5 descrevera com melhor detalhe a rota de preparação dos catalisadores.

Tabela 4. Formulação dos componentes nos catalisadores.

Código da amostra	Formulação					
	TEOS (mmol)	APTS (mmol)	BUTS (mmol)	Água (mol)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (mmol)	HPW (mmol)
ANS8	20	8	-	0,14	5	0,0224
ANS14	14	14	-	0,14	5	0,0224
BNS8	20	-	8	0,14	5	0,0224
BNS14	14	-	14	0,14	5	0,0224

Fonte: Autoria própria.

Para o melhor entendimento sobre a preparação dos catalisadores, na Figura 10 é apresentado um fluxograma descrevendo a rota de síntese.

Figura 10. Fluxograma de preparação dos catalisadores heterogêneos.

Fonte: Autoria própria.

4.4.2 Ativação dos catalisadores heterogêneos

A ativação dos catalisadores ocorreu sob fluxo de hidrogênio de 30 mL.min⁻¹ à 425 °C durante 1 h.

4.4.3 Ensaios catalíticos

Os ensaios foram realizados numa razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ de 2,74/1, com uma vazão de $110 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, a 425°C por 6 h. Para cada reação foi utilizada uma massa de 100 mg de catalisador.

4.4.4 Cálculo da conversão de CO para CO_2 .

O cálculo foi realizado da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.3.5.

4.5 PARTE 3 – Estudo da viabilidade da redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores $_{10\%}\text{Ni}/\text{SiO}_2$.

O estudo da viabilidade da redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores a base de níquel foi verificado utilizando-se uma Fonte de luz UV pontual Hamamatsu, que consiste em uma lâmpada de Hg-Xe de alta intensidade e um sistema ótico desenhado para minimizar a perda de luz na faixa de comprimento da onda de emissão entre 300 - 450 nm. Na sequência, se incidia radiação UV sobre a amostra e os resultados foram obtidos em tempo real por meio de um Espectrômetro Miniatura USB4000-UV-VIS com fibra ótica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARTE 1 – Estudo do Efeito do teor do HPW nos catalisadores $10\% \text{Ni/SiO}_2$

5.1.1 Caracterizações

5.1.1.1 Espectroscopia de Raios X Dispersiva em Energia (EDX)

Através da análise por EDX foi possível obter uma estimativa da percentagem mássica dos metais presentes nos catalisadores após calcinação. A Tabela 5 mostra os percentuais médios elementares de Ni, W e P. Os valores obtidos representam uma média de três medidas em pontos distintos e aleatórios de cada amostra. Nota-se que os valores experimentais do níquel em todos os catalisadores são próximos entre si. Para os catalisadores contendo o HPW, nota-se que os valores nominais são muito próximos aos experimentais. Para o catalisador NS-0,5 o teor de HPW usado foi muito baixo, sendo que está próximo ao limite de detecção da técnica. Contudo, a diferença entre os valores nominais e experimentais nos catalisadores se deve a erros sistemáticos decorrentes da manipulação dos reagentes.

Tabela 5. Composição elementar (% mássica) dos catalisadores heterogêneos.

Catalisadores	% mássico Ni		% mássico W		% mássico P	
	Valor nominal	Valor experimental	Valor nominal	Valor experimental	Valor nominal	Valor experimental
NS	10	$13 \pm 1,7$	-	-	-	-
NS-0,5	10	$12 \pm 0,4$	0,4	N.D.*	0,005	N.D.*
NS-1	10	$14 \pm 0,2$	0,8	$0,5 \pm 0,4$	0,01	$0,03 \pm 0,02$
NS-2	10	$14 \pm 1,5$	1,5	$1 \pm 0,4$	0,02	$0,04 \pm 0,02$
NS-3	10	$14 \pm 1,5$	2,3	$2 \pm 0,3$	0,03	$0,04 \pm 0,02$
NS-5	10	$13 \pm 0,5$	3,8	$4 \pm 0,3$	0,05	$0,05 \pm 0,03$
NS-10	10	$13 \pm 1,6$	7,7	$10 \pm 0,6$	0,11	$0,09 \pm 0,04$

* N.D. = Não detectado.

Fonte: Autoria própria.

5.1.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Foi obtido o espectro vibracional do precursor catalítico NS (sem calcinar) e apresentado na Figura 11:

Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra NS.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Atribuição das bandas do espectro vibracional NS da Figura 11.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
~450	δSi-O-Si
~800	ν _s Si-O-Si (oligômeros de 4 e 6 membros)
~950	νSi-O _d (Si-OH e Si-O ⁻)
~1080	ν _{as} Si-O-Si (oligômeros de 4 e 6 membros)
~1380	ν(NO ₃) ⁻
~1650	δH-O-H (H ₂ O)

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6 foi construída de forma a ajustar os dados da Figura 11.. Note-se a ausência da banda característica $\nu\text{C-O}$ ($\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$) em $\sim 605\text{ cm}^{-1}$, indicando que houve uma hidrólise total do TEOS nas condições de preparação.

5.1.1.3 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores após a calcinação são apresentados na Figura 12. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com arquivos de base de dados (JCPDS - International Center for Diffraction Data). No difratograma pode-se observar a presença da fase cúbica do NiO, identificada pelos picos em $2\theta = 37,5^\circ, 43,5^\circ, 62,8^\circ, 75,4^\circ$ e $79,6^\circ$ (JCPDS N°78- 0643), sugerindo que o precursor do níquel metálico foi carregado no suporte com êxito.

Figura 12. Difratogramas de raios X dos precursores dos catalisadores NS-x após calcinação a 450°C por 4 h.

Fonte: Autoria própria.

A estrutura não-cristalina da sílica é comprovada pela ausência de picos de difração em baixo ângulo (dados não mostrados) e pela ausência de picos na região de acima de 10°. É observado um halo amorfo largo centrado no ângulo 24° comumente encontrado em sílicas amorfas e provavelmente relacionado à distância Si-O-Si nas sílicas.

No intuito de verificar a presença de HPW hidratado cristalino no material foram obtidos difratogramas para o HPW.nH₂O e para o HPW tratado a 450 °C por 4 h, mesmas condições de tratamento térmico usada na calcinação, ver Figura 13.

Figura 13. Difratogramas de raios X dos materiais (a): HPW, (b): HPW tratado termicamente a 450 °C por 4 h e (c): Arquivo de dados JCPDS, Card N° 50-304, identificada como H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O.

Fonte: Autoria própria.

Além destes difratogramas a Figura 13 mostra o difratograma do HPW hexaidratado da base de dados, ficha JCPDS N° 50-304. Observa-se que após o tratamento térmico ocorre apenas perda de parte da água de hidratação do HPW e há a formação do polimorfo hexaidratado. Portanto a ausência dos picos de HPW nas amostras NS-x não pode ser atribuída à decomposição térmica do HPW, mas provavelmente ao fato de estarem altamente dispersos na matriz de sílica gel ou estarem formando um sólido amorfo com o níquel.

Na Figura 14 é apresentado o índice de cristalinidade (Equação 4) dos catalisadores obtidos após calcinação a 450 °C. A cristalinidade destas amostras está seguindo um comportamento gaussiano, atingindo o máximo no NS-2. A amostra NS-2 apresenta um alto grau de cristalinidade em comparação com os outros catalisadores. Neste material os aglomerados de NiO sofreram nucleação e crescimento dando origem a cristalitos maiores de NiO.

Figura 14. Índice de cristalinidade relativa dos catalisadores NS-x

Fonte: Autoria própria.

O comportamento gaussiano da cristalinidade pode estar relacionado à troca iônica de íons Ni^{2+} por prótons e ânions cedidos pelo HPW no processo de preparação dos catalisadores, como esquematizado na Figura 15.

No processo sol-gel os alcóxissilanos sofrem hidrólise e policondensação formando oligo- e polisesquisiloxanos, representados esquematicamente dentro de um semicírculo amarelo na Figura 15. Estes sesquisiloxanos contêm grupos siloxano, Si-O-Si, e podem conter grupos laterais e terminais do tipo silanóxidos (Si-O⁻) e silanóis (Si-OH). Na presença de íons de metais de transição podemos ter reações de substituição na esfera de coordenação destes levando à troca de moléculas de solvente coordenadas pelo grupo silanóxido ou silanol, assim como a simples formação de pares iônicos entre os silanóxidos e o cátion complexo de níquel solvatado, por exemplo, os íons hexaaquaníquel (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.

