



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MÁRCIO LUÍS OLIVEIRA FERREIRA

**Propriedades catalíticas do ouro suportado em
materiais mesoporosos**

**Salvador
2008**

MÁRCIO LUÍS OLIVEIRA FERREIRA

**Propriedades catalíticas do ouro suportado em
materiais mesoporosos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr^a Maria do Carmo Rangel Varela

**Salvador
2008**

TERMO DE APROVAÇÃO

MÁRCIO LUÍS OLIVEIRA FERREIRA

Propriedades catalíticas do ouro suportado em materiais mesoporosos

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Maria do Carmo Rangel Santos Varela – Orientadora
Doutora em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Alexilda Oliveira de Souza
Doutora em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB)

Fabiano Vargas Pereira
Doutor em Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Universidade do Estado da Bahia (UNEB)

Salvador, 13 de fevereiro de 2008.

*José Eduardo N. Ferreira a ti dedico
e compartilho esta obra que é a maior
conquista de minha vida, sempre te
amarei e jamais te esquecerei.*

*“Por isso, eu exalto a alegria,
porque não existe felicidade para o homem debaixo do sol,
além do comer, beber e alegrar-se.
Essa é a única coisa que lhe serve de companhia na fadiga,
nos dias contados da vida que Deus lhe concede debaixo do sol”.*

Eclesiastes 8 , 15.

AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Maria do Carmo Rangel pela orientação na realização desta pesquisa.

Aos companheiros de laboratório que me receberam com muito carinho e paciência quando tudo parecia inviável elas mostraram a trilha certa e que tanto me ajudou na realização dos experimentos e estudos realizados.

Aos funcionários da biblioteca setorial de química por sua dedicação.

Aos funcionários pela atenção dedicada em especial a Cristóvão, Reis e Wilson.

Agradeço especialmente a minha Mãe Maria das Graças por todo carinho e dedicação que tudo fez por nada em troca.

Agradeço ao meu Pai (*in memoriam*) pelo legado de perseverança e lealdade.

A minha estimada família principalmente a minha amada esposa Ana Claudia que abdicou de si em favor do seu esposo.

A todos que sempre torceram por mim dedico todo meu carinho.

A DEUS que é minha maior fonte de força e motivação e que sem Ele nada poderia realizar.

RESUMO

Neste trabalho, foram obtidos catalisadores de ouro suportado em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41, destinados à reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, uma importante etapa na geração de hidrogênio de alta pureza para células a combustível.

As nanopartículas de ouro (1 e 5%) foram depositadas empregando-se os métodos de deposição-precipitação e de impregnação úmida. Os sólidos obtidos foram caracterizados por análise química, difração de raios X, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, adsorção e dessorção de nitrogênio, redução termoprogramada, espectroscopia de infravermelho com quimissorção de monóxido de carbono e microscopia eletrônica de varredura. Os catalisadores foram avaliados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, na faixa de 190 a 270°C, usando diferentes conteúdos de vapor d'água.

Observou-se que o método da deposição-precipitação levou a uma diminuição do ordenamento da estrutura porosa da MCM-41, reduzindo a área superficial específica, independente da presença do alumínio e do teor de ouro. Por outro lado, o método de impregnação não alterou a estrutura mesoporosa do sólido. Os catalisadores com os teores mais elevados de ouro (5%) foram ativos na reação, mas a presença de alumínio diminuiu a atividade. Entretanto, a oxidação prévia dos catalisadores melhorou o seu desempenho, que também aumentou com o conteúdo de vapor d'água no meio reacional. Esses resultados foram explicados admitindo-se que as espécies catiônicas do ouro contribuem de forma mais significativa para a catálise da reação, quando comparada com a espécie metálica. Os catalisadores com baixos teores de ouro (1%) apresentaram atividade na reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, em toda a faixa de temperatura estudada.

O catalisador mais promissor foi aquele com 5% de ouro em MCM-41 isenta de alumínio, que apresentou conversão máxima (2,3%) a 270°C, sob baixos conteúdos de vapor d'água e de 25% a 270 °C, sob elevados teores de vapor d'água no meio reacional.

ABSTRACT

In this work, gold catalysts supported in MCM-41 and Al-MCM-41 like mesoporous materials were obtained for the water-gas shift reaction, an important step in the generation of highly pure hydrogen for fuel cells.

Gold nanoparticles (1 and 5%) were deposited by using deposition-precipitation and impregnation methods. The solids obtained were characterized using chemical analysis, X ray diffraction, thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, nitrogen adsorption and desorption, temperature programmed reduction, infrared spectroscopy with carbon monoxide chemisorption and scanning electronic microscopy. The catalysts were evaluated in the water-gas shift reaction from 190 to 270°C with the use of different steam contents.