Figura 15. Hipóteses do possível mecanismo da adição do HPW em matrizes Ni/SiO₂ na preparação dos catalisadores pelo método sol-gel.

Fonte: Autoria própria.

No momento em que é feita a adição da solução etanólica de HPW no meio reacional ocorre um aumento na concentração hidrogeniônica no seio da solução e em seguida na superfície dos sesquisiloxanos formados. Este aumento da concentração hidrogeniônica na dupla camada elétrica dos sesquisiloxanos favorece a troca iônica de íons níquel quimissorvidos e fississorvidos pelos prótons. Consequentemente, os grupos silanóxidos são convertidos em grupos silanóis, Si-O-H, que em seguida são protonados gerando Si-OH₂⁺. Na dupla camada elétrica teremos inicialmente uma camada populada com grupos fosfotungstato aniônicos e depois os cátions complexos de níquel solvatados. Se a concentração de HPW

adicionada é pequena o produto de solubilidade do fosfotungstato de níquel não é atingido e o sal não se precipita no material. Consequentemente os cátions solvatados de níquel durante a calcinação são facilmente convertidos em cristalitos de NiO levando ao aumento de cristalinidade observado até 2% em massa de HPW adicionado. Na sequência com o aumento da concentração do polioxoânion atingimos o produto de solubilidade do fosfotungstato de níquel que deve precipitar na forma de sal misto com H^+ a exemplo do que acontece com outros cátions, mas na sua forma não-cristalina. Assim, ao compararmos com o catalisador NS-2 temos uma queda na cristalinidade.

5.1.1.4 Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

Os difratogramas dos catalisadores NS, NS-1 e NS-10 em diferentes temperaturas de redução são mostrados nas Figuras 16, 17 e 18. Todos os difratogramas apresentam uma forma típica de material semicristalino em função de uma banda larga chamada de halo amorfo centrada em torno de $23^\circ (2\theta)$ e picos de difração em torno de $6,5^\circ$; $12,1^\circ$ e $13,1^\circ (2\theta)$. O surgimento destes picos de difração (a diferença dos mesmos catalisadores caracterizados no DRX pelo método do pó) é devido a maior intensidade da fonte de luz síncrotron. O pico em menor ângulo ($6,5^\circ$) é o mais intenso e pode ser tentativamente atribuído a dois fenômenos: a) formação de sesquisiloxanos oligoméricos poliedrais (POSS do inglês Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) como mostra a Figura 19 ou b) formação de lamelas de sesquisiloxanos (Figura 20).

Observa-se nas Figuras 17 e 18 o surgimento de um pico de difração centrado em $28,6^\circ$ correspondentes aos catalisadores NS-1 e NS-10, possivelmente atribuído a uma fase cristalina do HPW.

Em todos os catalisadores é possível observar a formação da fase cristalina do níquel metálico (pico centrado em $44,7^\circ$) após a redução a $425^\circ C$.

Figura 16. DRX *in situ* do catalisador NS em diferentes temperaturas de redução.

Fonte: Autoria própria.

Figura 17. DRX *in situ* do catalisador NS-1 em diferentes temperaturas de redução.

Fonte: Autoria própria.

Figura 18. DRX *in situ* do catalisador NS-10 em diferentes temperaturas de redução.

Fonte: Autoria própria.

Figura 19. Hipótese (a) para a formação do pico em 6,5° (2 θ) no DRX *in situ*.

Fonte: PERRIN, F. X.; NGUYEN, T. B.; MARGAILLAN, A. Linear and branched alkyl substituted octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: WAXS and thermal properties. **European polymer journal**, v. 47, n. 7, p. 1370–1382, 2011.

Figura 20. Hipótese (b) para a formação do pico em $6,5^\circ (2\theta)$ no DRX *in situ*.

Fonte: Autoria própria.

5.1.1.5 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Os espectros de absorção de raios X na borda K do Ni para o NiO e para o NS-2 são mostrados na Figura 21, pode-se observar que tanto na região de pré-borda em destaque no canto superior esquerdo, quanto para a região de Absorção próxima à borda (XANES) os espectros apresentam as mesmas bandas. Na região de pré-borda a forma de linha idêntica ao NiO prova que se tem Ni^{2+} em ambiente octaédrico, já que esta banda é atribuída a uma transição eletrônica proibida por Laporte do tipo $1s \rightarrow e_g(3d)$ no Ni (ANSPOKS; KUZMIN, 2011)

Figura 21. Perfis dos espectros XAS das amostras NiO e NS

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22 são repetidos os espectro do NS, do NiO junto com o espectro do NS-2 e do NS-10. Notamos que o espectro do NS-2 é idêntico ao do NS e do NiO, porém o NS-10 apresenta uma significativa diferença na banda larga na região em torno de 8365 eV marcada com uma flecha na Figura 22 bem como um alargamento na região da borda de absorção. Esta mudança de perfil de linha nesta região do espectro XANES pode estar relacionada à presença de uma segunda espécie de Ni^{2+} na amostra com maior teor de HPW (NS-10) em concordância com o esquema da Figura 15. Ou seja, pode ter havido a formação de fosfotungstato de níquel.

Figura 22. Perfis dos espectros XAS das amostras NiO, NS, NS-2 e NS-10

Fonte: Autoria própria.

5.1.1.6 Redução à temperatura programada (RTP-H₂)

Os catalisadores após calcinação também foram caracterizados por análises de (RTP-H₂) visando identificar e quantificar as espécies passíveis de redução no material calcinado como o NiO e o HPW, em especial aquelas contendo Ni²⁺. A Figura 23 apresenta os perfis de redução do NiO e o H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O.

Figura 23. Curvas de RTP dos materiais (a): H₃PW₁₂O₄₀.XH₂O e (b): Ni(NO₃)₂.6H₂O tratado termicamente a 450 °C por 4 h, portanto, o NiO.

Fonte: Autoria própria.

O tratamento de dados na Figura 23 foi obtido por ajuste de curvas usando o programa Winspec®, onde a curva vermelha mostra a curva somatória das funções Gaussianas sob as curvas experimentais (curvas pretas) de RTP-H₂. Observa-se no perfil de RTP da Figura 23-a correspondente ao HPW, que esse composto sofre redução em três regiões de temperatura: 440-540, 540-640 e 640-900 °C, correspondendo aos picos 1, 2 e 3-6. As três regiões de redução são comuns em

compostos de heteropoliácidos (HPA), como reportado por (RANGA RAO; RAJKUMAR, 2008). A redução que ocorre até 540 °C (pico 1) poderia ser atribuída à desprotonação e remoção de oxigênios reticulados dentro da estrutura de Keggin (Reação 14). Posteriormente, acima de 540 °C (picos 2-6) os íons Keggin sofrem decomposição formando o WO₃ (Reação 15) que pode ser reduzido em processos multieletrônicos aos bronzes de tungstênio, H_xWO_{3-x} responsáveis pelas bandas de RTP observadas em regiões entre 640-900 °C.

Na Figura 23-b observa-se o perfil de RTP correspondente ao NiO. Assim, este composto deve sofrer redução em duas regiões de temperatura: 240-260 e 290-450 °C, correspondendo aos picos 1, 2-4. O pico 1 (240- 260 °C) é atribuída à redução de Ni(III)³ formado na rede do Ni_{1-δ}O para balancear a presença de vacâncias. A região entre 290-450 °C é atribuída à redução de óxido de Ni(II) para Ni° de acordo com a Reação 16 (MILE *et al.*, 1988).

Os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores NS-x são apresentados na Figura 24. É possível observar na redução do catalisador NS dois picos atribuídos a espécies de NiO com diferentes interações com o suporte. O primeiro pico (380-400 °C) pode ser atribuído à redução de partículas de NiO que praticamente não interagem com o suporte, e o segundo pico (410-725 °C) se refere à redução de Ni²⁺, do NiO, que estão interagindo mais fortemente com o suporte (KIRUMAKKI *et al.*, 2006). O primeiro tipo de NiO é conhecido como NiO ‘microcristalito’ e tem sido relatado como ‘free state’ da fase ativa do níquel. Uma vez que ocorre a redução deste NiO a Ni° se formam pequenas partículas que possuem grande mobilidade sob alta temperatura. Portanto, durante ensaios catalíticos elas difundem na superfície do substrato e sofrem agregação diminuindo a área superficial do catalisador metálico, o que é uma

³ O NiO é um óxido não-estequiométrico cuja fórmula mínima é melhor expressa como Ni_{1-δ}O, portanto, há uma quantidade mínima (δ) de vacâncias de níquel que devem ser compensadas pela presença de íons Ni³⁺.

das principais razões pelas quais os catalisadores a base de níquel são facilmente desativados (LOUIS; CHENG; CHE, 1993).

Figura 24. Curvas de RTP dos catalisadores NS-x

Fonte: Autoria própria.

Comparando-se os vários perfis de RTP da Figura 24, observa-se um aumento de área e deslocamento dos primeiros picos de redução para maiores temperaturas com o aumento da concentração do HPW até o material NS-2. Este deslocamento pode indicar que o Ni^{2+} está em um NiO que interage mais fortemente com o substrato na medida que o substrato é modificado pelo fosfotungstato. Outra hipótese que justificaria este comportamento das curvas de RTP é o da formação de outras espécies de Ni^{2+} . Apenas baseado nos dados de RTP não se pode validar nenhuma das hipóteses. A partir de NS-3 observa-se um gradual desaparecimento

do pico de redução a baixa temperatura e um aumento da banda larga em alta temperatura que deve estar relacionada à redução do fosfotungstato e de espécies de fosfotungstato de níquel amorfas,

Através das áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto H_2 foi necessário para reduzir o NiO. Cuidado foi tomado para que a área fosse obtida apenas até a temperatura na qual foram realizados os ensaios catalíticos. Para esta análise foi calculada a área entre 225 e 425 °C dos catalisadores NS-x e da área total do RTP do padrão de CuO mostrada na Figura 9. A partir das equações mostradas na seção experimental (item 4.3.6.6 – pag. 41-43) a área sob os picos de redução foi convertida em grau de redutibilidade, ou seja, a eficiência da conversão do NiO nessa faixa de temperatura. Esses valores para todos os catalisadores são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores NS-x na temperatura de 225-425 °C.

	NS	NS-0,5	NS-1	NS-2	NS-3	NS-5	NS-10
Área total obtida	14,1	15,7	28,8	47,2	23,9	7,2	4,7
Nº mol H_2 teórico ($\times 10^{-5}$)	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Nº mol H_2 consumido ($\times 10^{-5}$)	2,7	3,1	5,5	9,1	4,6	0,9	0,7
Redutibilidade (%)	16,7	19,1	34,2	56,5	28,6	5,6	4,3

Fonte: Autoria própria.

Pode-se verificar por meio da Tabela 7 que não ocorreu a redução total do Ni^{2+} para Ni^0 na faixa de temperatura de 225-425 °C, pois o número de moles de H_2 teoricamente necessários para a redução é maior do que o apresentado através das áreas dos picos de redução. Portanto, uma quantidade significativa de espécies de níquel são inacessíveis termodinâmica ou cineticamente. Cabe lembrar que o potencial de redução do níquel depende de sua esfera de coordenação, afetando a energia livre de Gibbs (ΔG°) do processo de redução que é por sua vez dependente da temperatura. Assim, espécies químicas diferentes de níquel terão sua redução espontânea em diferentes temperaturas. A outra justificativa para deslocamento de

temperatura de redução reside na possível baixa constante de difusão do H_2 pelo material, assim, espécies no volume (bulk) do material teriam sua etapa de redução artificialmente deslocadas para maiores temperaturas.

Assim como para o índice de cristalinidade se observa um perfil gaussiano para a redutibilidade, portanto, parece lógico que seja usado o esquema da Figura 15 para explicar este comportamento. Ao liberar níquel solvatado para a dupla camada elétrica para a formação de cristalitos de NiO o HPW atua em baixa concentração como extrator, favorecendo a exposição do NiO para a sua ativação por hidrogenação. Quando é aumentada a concentração de HPW é induzida a precipitação de fosfotungstato de níquel amorfo cuja temperatura de redução é mais alta que a do NiO.

5.1.1.7 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) nos catalisadores NS e NS-10, onde foi verificada a decomposição do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e do HPW presentes nos precursores catalíticos sem o tratamento térmico de 450 °C por 4 h.

Observa-se na Figura 25 a estabilidade térmica até 800 °C do precursor catalítico NS. Este material apresenta perda de massa em três regiões de temperatura: 90-130, 150-250 e 290-425 °C, correspondendo aos picos 1, 2 e 3 da curva derivada (DTG) respectivamente. O pico 1 é atribuído à perdas de água e à formação do $Ni(NO_3)_2 \cdot 5H_2O/SiO_2$ (Reação 6). O pico 2 é atribuído à formação do $Ni(NO_3)(OH) \cdot 2.5H_2O/SiO_2$ (Reação 7) e o pico 3 à formação do NiO (Reação 8).

Os gráficos da Figura 26 mostram a estabilidade térmica do precursor NS-10, observa-se o aparecimento do pico 4 na região de temperatura: 500-525 °C atribuída a decomposição do HPW em $PW_{12}O_{38.5}$ (Reação 15) além dos picos caracterizados anteriormente, nota-se a maior intensidade do pico 1 na Figura 18 atribuído à perda de água dos compostos $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (HPW).

Figura 25. Curvas TG (preto) e DTG (azul) da amostra NS.

Fonte: Autoria própria.

Figura 26. Curvas TG (preto) e DTG (azul) da amostra NS-10.

Fonte: Autoria própria.

5.1.1.8 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

Foi realizada a fisissorção de nitrogênio dos catalisadores após calcinação, para verificar se há alteração na área superficial específica com a adição do níquel e o HPW na sílica. De acordo com os dados da Tabela 8 é possível observar que houve uma diminuição da área superficial com a adição do níquel na sílica, isto é, pela obstrução parcial dos poros do suporte com a incorporação do metal ou pela possível aglomeração do metal na superfície (CHICA; SAYAS, 2009). A adição do HPW induz uma queda da área superficial, provavelmente relacionada ao possível papel de agente de auto-organização exercido pelo HPW na formação da sílica. Se o processo de formação da sílica em solvente não-aquoso segue o mesmo padrão daquele observado em meio aquoso (HENCH; WEST, 1990), no processo de formação da sílica por catálise em meio ácido se formam cadeias de silicatos com pequenas ramificações. Estas cadeias podem ser levadas a se aglomerar em torno de outras espécies químicas como cátions ou ânions com alta carga ou raio iônico. O ânion fosfotungstato apresenta alta carga, -3, e diâmetro de cerca de 1,1 nm, portanto, pode agir como agente direcionador de estrutura. Acredita-se que sua elevada carga induz um efeito estruturador na etapa de formação do material.

Tabela 8. Área superficial específica dos catalisadores NS-x.

Amostras*	Área superficial específica (m².g⁻¹)
SiO ₂ (suporte)	333
NS	278
NS-0,5	43
NS-1	32
NS-2	71
NS-3	29
NS-5	24
NS-10	15

*Todas as amostras foram tratadas termicamente a 450 °C por 4 h em atmosfera oxidante.

Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Ensaios catalíticos

Os catalisadores NS-x tiveram seu comportamento avaliado na reação de deslocamento gás-água na faixa de temperatura de 225-425 °C e os resultados estão apresentados na Figura 27 e Figura 28. A Tabela 9 reúne os resultados de conversão de CO a 425 °C, cristalinidade e % de redutibilidade destas amostras conforme exposto na Figura 14 e Tabela 7.

Figura 27. Conversão do CO para os catalisadores NS-x a diferentes temperaturas.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que todos os catalisadores apresentam um máximo de Conversão de CO em temperaturas maiores (425 °C), favorecida provavelmente por condições cinéticas em função do aumento da temperatura.

Figura 28. Conversão do CO para os catalisadores NS-x na temperatura de 425 °C.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Principais características dos catalisadores NS-x.