It was observed that the deposition-precipitation method led to a decreasing in the ordering of the structure porous of the MCM-41, thus reducing the specific surface area, regardless the presence of aluminum and the gold content. On the other hand, the impregnation method did not change the solid mesoporous structure. The catalysts with higher gold content (5%) were active in the reaction but the presence of aluminum led to an activity decrease. However, the catalysts prior oxidation led to an increase in their performance, which also increased with the steam content reaction conditions. Those results were explained admitting that the cationic gold species contribute in a more significant way to the reaction catalysis when compared to the metallic species. Catalysts with lower gold content (1%) presented activity in the reverse reaction of water-gas shift over the whole range of temperature studied.

The most promising catalyst was that with 5% gold in MCM-41 without aluminum which presented maximum conversion of 2.3% at 270 °C under low steam contents and 25% at 270 °C under high steam contents in the reaction conditions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de Funcionamento básico de uma Célula a Combustível do Tipo PEMFC (Célula a Combustível com membrana Trocadora de Prótons). **9**
- Figura 2.** Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante. **22**
- Figura 3.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio típicas de MCM-41 (II) e Al-MCM-41 (I) **23**
- Figura 4.** Esquema representativo do teste catalítico para reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. **39**
- Figura 5.** Difratoograma de raios X dos precursores de MCM-41 e Al-MCM-41. **42**
- Figura 6.** Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41 calcinada. **44**
- Figura 7.** Difratoograma de raios X das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas. **45**
- Figura 8.** Difratoograma de raios X dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição ou por impregnação. Amostras M1, M5, M1I, AM1 e AM5. **46**

Figura 9. Difratoograma de raios X dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição ou por impregnação. Amostras M1, M5, M1I, AM1 e AM5. **46**

Figura 10. Curvas de termogravimetria dos precursores das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41. **48**

Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41. **48**

Figura 12. Curvas de termogravimetria dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição ou por impregnação. Amostras M1, M5, M1I, AM1 e AM5. **50**

Figura 13. Espectro de FTIR das amostras de Al-MCM-41 calcinada e Al-MCM-41 não calcinada. **52**

Figura 14. Espectro de FTIR das amostras de MCM-41 calcinada e MCM-41 não calcinada. **52**

Figura 15. Isotermas de adsorção(-●-) e dessorção(-■-) de nitrogênio das amostras MCM-41 calcinada(a) e Al-MCM-41 calcinada (b). **55**

Figura 16. Isotermas de adsorção(-●-) e dessorção(-■-) de nitrogênio dos catalisadores de ouro (1%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição. Amostras AM1 e M1. **57**

Figura 17. Isotermas de adsorção(-●-) e dessorção(-■-) de nitrogênio dos catalisadores de ouro (5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição. Amostras M5 e AM5. **58**

Figura 18. Distribuição de diâmetro de poros da Amostra MCM-41(a) e AM5 (b) calcinadas. **59**

Figura 19. Isoterma de adsorção (-■-) e dessorção (-●-) de nitrogênio da amostra M1I. **60**

Figura 20. Perfil de redução com programação de temperatura das Amostras de MCM-41 com 1% (M1) e 5 % de ouro e (M5). **61**

Figura 21. Perfil de redução com programação de temperatura das amostras de MCM-41 com 5% de ouro (M5) e Al-MCM-41 com 5% de ouro (AM5). **62**

Figura 22. Espectro de FTIR com quimissorção de CO para as amostras de MCM-41 com 5% de ouro (M5) e Al-MCM-41 com 5% de ouro (AM5) após oxidação. **63**

Figura 23. Espectro de FTIR com quimissorção de CO para a Amostra reduzida de 5% de ouro em MCM-41. **64**

Figura 24. Micrografia da amostra MCM-41(a) e Al-MCM-41 (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura. **65**

Figura 25. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,2. **67**

Figura 26. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,4. **68**

Figura 27. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) previamente oxidadas (O). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,4. **70**

Figura 28. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio

(A) previamente oxidadas (O) ou reduzidas (R). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,4. (M5O -●- ; M5R -◆- ; AM5O -△- ; AM5R -■-)

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Características e Aplicações das Diferentes Tecnologias de Células a Combustível. **11**
- Tabela 2.** Identificação das amostras preparadas. **29**
- Tabela 3.** Composição química dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I). **40**
- Tabela 4.** Características texturais dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I). **55**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC – Célula a combustível alcalina

BET - Método de Brunauer, Emmet e Teller

CSIRO – Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization

CTMA⁺ - Íon cetiltrimetilamônio

CTMABr – Brometo de cetiltrimetilamônio

DMFC – Célula a combustível metanol direto

DRX – Difração de raio X

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

HTS – Reação de deslocamento de monóxido de carbono em alta temperatura

LTS - Reação de deslocamento de monóxido de carbono em baixa temperatura

LCT – Modelagem via cristal líquido

MCFC – Célula a combustível de carbonato

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PAFC - Célula a combustível de ácido fosfórico