Catalisador	Cristalinidade (%)	Redutibilidade (%)	Conversão de CO a 425 °C (%)
NS	1	17	10
NS-0,5	3	19	14
NS-1	7	34	19
NS-2	14	57	31
NS-3	2	29	9
NS-5	1	6	3
NS-10	1	4	1

Fonte: Autoria própria.

A curva de conversão do CO sobre o catalisador NS-2, apresentada na Figura 27, indica a maior atividade na temperatura de 425 °C, em comparação com os outros catalisadores. Isto é devido ao papel do HPW na estrutura dos catalisadores principalmente no índice de cristalinidade e a redutibilidade observados na Tabela 9 e explicado principalmente pela Figura 15 (item 5.1.1.3). O comportamento

gaussiano na conversão do CO (Figura 28) é também relatado por (ZHENG *et al.*, 2013), onde compara catalisadores preparados pelo método sol-gel a base de $8\%Ni_x\%HPW/SiO_2$ ($x= 0; 0,1; 1; 3; 5; 8$ % em massa) na reação de hidrogenação do etilbenzeno.

Foram feitas testes de estabilidade por 24 h nos catalisadores NS e NS-2 (catalisador que apresentou melhor atividade catalítica com a adição do HPW) na reação de deslocamento gás-água para determinar se sofrem desativação com o tempo pela formação de carbono ou coque (Figura 29).

Figura 29. Teste de estabilidade com os catalisadores NS e NS-2 na $T= 425$ °C.

Fonte: Autoria própria.

Da Figura 29, pode-se observar que a conversão do CO no teste de estabilidade foi similar aos ensaios da Figura 27 e que ambos catalisadores apresentam uma alta estabilidade ao longo da reação por um período de 24 h, evidenciando que não teve formação de coque para sua desativação.

A ocorrência da reação de Boudouard (Reação 9) para catalisadores a base de Ni deve ser considerada, visto que a presença de espécies de níquel em forma de cristalitos (NiO) – observada nos análises de RTP e DRX – favorece a difusão de átomos de C pela presença do gás CO. Essa difusão ocorre mais facilmente na presença de NiO pois essa espécie não interage tão fortemente com o suporte (no caso do NS), sendo os átomos de carbono mais facilmente distribuídos na superfície entre o metal e o suporte (BRADFORD; VANNICE, 1996). Já na presença de espécies de Ni que interagem mais fortemente com o suporte – na presença do HPW – essa difusão é mais dificultada (no caso do NS-2), porém não foi demonstrada esta hipótese porque nenhum dos catalisadores apresentou desativação em 24 h (BRADFORD; VANNICE, 1996; HUBAUT *et al.*, 2006).

5.1.2.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pós-reação de estabilidade por 24 h.

Foram feitas medidas de RPE para os catalisadores NS e NS-2 pós-reação de estabilidade por 24 h, não mostrando sinal no espectro de RPE, sugerindo que não teve formação de coque, sendo que este tipo de carbono apresenta radicais livres orgânicos que dão sinais no RPE por possuir elétrons desemparelhados (KUCHEROV *et al.*, 1995).

5.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) pós-reação de estabilidade por 24 h.

A Figura 30 apresenta a imagem obtida por MEV dos catalisadores NS e NS-2 após o teste de estabilidade por 24 h a 425 °C, e evidencia que não teve formação de coque ou de carbono filamentoso ao longo da reação.

Figura 30. MEV para os catalisadores: (a): NS e (b): NS-2 após o teste de estabilidade por 24 h na temperatura de 425 °C.

Fonte: Autoria própria.

5.2 PARTE 2 – Efeito do tipo de grupo funcional orgânico (amina ou nitrila) e de sua concentração nos catalisadores $10\%Ni-x\%HPW/SiO_2$

5.2.1 Caracterizações

5.2.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Através da análise por EDX foi possível obter uma estimativa da porcentagem mássica dos metais presentes nos ormosils após calcinação. A Tabela 10 apresenta os percentuais médios elementares de Ni, W e P. Assim como os valores obtidos anteriormente no item 5.1.1.1, nota-se que os valores experimentais de Ni, W e P em todos os ormosils são próximos entre si.

Tabela 10. Composição elementar (% mássica) dos ormosils.

Catalisadores	% mássico Ni		% mássico W		% mássico P	
	Valor nominal	Valor experimental	Valor nominal	Valor experimental	Valor nominal	Valor experimental
ANS-8	10	13 ± 0,3	1,5	0,7 ± 0,1	0,02	0,05 ± 0,02
ANS-14	10	14 ± 1	1,5	1,3 ± 0,6	0,02	0,08 ± 0,05
BNS-8	10	14 ± 0,6	1,5	1 ± 0,4	0,02	0,07 ± 0,02
BNS-14	10	13 ± 0,8	1,5	0,9 ± 0,1	0,02	0,1 ± 0,03

Fonte: Autoria própria.

5.2.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Esta técnica de caracterização foi importante para confirmar a incorporação dos grupos orgânicos na cadeia dos siloxanos (silicatos) modificados, ou seja, a formação de um material híbrido. Analisaram-se as amostras (a) BNS-14 e (b) ANS-14, cujos espectros são apresentados na Figura 31. Pode-se observar no espectro da amostra (a) duas bandas na região característica dos grupos CN. A primeira banda em 2255 cm^{-1} , e a segunda banda em 2300 cm^{-1} . Enquanto a banda em menor número de onda pode ser atribuída por comparação com a literatura à nitrila livre (SOCRATES, 2004), aquela em maior número de onda pode ser atribuída à formação de um composto de coordenação com o metal Ni^{+2} ($\text{R-CN} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$). Quando se compara a intensidade destas duas bandas se observa que a banda referente à nitrila livre é menor, portanto, a maioria dos grupos nitrila se coordena ao Ni^{2+} (NAKAMOTO, 1997).

Na Figura 31 (b) observamos o espectro da amostra ANS-14. Neste espectro em oposição ao da amostra BNS-14 se observa a ausência parcial das bandas 2886 e 2946 cm^{-1} atribuídas a grupos metila e metileno das deformações axiais das ligações C-H provenientes da estrutura dos organosilanos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Esta ausência parcial somada à aparição de uma banda larga com um máximo em 3300 cm^{-1} (atribuída a modos de vibração do NH_2) pode indicar a formação de um polímero composto por grupos NH_2 que interatuam com os grupos Si-OH e entre eles via ligações de hidrogênio (Figura 32) (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995). As bandas em 3390 e 3425 cm^{-1} das Figuras 31 (a) e (b), respectivamente, podem ser atribuídas aos grupos hidroxila da

deformação axial da ligação O-H provenientes dos grupos silanóis Si-OH, de água presente na amostra (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Figura 31. Espectro de absorção FTIR das amostras BNS-14 e ANS-14.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32. Formação polimérica entre grupos NH_2 e grupos Si-OH.

Fonte: SHIMIZU, I.; OKABAYASHI, H.; TAGA, K.; NISHIO, E.; O'CONNOR, C. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto the surface of silica gel. **Vibrational spectroscopy**, v. 14, n. 1, p. 113–123, 1997.

5.2.1.3 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

Os difratogramas dos ormosils após calcinação são apresentados na Figura 33. No difratograma pode-se observar a presença da fase cúbica do NiO, sugerindo que o componente ativo do níquel foi carregado sobre o suporte com êxito. É observado também um halo amorfo largo centrado no ângulo 24° comumente encontrado em sílicas amorfas.

Figura 33. Difratogramas de raios X dos ormosils após calcinação a 450°C por 4 h.

Fonte: Autoria própria.

Pela equação de Scherrer (Equação 3), foi possível calcular o tamanho de cristalito de NiO dos ormosils a partir do pico de NiO ($2\theta \sim 63^\circ$) presente nos difratogramas. O tamanho do cristalito NiO diminui com a introdução de grupos amina (ANS8 e ANS14) nos catalisadores NS-2 comparado com dos grupos nitrila (BNS8 e BNS14), sendo que $\text{ANS14 (2,7 nm)} < \text{ANS8 (2,8 nm)} < \text{BNS14 (3,5 nm)} < \text{BNS8 (9,7 nm)}$.