PEMFC - Célula a combustível com membrana trocadora de prótons

PROX – Reação preferencial de oxidação de monóxido de carbono

SOFC - Célula a combustível de óxido sólido

TG - Termogravimetria

TMAOH – Hidróxido de trimetilamônio

TPR – Redução termoprogramada

WGSR – Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo Geral	3
1.2.2 Objetivos Específicos	4

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio e as Novas Fontes de Energia	5
2.2 As Células a Combustível	7
2.3 Hidrogênio como Fonte de Energia	12
2.4 Vias Comerciais de Obtenção de Hidrogênio	13
2.5 Reforma a Vapor do Gás Natural	14
2.6 Conversão de Monóxido a Dióxido de Carbono	15
2.7 Características e Propriedades dos Catalisadores Baseados em Ouro	18
2.8 Características e Propriedades dos Materiais Mesoporosos do Tipo MCM-41	21
2.8.1 Modificações da MCM-41 com Alumínio	24
2.9 Características e Propriedades das Nanopartículas de ouro em Materiais Mesoporosos	25

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência e Grau de Pureza dos Materiais Utilizados	26
3.2 Síntese das Amostras	26
3.2.1 Preparação dos Suportes MCM-41 e Al-MCM-41	26
3.2.2 Preparação dos Catalisadores de Ouro em MCM-41 e Al-MCM-41	27
3.3 Caracterização dos Catalisadores	30
3.3.1 Análise Química Elementar das Amostras	30
3.3.2 Difração de Raios X	31
3.3.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	33
3.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	34
3.3.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	35
3.3.6 Redução Termoprogramada	36
3.3.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Quimissorção de CO	37
3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura	37
3.3.9 Avaliação da Atividade Catalítica	38

CAPÍTULO IV – RESULTADOS

4.1 Análise Química Elementar das Amostras	40
4.2 Difração de Raios X	41

4.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	47
4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	51
4.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	54
4.6 Redução Termoprogramada (TPR)	59
4.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Quimissorção de CO	62
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.9 Avaliação da Atividade Catalítica	66
CAPÍTULO V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES	75
CAPÍTULO VII – PERSPECTIVAS	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1.1 Introdução

A sociedade moderna enfrenta diversos problemas relacionados à produção de energia. O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente estão entre os principais e cruciais problemas enfrentados pela sociedade atual. Essas preocupações estão relacionadas, uma vez que uma das principais fontes de poluição ambiental é o uso indiscriminado de combustível fóssil, atualmente matriz energética da sociedade industrializada, para a produção de energia em diversos setores. A solução dos problemas ambientais relacionados a emissões de gases poluentes pode estar no desenvolvimento de tecnologias de produção de energias alternativas e não poluentes [1].

Nos últimos anos, tem surgido grande avanço em um novo conceito tecnológico de geração de energia e o interesse pelo desenvolvimento das células a combustível, como fonte de energia limpa e sustentável tem ganhado maiores proporções no cenário mundial. A célula a combustível é um dispositivo, em que a combustão é realizada de maneira controlada, aumentando a eficiência do aproveitamento da energia liberada e de modo menos poluente. Avanços significativos no desenvolvimento de células a combustíveis tem atraído grande interesse em todo mundo. Empresas de energia, montadoras de automóveis, fabricantes de equipamentos eletrônicos, universidades e centros de pesquisas especializadas em energias alternativas têm reunido esforços a fim de minimizar os custos e as dimensões dos sistemas de células a combustível otimizando o processo de obtenção de energia e, dessa forma, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis. As aplicações das células a combustíveis ocorrem nos mais diversos setores, incluindo a geração de energia em unidades estacionárias de grande e

pequeno porte, em veículos automotivos, em equipamentos eletrônicos e portáteis, ou seja, qualquer sistema que necessite de fornecimento contínuo de energia elétrica. Entretanto, a aplicação prática da tecnologia de células a combustível ainda encontra desafios a serem superados, como o elevado custo de produção e operação, infraestrutura para implementação no mercado e a elevada pureza requerida do combustível, geralmente o hidrogênio [2].

A eficiência das células a combustível que operam a baixas temperaturas é comprometida pela presença de pequenas quantidades de monóxido de carbono que desativam os catalisadores de platina. O combustível utilizado na maioria dos sistemas de células a combustível é uma mistura gasosa que, além de hidrogênio, contém vapor d'água, monóxido de carbono e dióxido de carbono proveniente da reação de reforma de gás natural, atualmente a via mais utilizada para a produção de hidrogênio. Por isso, se torna necessário reduzir a concentração de monóxido de carbono a teores inferiores a 10 ppm [3]. Para alcançar esse objetivo, tem-se empregado as reações de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*Water Gas Shift Reaction*, WGSR) e de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio (PROX, *preferential oxidation*) [4, 5].

Recentemente diversos trabalhos têm mostrado que nanopartículas de ouro bem dispersas e de tamanho entre 3 e 10 nm apresentam atividade catalítica nessas reações [6, 7]. Diversos suportes têm sido utilizados na síntese de nanopartículas de ouro, tais como óxido de cério, titânio, ferro, zircônia entre outros [8-10]. A interação metal-suporte e o método de síntese são fatores determinantes no controle de propriedades tais como elevada dispersão e tamanho de partículas.

Desde o início dos anos 90, muitas pesquisas têm se voltado para a obtenção e aplicação de materiais mesoporosos com elevada área superficial específica. A MCM-41, desenvolvidos pela Móbil, é o principal representante da família M41S. Ele apresenta a fase tipicamente hexagonal. No caso de materiais mesoporosos, tais como a MCM-41, há a possibilidade de confinar nanopartículas de ouro com diferentes concentrações e tamanhos, mantendo a elevada área superficial do suporte, fornecendo um meio de examinar o efeito do tamanho das nanopartículas de ouro, bem como a estabilidade e atividade catalítica dessas partículas [11]. O isolamento das partículas de ouro nos poros da MCM-41, o qual possui tamanho bem definido, deve conduzir a um melhor controle de tamanho das partículas metálicas. Além disso, o tamanho comparável da MCM-41 e das nanopartículas permite o aumento do contato entre as nanopartículas e o suporte.

Com base nessas informações, neste trabalho foram desenvolvidos nanocatalisadores de ouro em MCM-41 e Al-MCM-41, destinado à purificação de hidrogênio para uso em células a combustível, através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores baseados em ouro destinados à oxidação do monóxido de carbono em presença de vapor d'água, visando a produção de hidrogênio de alta pureza para aplicação em células a combustível de hidrogênio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- (i) Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro com diferentes teores em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41.
- (ii) Avaliar o efeito do teor de ouro no desempenho destes materiais na reação de oxidação do monóxido de carbono em presença de vapor d'água.
- (iii) Avaliar o efeito da oxidação prévia sobre a atividade dos catalisadores mais ativos.

2.1 O Hidrogênio e as Novas Fontes de Energia

Atualmente, dois aspectos vêm ganhando importância e atenção da sociedade no âmbito mundial com grande repercussão nas ações sociais, governamentais e da iniciativa privada. O primeiro deles diz respeito às questões ambientais. São cada vez mais freqüentes as ocorrências de catástrofes naturais decorrentes das mudanças climáticas que vem ocorrendo em nosso planeta devido à poluição, através da ação antropogênica em favor do progresso. O segundo aspecto é referente às reservas mundiais de petróleo, cujos estudos apontam o limite da capacidade de produção por apenas mais algumas décadas. Esse fato tem acarretado o aumento de seu custo e gerado grande apreensão para o futuro, uma vez que o petróleo tem sido a principal fonte de produção de energia no mundo atualmente.

A economia mundial, nos dias atuais, ainda tem como principal matriz energética os combustíveis fósseis, os quais são utilizados desde o funcionamento de máquinas térmicas bem como em motores de combustão interna (veiculares ou estacionários). Os países desenvolvidos são os principais consumidores dessa fonte de energia que, além de ser classificada como não renovável é causadora, em grande parte, das emissões de poluentes atmosféricos como o monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos e materiais particulados. De acordo com o estudo apresentado pelo CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*) [12], organização australiana de investigação científica na área de ambiente, os níveis de dióxido de carbono continuam a aumentar e essa realidade pode se agravar

principalmente em decorrência de que os países em desenvolvimento, e com economias em rápida expansão, elevariam o consumo de combustíveis como petróleo e carvão mineral. As grandes quantidades de poluentes atmosféricos emitidas pelo consumo de combustíveis fósseis provocam uma série de conseqüências, tanto para a sociedade como para o meio ambiente. Desequilíbrios ambientais e o elevado índice de doenças respiratórias, por exemplo, são atribuídos ao aumento de emissões de poluentes atmosféricos.

Em conseqüência do aumento de emissões, principalmente de dióxido de carbono, nas últimas décadas observou-se um acréscimo na temperatura global, causando elevações do nível médio das águas e uma conseqüente submersão de determinadas zonas costeiras e ao desaparecimento de certas espécies de animais. Além disso, o aquecimento global pode originar ondas de calor e incêndios mais freqüentes e mais intensos.

Leis mais severas sobre emissões de poluentes, como o dióxido de carbono, estabelecidas em acordos como o Tratado de Kioto, a certeza das limitações das reservas de combustíveis fósseis e o clima de tensão vivido no Oriente Médio, nas últimas décadas, têm impulsionado fortemente o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes do ponto de vista energético e ambiental. Nesse cenário, é cada vez maior a adoção de ações visando a ampliar o aproveitamento de energias renováveis com uma progressiva redução no uso dos combustíveis fósseis, reestruturando a produção, a distribuição e o uso da energia e incorporando novas tecnologias. Entre essas medidas, nas últimas décadas, a economia baseada no hidrogênio vem recebendo destaque, em nível mundial, demandando tecnologias que causem baixos impactos ambientais e eficiências energéticas mais elevadas.