Esses dados sugerem, que a adição de grupos amina (APTS) no catalisador NS-2 melhora a dispersão de Ni no suporte, e é de se esperar que uma maior dispersão do Ni conduzisse à exposição de um maior número de sítios ativos do metal, favorecendo então a reação de deslocamento gás-água. Esse aumento na dispersão do Ni com a adição de grupos amina se deve provavelmente a quelação do cátion Ni^{2+} ($-\text{C}-\text{NH}_2-\text{Ni}^{+2}$) pela base nitrogenada do APTS.

5.2.1.4 Redução à Temperatura Programada (RTP- H_2)

Observa-se na Figura 34, uma diminuição da temperatura dos primeiros picos de redução ($\sim 318^\circ\text{C}$) com a introdução dos grupos amina e nitrila comparados com o catalisador NS-2 ($\sim 388^\circ\text{C}$). Esta diminuição pode indicar que o Ni^{2+} está mais fracamente ligado no substrato, provavelmente formando ligações coordenadas de Ni^{2+} e as bases nitrogenadas ($-\text{C}-\text{NH}_2$ e $-\text{C}\equiv\text{N}$) na superfície do material.

Através das áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto H_2 foi necessário para reduzir o NiO até a temperatura onde foi realizado o ensaio catalítico. Esses valores para todos os ormosils são apresentados na Tabela 11.

Pode-se verificar por meio da Tabela 11 que não ocorreu à redução total do Ni^{2+} para Ni^0 na faixa de temperatura de $225\text{--}425^\circ\text{C}$, mas se teve um aumento do % de redutibilidade comparado com o catalisador NS-2, podendo ser devido à diminuição da temperatura de redução com a introdução dos grupos orgânicos.

Figura 34. Curvas de RTP-H₂ dos ormosils após calcinação.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11. Dados obtidos através dos perfis de RTP dos ormosils na temperatura de 225-425 °C.

	ANS8	ANS14	BNS8	BNS14
Área total obtida	55,1	62,1	47,3	39,3
N° mol H₂ teórico (x10⁻⁵)	16,1	16,1	16,1	16,1
N° mol H₂ consumido (x10⁻⁵)	10,4	11,9	9,9	7,5
Redutibilidade (%)	65,9	74,3	56,5	46,9

Fonte: Autoria própria.

5.2.1.5 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) nos ormosils ANS14 e BNS14, onde foi verificada a decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, do HPW e dos grupos orgânicos presentes nos precursores catalíticos sem o tratamento térmico de 450 °C por 4 h.

Observa-se na Figura 35 a estabilidade térmica do ormosil ANS14. Este material apresenta perda de massa principalmente em quatro regiões de temperatura: 90-125, 140-225, 230-275 e 290-500 °C, correspondendo aos picos 1, 2, 3 e 4 da curva derivada (DTG) respectivamente. A diferença principal comparado com o material NS-10 (contendo HPW) é a presença do pico 3 e que é atribuída à formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) pela decomposição de grupos amino no ormosil. Pode-se observar pela intensidade do pico 3 (perda de massa) que se trata de uma reação muito exotérmica.

Figura 35. Curvas TG (preto) e DTG (azul) do ormosil ANS14.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos da Figura 36 mostram a estabilidade térmica do ormosil BNS14, observa-se a diferença de intensidade de todos os picos, comparado com o ormosil ANS14. Devido provavelmente pela presença de diferentes tipos de grupo orgânico nos ormosils.

Figura 36. Curvas TG (preto) e DTG (azul) do ormosil BNS14.

Fonte: Autoria própria.

5.2.1.6 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

Foi realizada a fisissorção de nitrogênio dos ormosils após calcinação, para verificar se há alteração na área superficial específica com a adição dos grupos orgânicos no catalisador NS-2. De acordo com os dados da Tabela 12, é possível observar que houve um aumento e uma diminuição da área superficial específica com a introdução de grupos amina e nitrila respectivamente, comparados com o catalisador NS-2. No caso do aumento da área superficial pode ser explicado provavelmente pela formação de gases (NO_x) no momento da calcinação (MIGDAŁ-MIKULI *et al.*, 2004), gerando poros na estrutura do ormosil pela liberação dos mesmos.

Tabela 12. Área superficial específica dos ormosils após calcinação 450 °C por 4 h.

Ormosils	Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
ANS8	121
ANS14	135
BNS8	45
BNS14	39

Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Ensaios catalíticos

Os ormosils tiveram seu comportamento avaliado na reação de deslocamento gás-água na temperatura de 425 °C (temperatura com a maior conversão de CO da PARTE 1 - pag. 67-70) e os resultados estão apresentados na Figura 37. Observa-se uma maior conversão de CO nos ormosils ANS8 e ANS14. Estes dois ormosils continham grupos amina do APTS na sua composição. Tendo em vista que a curva termoanalítica das amostras, Figuras 35 e 36, contendo organosilanos indique uma expressiva perda de massa na temperatura de calcinação não é possível atribuir esta diferente reatividade à presença dos grupos amino ou nitrila, pois eles foram oxidados. Contudo, é possível que eles deixem um efeito “memória” da sua presença. No processo de adsorção os grupos orgânicos nitrogenados podem atuar como bases de Lewis e se coordenar via ligações covalentes aos cátions de metais de transição (FILHO *et al.*, 1994; MAGALHÃES *et al.*, 2002). Desta forma, uma superfície organomodificada pode atuar como um quelante pela possibilidade de ligar-se por mais de um grupo nitrogenado (SILVA *et al.*, 2009). Grupos amino tem maior campo ligante que grupos nitrila, bem como maior afinidade protônica (DOUGLAS; MCDANIEL; ALEXANDER, 1983; JOLLY, 1989; STALEY; KLECKNER; BEAUCHAMP, 1976). Ocorre, então, que uma superfície rica em grupos amino atue quelando fortemente os hexaaquocomplexos de níquel (II) via substituição de duas ou mais moléculas de água com maior constante de estabilidade que uma superfície contendo grupos nitrila. Esta estabilidade termodinâmica também se reflete no processo de oxidação térmico como demonstrado por Migdal-Mikuli *et al* (2004).

Esta quelação termodinamicamente mais estável levará a uma maior dispersão dos cátions metálicos no material, assim como, uma menor constante de difusão (D na Equação 8) destes sobre a superfície em função da maior energia de ativação ($\Delta G^\ddagger$). Este acréscimo da energia de ativação é função da baixa energia livre de Gibbs de quelação do cátion níquel pelas aminas (BASOLO; CHEN; MURMANN, 1954).

$$D = D_o e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Equação 8

A queda na constante de difusão dos cátions aliada a maior estabilidade térmica dos grupos amina frente aos grupos nitrila resultará numa velocidade de crescimento de cristais de NiO menor do que a velocidade de nucleação. O resultado final após a calcinação deve ser uma maior taxa de recobrimento da superfície do precursor catalítico com grãos de menor diâmetro médio resultando em um maior grau de dispersão das partículas (ilhas) de $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ resultando numa maior redutibilidade como mostra a Tabela 11 e a Figura 34.

Para melhor ilustrar o que acontece com a sorção de Ni (II) pelos ormosils em formação via processo sol-gel pode-se imaginar que uma vez formados os polisesquisiloxanos e ainda na fase sol do procedimento de síntese, os cátions são quelados por estes sesquisiloxanos. Uma vez iniciado o processo de gelificação, estes cátions serão distribuídos por todo o pó de xerogel ormosil formado. Quando é iniciada a calcinação, parte dos cátions tem a ligação química rompida com os grupos nitrila ou amina para poderem difundir para a superfície do ormosil em decomposição para formar as ilhas de NiO. Tendo as aminas primárias do APTS uma maior constante de estabilidade do que as nitrilas do BuTS, é lógico esperar que uma quantidade maior de cátions Ni (II) seja liberada pelo ormosil contendo BuTS, ou seja o BNS-14. Os íons Ni (II) difundem e durante a calcinação vão formar ilhas de NiO maiores sobre a superfície do BNS-14 do que sobre os ormosils ANS em função da maior concentração de Ni(II) livre disponível no primeiro. Maior diâmetro médio de partículas leva a uma menor área superficial de catalisador, ou seja o Ni, e uma menor redutibilidade no RTP. Menor área superficial de catalisador Ni resulta obrigatoriamente em menor atividade catalítica para o ormosil BNS-x do que para os ANS-x. Assim, a atividade catalítica destes catalisadores obtidos a partir de precursores do tipo ormosil é significativamente afetada pela química de coordenação interfacial ou pela auto-organização da superfície do precursor catalítico.