Empregado como principal combustível nos sistemas de células a combustíveis o hidrogênio pode ser obtido a partir de diversas fontes renováveis, reduzindo o impacto ambiental. Quando comparada com as fontes de energia convencionais, as células a combustível apresentam alta eficiência e ausência de emissão de poluentes quando alimentadas com o hidrogênio puro.

2.2 As Células a Combustível

Nas últimas décadas, têm-se alcançado grandes avanços em um novo conceito tecnológico de geração de energia limpa e sustentável. As células a combustível surgem como uma alternativa promissora para a substituição do modelo baseado em combustíveis fósseis. Entretanto, essa tecnologia deve apresentar desenvolvimento e confiabilidade sem onerar os custos de produção [13]. O interesse no desenvolvimento desses dispositivos, como fonte de energia limpa, tem ganhado cada vez mais proporções no cenário mundial. No contexto internacional, as grandes empresas geradoras de energia, montadoras de veículos, fabricantes de equipamentos eletrônicos, universidades e centros de pesquisa especializados em geração de energia alternativa se mobilizam, de forma crescente, envidando esforços com o fim de aproveitamento de energias renováveis com uma progressiva redução no uso dos combustíveis fósseis e objetivando uma reestruturação na economia e produção, hoje baseada no consumo de combustíveis fósseis. Estes esforços almejam alcançar redução nos custos e nas dimensões dos sistemas de células a combustível, otimizando o processo de obtenção de energia renovável, tornando o desenvolvimento mundial menos dependente dos combustíveis fósseis.

As células a combustível são, conceitualmente, dispositivos de funcionamento contínuo, que geram corrente elétrica contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso [14].

Os sistemas de células a combustível são classificados de acordo com a temperatura de operação. As células de baixa temperatura de operação são as células alcalinas (AFC, *Alkaline Fuel Cell*), que operam a 80°C; as células de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que trabalham a 80°C e as células de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), que operam a 200°C. As células de alta temperatura de operação são as células de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*), operando a 700°C e as células cerâmicas (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*), trabalhando a 900°C.

Como mostrado no esquema da Figura 1, que ilustra uma célula do tipo PEMFC, o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a Equação (1) [14].



No outro eletrodo, também de difusão gasosa, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons, tem-se a Equação (2) [14].



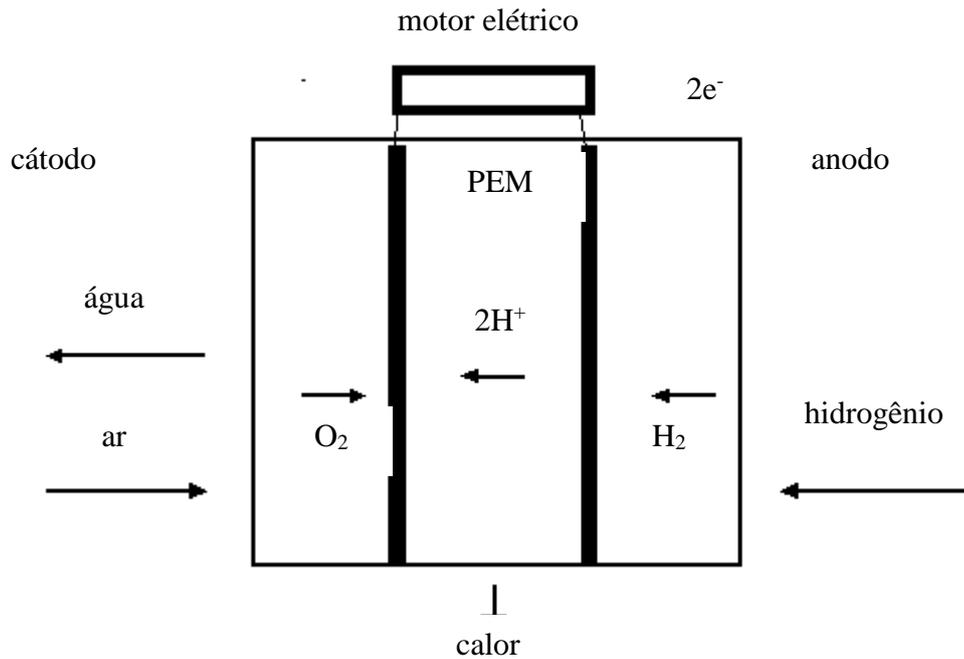


Figura 1. Esquema de funcionamento básico de uma célula a combustível do Tipo PEMFC (célula a combustível com membrana trocadora de prótons).

A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita de acordo com a Equação (3) [14].



A platina é atualmente o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores, podendo ser utilizado tanto na oxidação anódica, quanto na redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletroquímicas e possibilitando o desenvolvimento tecnológico das células a combustível [13].

O hidrogênio pode ser obtido a partir de diversas fontes e por diversos meios. A via que apresenta menor custo de produção de hidrogênio, na atualidade, é através da reforma a vapor do gás natural, Entretanto, além do uso de recursos

fósseis ser ecologicamente incorreto, o hidrogênio obtido por reforma a vapor é impuro, apresentando quantidades razoáveis de monóxido de carbono, em torno de 6 a 7% [1]. Nas células a combustível de baixa temperatura de operação, esses teores não são aceitáveis, pois o monóxido de carbono pode desativar os catalisadores de platina. Dessa forma, se torna necessário incluir uma segunda etapa na produção de hidrogênio, a partir da oxidação do monóxido de carbono, reduzindo as concentrações para valores de 0,5 a 1%. Isto é aceitável para as células de ácido fosfórico que operam a 200°C, porém em células a combustível de eletrólito polimérico, que operam a 80°C, devem ser empregadas posteriores etapas de purificação para reduzir o teor de monóxido de carbono a concentrações inferiores a 10 ppm. A utilização de hidrogênio puro traz diversas vantagens, tais como não necessitar de reformadores (equipamentos utilizados para extrair o hidrogênio de uma fonte, tal como o gás natural), diminuindo dessa forma, o tamanho e custo do sistema, além de evitar a contaminação das membranas e eletrodos sensíveis à presença de monóxido de carbono. Com exceção das células direta a metanol DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), também uma PEMFC (*Proton Exchange Membran Fuel Cell*), todas as outras empregam o hidrogênio como combustível [13].

A Tabela 1 mostra resumidamente as diferentes tecnologias e características dos principais sistemas de células a combustível. Os materiais eletrolíticos com diferentes propriedades físicas e químicas aplicados nas células a combustível determinam os tipos de tecnologia de funcionamento de cada sistema [13].

Por apresentarem elevados potenciais energéticos e as vantagens de serem utilizadas em uma grande variedade de aplicações, desde automóveis e

equipamentos portáteis como os telefones celulares, até os setores militar e naval, espacial e aéreo, incluindo a geração de energia estacionária e portátil, as células a combustível se tornaram alvo de estudo nos mais diversos setores.

Tabela 1: Características e Aplicações das Diferentes Tecnologias de Células a Combustível [13].

Tipo	Eletrólito	Temperatura de Operação (°C)	Eficiência (%)	Potência	Aplicações
AFC	Hidróxido de Potássio	60-90	45-60	até 20kW	Submarinos, naves espaciais
PEMFC	Membrana Polimérica	70-120	40-60	até 250kW	Carros, ônibus, energia residencial
PAFC	Ácido Fosfórico	160-220	36-38	>50kW	Estações de energia
MCFC	Carbonato Fundido	600-800	45-60	>1MW	Estações de energia
SOFC	Cerâmica	800-1000	50-65	até 1MW	Pequenas estações de energia

Nas últimas décadas, a tecnologia das células do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC) alcançou um elevado desenvolvimento, se destacando nos mais diversos setores de aplicação. Estes sistemas podem fornecer potência que variam de frações a vários KW sendo que, até o momento, obteve-se o máximo de 100 KW [13]. Esses dispositivos alcançam uma elevada densidade de potência e podem começar a operar à temperatura ambiente. O principal motivo para este desenvolvimento é adequação das PEMFC para a geração de eletricidade móvel e o interesse das montadoras de veículos em desenvolver automóveis com baixa

emissão de poluentes. Contudo, a fim de garantir que a implementação em larga escala da tecnologia das células a combustível seja viável economicamente, é necessário alcançar patamares de redução de custo compatíveis com as tecnologias convencionais em uso. O custo de produção de hidrogênio empregado na alimentação das células a combustível é um dos principais fatores a serem equacionados. A produção de hidrogênio, a partir da reforma de gás natural, é relativamente onerosa quando comparada aos combustíveis convencionais.

2.3 Hidrogênio como Fonte de Energia

O principal combustível das células a combustível, o hidrogênio, não é um combustível primário e, portanto, precisa ser produzido. Dessa forma, ele configura-se apenas como um vetor energético, podendo ser obtido a partir de diversas fontes renováveis e, também, de recursos fósseis, porém com menor impacto ambiental [1].

A produção de hidrogênio enfrenta atualmente desafios que vão desde questões como segurança, armazenamento, fontes de produção, pureza e custo. Grande parte do hidrogênio produzida no mundo é utilizada como matéria-prima na fabricação de produtos como fertilizantes derivados da amônia e na hidrogenação de óleos orgânicos comestíveis feitos de sementes de soja, peixes, amendoim e milho. O hidrogênio também é utilizado no processo de fabricação de polipropileno e no resfriamento de geradores e motores.