Na Tabela 13 se observa que os ormosils BNS tem a tendência de ter um maior diâmetro médio de cristalito do que os ANS em concordância com a discussão prévia. Entretanto, algo notável é observado quando se compara o efeito do aumento do número de moles de APTS e o efeito do aumento do número de moles de BuTS sobre o diâmetro médio de cristalitos. Para o ANS-x praticamente não há

dependência com o número de moles, contudo para o BNS-x há uma queda significativa de diâmetro médio de partícula com o aumento do número de moles de BuTS. Esta queda no diâmetro médio do cristalito parece não ter efeito nem sobre a redutibilidade nem sobre a atividade catalítica nos levando a crer que neste vaso pode-se ter a formação de grãos policristalinos de NiO e posteriormente de Ni° já que a área superficial específica medida por fisissorção de N₂ não indica significativa diferença na área superficial específica que possa influenciar negativamente a atividade catalítica.

Figura 37. Conversão do CO para os ormosils a 425 °C.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13. Principais características dos ormosils nos ensaios catalíticos.

Ormosils	Tamanho cristalito de NiO (nm)	Redutibilidade (%)	Conversão média de CO a 425 °C (%)
ANS8	2,8	65,9	13,1
ANS14	2,7	74,3	25
BNS8	9,7	56,5	3,6
BNS14	3,5	46,9	3,4

Fonte: Autoria própria.

5.3 PARTE 3 – Estudo da viabilidade da redução fotocatalítica promovida pelo HPW nos catalisadores $10\% \text{Ni/SiO}_2$.

Para investigar a viabilidade da redução fotocatalítica nos catalisadores contendo HPW (estudos ainda em andamento) fizesse uma abordagem inicial avaliando 2 catalisadores (NS e NS-10) sem calcinar. Assim, pode-se conhecer a estereoquímica do cátion Ni^{2+} na estrutura dos catalisadores e o efeito da radiação UV sobre os mesmos após determinados tempos de exposição.

Estes estudos têm como finalidade obter uma rota alternativa à redução térmica pelo H_2 dos cátions metálicos nos catalisadores. Esta rota usaria a fotorredução catalisada pelo fosfotungstato à temperatura ambiente. Antes de realizar a tentativa de fotorredução do precursor catalítico na presença do HPW se observou primeiro o que acontece quando se irradia a amostra NS.

A Figura 38 mostra o espectro eletrônico do NS sem irradiar. Observam-se parcialmente duas bandas nas extremidades do espectro e uma banda assimétrica entre 600 e 800 nm. Este padrão de espectro apresenta características similares aos dos íons hexaaquaníquel(II), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, na simetria octaédrica, atribuídos as transições de campo ligante dos íons Ni^{2+} (HADJIIIVANOV *et al.*, 1999). A banda em maior energia é atribuída a uma transição ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_2$, enquanto a banda de menor energia pode ser atribuída a uma transição ${}^3\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_2$. A banda assimétrica foi

ajustada com dois componentes gaussianos para representar as transições $^3T_1(P) \leftarrow ^3A_2$ e $^1E \leftarrow ^3A_2$ (BELTRÁN; SORDO; PUEYO, 1982; KETTLE, 1998; RIBAS, 2008).

Figura 38. Espectro eletrônico da amostra NS sem exposição à radiação UV.

Fonte: Autoria própria.

Figura 39. Espectro eletrônico da amostra NS-10 sem exposição à radiação UV.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 apresenta o espectro eletrônico da amostra NS-10 sem irradiar, pode-se observar a mesma simetria do cátion Ni^{2+} da amostra NS, porem, as intensidades das bandas são distintas. A presença do HPW pode indicar esta mudança.

Na continuação serão apresentados os espectros eletrônicos das amostras NS e NS-10 após exposição à radiação UV (Figuras 40 e 41). Note-se que há uma queda na intensidade da banda em maior energia. Ao mesmo tempo ocorre um alargamento da banda no visível e sua convolução com a banda no infravermelho próximo. Estas duas alterações no perfil das bandas indica que além do hexaaquaníquel (II), com outra espécie de níquel (II). De acordo com a Figura 15 esta espécie poderia ser o fosfotungstato de níquel. A proximidade do fosfotungstato alteraria o campo ligante em torno do níquel o suficiente para deslocar as bandas de absorção.

Curiosamente, a irradiação parece não promover a mesma mudança no espectro da amostra NS-10. Nesta amostra com o tempo de irradiação, portanto, aumento da dose ocorre um deslocamento batocrômico das bandas além de um alargamento das mesmas com o surgimento de um componente em maior energia.

Figura 40. Espectro eletrônico do NS após irradiação UV a diferentes tempos.

Fonte: Autoria própria.

Figura 41. Espectro eletrônico do NS-10 após irradiação UV a diferentes tempos.

Fonte: Autoria própria.

O espectro do precursor catalítico NS após irradiação mostra uma queda de intensidade da banda ${}^3T_1({}^3P) \leftarrow {}^3A_2$ e um aumento da banda assimétrica entre 600 e 900 nm. Este comportamento poderia ser explicado pela fotooxidação a Ni (III) ou fotorredução a Ni (I). Entretanto, estes dois estados de oxidação do níquel são muito instáveis termodinamicamente. Outro argumento contra esta atribuição é que ambos estados são paramagnéticos ($S=1/2$ e $S=3/2$) e não foi observado sinal de EPR do NS. Da mesma forma não podemos atribuir estas bandas à formação do Ni (II) com geometria tetraédrica. Portanto, a mudança deve ser função da fotorredução do Ni (II) a Ni (0). Uma hipótese pode ser proposta para explicar a fotorredução desta espécie de níquel:

- Fotorredução do fosfotungstato seguida da redução térmica do Ni (II):

PW = $PW_{12}O_{40}$; * = estado excitado; ENH = potencial padrão do H_2/H^+

Esta hipótese é termodinamicamente inviável à temperatura ambiente, pois na etapa 3 o potencial é negativo, portanto, o ΔG será positivo. Até a escrita desta dissertação não se tinham resultados de DRX que pudessem comprovar a formação de nanopartículas de níquel nem estudos de RPE assistida por *spin trap* que pudessem identificar a formação de radical OH ou peróxido de hidrogênio. Portanto, o esquema mostrado é meramente especulativo.

6 CONCLUSÕES

- A adição de HPW (2% em massa) em catalisadores Ni/SiO₂ (NS) favorece a atividade catalítica na reação de deslocamento de gás-água. Porém, teores maiores do que 2% atuam como venenos desativando os catalisadores.
- A alta estabilidade por 24 h da atividade catalítica na reação de deslocamento de gás-água a 425 °C se deve à prevenção da formação de coque dentro das condições experimentais estudadas, como foi demonstrado por RPE e MEV.
- A adição de grupos orgânicos (amino e nitrila) nos catalisadores NS-2 desfavorece a atividade catalítica. Porém, os grupos amino apresentam maior atividade catalítica comparados aos grupos nitrila, provavelmente pelo maior poder quelante do Ni²⁺ destes na superfície do catalisador.

7 BIBLIOGRAFIA

ALEXANDER, A.; HARGREAVES, J. S. J. Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. **Chemical society reviews**, v. 39, n. 11, p. 4388–4401, 2010.

ASENCIOS, Y. J. **Reações de reforma de biogás sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂**. 2013. 122 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

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.

BARRIO, L.; KUBACKA, A.; ZHOU, G.; ESTRELLA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; HANSON, J. C.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; RODRIGUEZ, J. A. Unusual physical and chemical properties of Ni in Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} oxides: structural characterization and catalytic activity for the water gas shift reaction. **The journal of physical chemistry C**, v. 114, n. 29, p. 12689–12697, 2010.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. New Jersey: John Wiley, 2006a. v. 1, p. 367-370.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. New Jersey: John Wiley, 2006b. v. 1, p. 260-283.