Sendo o hidrogênio uma molécula com grande capacidade de armazenar energia, ela é atualmente utilizada como fonte renovável de energia elétrica e térmica. Quando produzido a partir de fontes renováveis (água e etanol) e

tecnologias renováveis, como a energia solar, eólica e hidráulica, o hidrogênio torna-se um combustível renovável e ecologicamente correto.

Atualmente, todos os sistemas de células a combustível utilizam uma mistura gasosa, que além do hidrogênio contém vapor d'água, dióxido e monóxido de carbono [2]. Essa mistura gasosa é chamada de gás de reforma e provém da reação catalítica heterogênea de gás natural, hidrocarbonetos ou de metanol, com vapor d'água.

Sendo uma célula a combustível de baixa temperatura de operação, a PEMFC necessita de catalisadores (geralmente de platina) para alcançar uma densidade de potência satisfatória. A utilização da platina como catalisador em baixas temperaturas faz com que ela seja suscetível à contaminação e posterior desativação por monóxido de carbono. Infelizmente, uma quantidade considerável de monóxido de carbono é produzida durante a reforma do gás natural [15], sendo portanto necessário reduzir as concentrações de monóxido de carbono a teores menores que 10 ppm.

2.4. Vias Comerciais de Obtenção de Hidrogênio

A produção de hidrogênio consiste de desafios múltiplos os quais vão desde questões de segurança, quantidade abundante, baixo custo e produção limpa, com reduzida emissão de carbono. Atualmente, a produção de hidrogênio envolve o emprego de fontes de energia fósseis e ainda possui um custo relativamente elevado, quando comparada com os demais combustíveis convencionais.

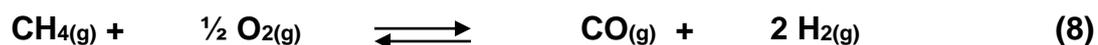
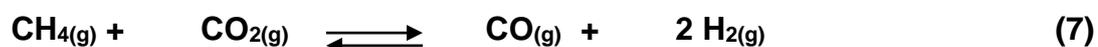
O hidrogênio pode ser obtido por diferentes métodos a partir de várias fontes, como gás natural, gasolina, metanol e etanol dentre outras, como hidrólise da água e biomassa [17,18]. Contudo, a reforma de gás natural tem mostrado ser a via economicamente mais viável. Neste processo, um hidrocarboneto atua como agente redutor do vapor d'água como mostrado na Equação (4). Todavia, a composição do gás de reforma que contém vapor d'água, dióxido e monóxido de carbono, promove a desativação, pelo monóxido de carbono, dos catalisadores anódicos de platina utilizados nos sistemas de células a combustível de baixa operação, como as PEMFC [15]. Além da reforma de gás natural pode também obter hidrogênio a partir da reforma de outros hidrocarbonetos da reação de metanol e vapor d'água como mostra as Equações (5) e (6).



2.5. Reforma a Vapor do Gás Natural

A reforma com vapor d'água (Equação 4), é o processo mais usado na reforma de hidrocarbonetos, mas outros métodos também são usualmente aplicados, que são a reforma a seco (Equação (7)), a oxidação parcial (Equação 8) e

a reforma autotérmica (Equações (4) e (8)), em que participam simultaneamente a oxidação parcial e a reforma com vapor d'água [32].



A reforma a vapor de gás natural é altamente endotérmica (206 kJ.mol⁻¹), e o volume dos produtos é maior que o volume dos reagentes; dessa forma, o equilíbrio da reação é favorecido a altas temperaturas e baixas pressões. O mecanismo de reação envolve a decomposição do metano na superfície metálica do catalisador, em átomos de carbono, com adsorção dissociativa de água em oxigênio adsorvido e hidrogênio molecular.

2.6 Conversão de Monóxido a Dióxido de Carbono

A conversão do monóxido a dióxido de carbono, mostrada na Equação 9, é uma importante via de eliminação desse composto que, além de ser tóxico, atua como veneno dos catalisadores de platina nos sistemas de células a combustível do tipo PEMFC [22,23].



Em sistemas industriais, a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, WGSR (*water gas shift reaction*), remove o monóxido de carbono residual, em correntes gasosas proveniente da reforma de gás natural ou nafta de

petróleo [24] sendo, dessa forma, uma etapa importante na produção de hidrogênio de alta pureza utilizado em sistemas de células a combustível do tipo PEMFC.