BASOLO, F.; CHEN, Y. T.; MURMANN, R. K. Steric effects and the stability of complex compounds. IV. The chelating tendencies of C-substituted ethylenediamines with copper(II) and nickel(II) ions. **Journal of the american chemical society**, v. 76, n. 4, p. 956–959, 1954.

BELTRÁN, F. G.; SORDO, J. A.; PUEYO, L. Transferability of empirical crystal-field parameters of Ni(II) complexes of different symmetries. **Journal of solid state chemistry**, v. 44, n. 3, p. 298–306, 1982.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química nova**, v. 32, p. 1926–1933, 2009.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Applied catalysis A: General**, v. 142, n. 1, p. 73–96, 1996.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.

CALLAGHAN, C.; FISHTIK, I.; DATTA, R.; CARPENTER, M.; CHMIELEWSKI, M.; LUGO, A. An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper. **Surface science**, v. 541, n. 1–3, p. 21–30, 2003.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Gráfica da Universidade Federal de São Carlos, 1987. 226 p.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS. In: CURSO IBERO-AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES, 2., 2001, São Carlos. **Livro texto das palestras...** São Paulo: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia para el desarrollo (CYTED), 2001. p. 550.

CARVALHO, L. F. **Efeito da matriz no comportamento fotocromico de ormosils de fosfotungstato**. 2008. 85f. Tese (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CATAURO, M.; BOLLINO, F. Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: GHISTA, D. N. (Ed.). **Biomedical science, engineering and technology**. Massachusetts: Intech, 2012. p. 389–416.

CHICA, A.; SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis today**, v. 146, n. 1–2, p. 37–43, 2009.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

CIOLA, R. **Fundamentos em catálise**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 377 p.

CORRIU, R. J. P. The control of nanostructured solids: a challenge for molecular chemistry. **European journal of inorganic chemistry**, v. 2001, n. 5, p. 1109–1121, 2001.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G. Ni-based catalysts for reforming of methane with CO₂. **Advances in hydrogen production**, v. 37, n. 21, p. 15966–15975, 2012.

DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology (Review). **Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181–192, 2008.

DOUGLAS, B. E.; MCDANIEL, D. H.; ALEXANDER, J. J. **Concepts and models of inorganic chemistry**. New York: John Wiley, 1983.

EBELMEN, M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. **Annales de chimie et de physique**, v. 16, p. 129, 1846.

FERREIRA, F. F.; GRANADO, E.; GRANADO JR, W.; KYCIA, S. W.; BRUNO, D.; DROPPA JR, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. **Journal of synchrotron radiation**, v. 13, p. 46–53, 2006.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352 p.

FILHO, U.; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.; STADLER, E.; DRAGO, V. Pentacyanoferrates(II) on the surface of organomodified silica gel: The matrix effect. **Structural chemistry**, v. 5, n. 2, p. 129–133, 1994.

FRANCESCONI, J. A. **Modelado, síntesis y optimización del proceso de reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno grado PEM**. 2008. 275 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Argentina, 2008.

FRENKEL-MULLERAD, H.; AVNIR, D. Sol-gel materials as efficient enzyme protectors: preserving the activity of phosphatases under extreme pH conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 22, p. 8077–8081, 2005.

GRANADEIRO, C.; DE CASTRO, B.; BALULA, S.; CUNHA-SILVA, L. Lanthanopolyoxometalates: from the structure of polyanions to the design of functional materials. **Polyhedron**, v. 52, p. 10-24, 2013.

GOUZERH, P.; CHE, M. From Scheele and Berzelius to Müller: polyoxometalates (POMs) revisited and the “missing link” between the bottom up and top down approaches. **l'actualité Chimique**, v. 298, p. 9–22, 2006.

HADJIIVANOV, K.; MIHAYLOV, M.; KLISSURSKI, D.; STEFANOV, P.; ABADJIEVA, N.; VASSILEVA, E.; MINTCHEV, L. Characterization of Ni/SiO₂ catalysts prepared by successive deposition and reduction of Ni²⁺ ions. **Journal of catalysis**, v. 185, n. 2, p. 314–323, 1999.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S. D.; TO, S. D. F.; STEELE, P. H.; PORDESIMO, L.; ADHIKARI, S. Hydrogen production through the water–gas shift reaction: thermodynamic equilibrium versus experimental results over supported Ni catalysts. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 3097–3102, 2009.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HUBAUT, R.; OULED BEN TAYEB, B.; KUANG, W.; RIVES, A.; FOURNIER, M. Mechanical mixtures of Me (Ni, Pd) Ce oxides and silica-supported heteropolyacids: role and optimal concentration of each active species in n-hexane isomerization. **Kinetics and catalysis**, v. 47, n. 1, p. 20–24, 2006.

HWANG, K.; LEE, C.; PARK, J. Advanced nickel metal catalyst for water–gas shift reaction. **Journal of power sources**, v. 196, n. 3, p. 1349–1352, 2011.

INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA (ICDD). Joint committee on powder diffraction standards (JCPDS). Pensilvânia, 1994. 1 CD-ROM.

JEANNIN, Y.; HERVÉ, G.; PROUST, A. New trends in polyoxometalate chemistry, toward large polyanions, toward nitrosyl-substituted polyanions. **Inorganica chimica acta**, v. 198–200, p. 319–336, 1992.

JEANNIN, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 51–76, 1998.

JOLLY, W. L. **Modern Inorganic Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1989.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química nova**, v. 28, p. 281–288, 2005.

JUH-TZENG, L. Physical properties of nanomaterials. In: NALWA, H. (Ed.). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. New York: American Scientific Publishers, 2007. v. 10, p. 1–46.

KATSOULIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 359–388, 1998.

KEGGIN, J. F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 144, n. 851, p. 75–100, 1934.

KETTLE, S. F. **Physical inorganic chemistry**: a coordination chemistry approach. New York: Oxford University Press, 1998.

KICKELBICK, G. **Hybrid materials**: synthesis, characterization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 1–48.

KIM, S.; NAM, S.; LIM, T.; LEE, H. Effect of pretreatment on the activity of Ni catalyst for CO removal reaction by water–gas shift and methanation. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 1–2, p. 97–104, 2008.

KIRUMAKKI, S. R.; SHPEIZER, B. G.; SAGAR, G. V.; CHARY, K. V. R.; CLEARFIELD, A. hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂–Al₂O₃ catalysts: structure–activity correlation. **Journal of catalysis**, v. 242, n. 2, p. 319–331, 2006.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 262, n. 1–2, p. 86–92, 2007.

KUCHEROV, A. V.; GERLOCK, J. L.; JEN, H. W.; SHELEF, M. In situ ESR monitoring of CuH-ZSM-5 up to 500 °C in flowing dry mixtures of N₂O(NO₂), C₃H₈(C₂H₅OH), and excess O₂. **Journal of Catalysis**, v. 152, n. 1, p. 63–69, 1995.

LADEBECK, J. R.; WAGNER, J. P. Catalyst development for water-gas shift. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cells**: fundamentals, technology and applications. Chichester: John Wiley, 2003. v. 3, p. 190–201.

LAZARUS, O.; WOOLERTON, T. W.; PARKIN, A.; LUKEY, M. J.; REISNER, E.; SERAVALLI, J.; PIERCE, E.; RAGSDALE, S. W.; SARGENT, F.; ARMSTRONG, F. A. Water–gas shift reaction catalyzed by redox enzymes on conducting graphite platelets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 40, p. 14154–14155, 2009.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 179–191, 2000.

LINGANISO, L. Z.; JACOBS, G.; AZZAM, K. G.; GRAHAM, U. M.; DAVIS, B. H.; CRONAUER, D. C.; KROPF, A. J.; MARSHALL, C. L. Low-temperature water–gas shift: Strategy to lower Pt loading by doping ceria with Ca²⁺ improves formate mobility/WGS rate by increasing surface O-mobility. **Applied catalysis A: General**, v. 394, n. 1–2, p. 105–116, 2011.

LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A.; TAKAHASHI, Y.; NAKAMURA, K. Water–gas-shift reaction on a Ni₂P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites. **Journal of catalysis**, v. 262, n. 2, p. 294–303, 2009.

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.; BABONNEAU, F. Molecular precursor route to inorganic solids. In: TERRANTE, L. V.; HAMPDEN-SMITH, M. J. (Ed.). **Chemistry of advanced materials**. New York: Wiley-VCH, 1998. p. 389–445.

LLOYD, L. **Handbook of industrial catalysts**. New York: Springer, 2011. 512 p.

LOUIS, C.; CHENG, Z. X.; CHE, M. Characterization of nickel/silica catalysts during impregnation and further thermal activation treatment leading to metal particles. **The Journal of physical chemistry**, v. 97, n. 21, p. 5703–5712, 1993.

MAGALHÃES, J. L.; MOREIRA, L. M.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; GIZ, M. J.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; LANDERS, R.; VINHAS, R. C. G.; NASCENTE, P. A. P. Surface chemistry of the iron tetraazamacrocyclic on the aminopropyl-modified surface of oxidized n-Si(100) by AFM and XPS. **Surface and interface analysis**, v. 33, n. 4, p. 293–298, 2002.

MAIA, T. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 , e ZrO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol**. 2007. 175 f. Tese (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MARONÓ, M.; SÁNCHEZ, J. M.; RUIZ, E. Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr Water Gas Shift catalyst. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 1, p. 37–45, 2010.

MIGDAŁ-MIKULI, A.; MIKULI, E.; DZIEMBAJ, R.; MAJDA, D.; HETMAŃCZYK, Ł. Thermal decomposition of $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Ni}(\text{ND}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. **Thermochemica acta**, v. 419, n. 1–2, p. 223–229, 2004.

MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M.; LOVELL, A.; WEBB, M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. **Journal of catalysis**, v. 114, n. 2, p. 217–229, 1988.

MOON, D. J. Low temperature WGS catalysts for hydrogen station and fuel processor applications. **Catalysis surveys from Asia**, v. 13, n. 3, p. 191–204, 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: theory and applications in inorganic chemistry**. New York: Wiley, 1997.

NEWSOME, D. S. The water-gas shift reaction. **Catalysis reviews**, v. 21, n. 2, p. 275–318, 1980.

PAPACONSTANTINO, E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. **Chemical society reviews**, v. 18, p. 1–31, 1989.

POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.

QIU, B.; YI, X.; LIN, L.; FANG, W.; WAN, H. The hydrocracking of n-decane over bifunctional Ni-H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts. **Catalysis today**, v. 131, n. 1–4, p. 464–471, 2008.

RAD, A. R. S.; KHOSHGOUEI, M. B.; REZVANI, S.; REZVANI, A. R. Study of Cu–Ni/SiO₂ catalyst prepared from a novel precursor, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, for water gas shift reaction. **Fuel processing technology**, v. 96, n. 0, p. 9–15, 2012.

RAMAHAM, M. Sol-gel processing. In: DEKKER, M. (Ed.). **Ceramic processing and sintering**. 2^a ed. New York: M. Dekker, 2003. p. 248–254.

RANGA RAO, G.; RAJKUMAR, T. Investigation of 12-tungstophosphoric acid supported on Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ solid solution. **Catalysis letters**, v. 120, n. 3–4, p. 261–273, 2008.

RASE, H. F. **Chemical reactor design for process plants: case studies and design data**. New York: John Wiley, 1977. v. 2.

RIBAS, J. Ligand Field and Spin-Orbit Coupling. In: **Coordination Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. p. 262–263.

ROGGENDORF, H.; SCHMIDT, H. Sol-gel processing – an alternative way to glasses for optoelectronics. **Glasses for optoelectronics**, v. 1128, p. 40-44, 1989.

ROJAS, M.; DUEÑAS, A.; SIDOROVAS, L. Evaluación de la exposición al monóxido de carbono en vendedores de quioscos. Valencia, Venezuela. **Revista panamericana de salud pública**, v. 9, p. 240–245, 2001.

SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; TANIMOTO, S. T.; AVACA, L. A. Sol–gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. **Journal of power sources**, v. 162, n. 1, p. 9–20, 2006.

SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 696–753, 2011.

SCHMIDT, H. K. Organically modified silicates as inorganic-organic polymers. In: LAINE, R. (Ed.). **Inorganic and organometallic polymers with special properties**. New York: Springer, 1992. v. 206, p. 297–317.

SCHUBERT, U.; HUESING, N.; LORENZ, A. hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. **Chemistry of materials**, v. 7, n. 11, p. 2010–2027, 1995.

SHIMIZU, I.; OKABAYASHI, H.; TAGA, K.; NISHIO, E.; O'CONNOR, C. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto the surface of silica gel. **Vibrational spectroscopy**, v. 14, n. 1, p. 113–123, 1997.

SILVA, A. L. P.; SOUSA, K. S.; GERMANO, A. F. S.; OLIVEIRA, V. V.; ESPÍNOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G.; AIROLDI, C.; ARAKAKI, T.; ARAKAKI, L. N. H. A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal-A thermodynamic cation/basic center interaction. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 332, n. 2–3, p. 144–149, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p. 70-117.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 1055 p.

SMITH, B.; LOGANATHAN, M.; SHANTHA, M. A review of the water gas shift reaction kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, n. 1, p. 32, 2010.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 3. Chichester: Wiley, 2001.

SOUZA, A. L. **Aminoalcóxissilanos e ácido 12-tungstofosfórico: estudo de filmes híbridos orgânico-inorgânicos automontados e avaliação do comportamento fotocromico de seus xerogéis**. 2005. 102 f. Tese (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

STALEY, R. H.; KLECKNER, J. E.; BEAUCHAMP, J. L. Relationship between orbital ionization energies and molecular properties. Proton affinities and photoelectron spectra of nitriles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 8, p. 2081–2085, 1976.

SUFFREDINI, H. B.; TRICOLI, V.; AVACA, L. A.; VATISTAS, N. Sol–gel method to prepare active Pt–RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry communications**, v. 6, n. 10, p. 1025–1028, 2004.

TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis today**, v. 49, n. 1–3, p. 3–10, 1999.

TWIGG, M. V.; SPENCER, M. S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. **Catalyst deactivation**, v. 212, n. 1–2, p. 161–174, 2001.

TWIGG, V. **Catalyst handbook**. Michigan: Wolfe Publishing, 1989. 608 p.

VANSANT, E. F.; DER VOORT, P. VAN; VRANCKEN, K. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**: Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 196–203.

VAZQUEZ, V. **Catalisadores de Ni suportado em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol**. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

WATANABE, M.; YAMASHITA, H.; CHEN, X.; YAMANAKA, J.; KOTOBUKI, M.; SUZUKI, H.; UCHIDA, H. Nano-sized Ni particles on hollow alumina ball: catalysts for hydrogen production. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 3–4, p. 237–245, 2007.

YAN, X.; LIU, Y.; ZHAO, B.; WANG, Z.; WANG, Y.; LIU, C. Methanation over Ni/SiO₂: effect of the catalyst preparation methodologies. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 5, p. 2283–2291, 2013.

YANG, J.; JANIK, M. J.; MA, D.; ZHENG, A.; ZHANG, M.; NEUROCK, M.; DAVIS, R. J.; YE, C.; DENG, F. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: a combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 51, p. 18274–18280, 2005.

ZANE, F.; TREVISAN, V.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F. Investigation on gold dispersion of Au/ZrO₂ catalysts and activity in the low-temperature WGS reaction. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1–2, p. 303–308, 2009.

ZHANG, X.-X.; CAI, S.; YOU, D.; YAN, L.-H.; LV, H.-B.; YUAN, X.-D.; JIANG, B. Template-free sol-gel preparation of superhydrophobic ORMOSIL films for double-wavelength broadband antireflective coatings. **Advanced functional materials**, v. 23, n. 35, p. 4361–4365, 2013.

ZHENG, J.; WU, Z.; YAN, Z.; LI, J.; LAI, W.; YI, X.; CHEN, B.; FANG, W.; WAN, H. The ethylbenzene hydrogenation over Ni–H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ in the presence of thiophene. **Fuel**, v. 104, p. 547–552, 2013.