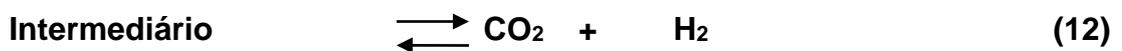
Devido à exotermicidade moderada e reversibilidade da reação, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e desfavorece, dessa forma, a conversão de monóxido a dióxido de carbono. De modo a tornar o processo economicamente viável, em plantas industriais, a reação é conduzida em duas etapas. A primeira delas exige temperaturas superiores a 320-450°C (*High Temperature Shift* ou reação de HTS), enquanto a outra ocorre a temperaturas inferiores a 200-270°C (*Low Temperature Shift* ou reação de LTS) [26].

Atualmente, os catalisadores utilizados em plantas industriais na reação de HTS são óxidos de ferro contendo óxidos de cromo e óxido de cobre em pequenas quantidades, atuando como promotor textural e estrutural respectivamente [86]. Dessa forma, o óxido de cromo evita a sinterização do catalisador aumentando sua vida útil. Esses catalisadores apresentam elevada resistência a diversos venenos [24]. Todavia, é observada uma diminuição na atividade catalítica, ao longo da sua vida útil, que é atribuída à diminuição da área superficial específica [87].

Na reação de LTS, os catalisadores operam em temperaturas entre 200 e 270°C e são constituídos geralmente por cobre suportados em alumina, contendo óxido de zinco como promotor [27]. Nesta etapa, o monóxido de carbono residual da etapa realizada em temperatura elevada é convertido a dióxido de carbono. O papel da alumina é atribuído à sua capacidade de evitar a sinterização da fase ativa.

São propostos dois mecanismos para a reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono: o associativo e regenerativo [28]. No mecanismo associativo, um complexo é formado a partir da interação do monóxido de carbono ligado ao sítio

ativo na superfície do catalisador, sendo este complexo determinado como intermediário da reação. Em seguida, este intermediário é oxidado pelo grupo hidroxila formada a partir da dissociação do vapor d'água, formando dióxido de carbono e hidrogênio molecular.



No mecanismo regenerativo ou redox, os reagentes se oxidam ou se reduzem separadamente na superfície do catalisador. A espécie de oxigênio adsorvido, $\text{O}_{(a)}$, pode ser oxigênio reticular presente nos catalisadores baseados em óxidos ou oxigênio adsorvido, nos catalisadores metálicos. As evidências experimentais indicam que o processo catalítico pode ser conduzido por qualquer um dos mecanismos descritos, dependendo do catalisador utilizado e das condições reacionais [29].



Além da reação de deslocamento de monóxido de carbono, a oxidação seletiva em presença de hidrogênio (PROX, *preferential oxidation*) tem mostrado elevada eficiência e baixo custo quando operado em baixa temperatura. Muitos catalisadores têm apresentado atividade na reação de PROX, entre eles

destacando-se os sistemas baseados em metais de transição (cério, cobalto, prata, níquel, ouro e platina) suportados em óxidos ou materiais que apresentam elevadas áreas superficiais e estabilidade térmica [32].

É essencial que os catalisadores utilizados na oxidação seletiva do monóxido de carbono apresentem alta seletividade objetivando uma taxa elevada de conversão à baixa temperatura garantindo, dessa forma, um fluxo contínuo de hidrogênio puro para alimentação dos eletrodos anódicos das células a combustível de baixa temperatura de operação [33].

Pesquisas recentes indicam que valores próximos aos desejados de pureza do hidrogênio para aplicação em células a combustível podem ser alcançados de forma eficiente, através uso de catalisadores baseados em ouro, a partir da reação de deslocamento de monóxido de carbono em baixa temperatura [30].

2.7 Características e Propriedades dos Catalisadores Baseados em Ouro

O ouro exibe todas as propriedades esperadas de um metal em termos de brilho, dureza, ductibilidade, maleabilidade e condutividade térmica e elétrica. Com a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$, ele apresenta como estados de oxidação mais comuns +1 e +3, mas o estado +5 também foi detectado no íon $[\text{AuF}_6]^-$, enquanto o estado +6 é certamente improvável.

Embora o ouro tenha sido considerado, por muitos anos, como um metal inerte para fins catalíticos, recentemente demonstrou-se o seu potencial em diversas reações. Por isso, ele tem atraído um grande interesse das comunidades científicas e tecnológicas, nos últimos anos. O ouro tem apresentado atividade em diversas reações como: deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água [31] e

oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio (PROX). Esses sistemas podem ser usados também em outras reações, tais como a purificação de ambientes, a epoxidação de propileno, a produção de peróxido de hidrogênio em baixa temperatura dentre outras [34, 35].

A partir desses resultados, uma variedade de catalisadores de ouro suportados em diferentes materiais foram testados. Dentre eles, destacaram-se os catalisadores de ouro suportados em óxido de ferro e em óxido de titânio, por apresentarem elevada atividade nas reações de oxidação de monóxido de carbono em baixa temperatura, reforma a vapor de gás natural e conversão de monóxido de carbono com vapor d'água. Outros resultados mostraram que o ouro se deposita de forma mais eficiente em óxidos cristalinos, apresentando melhores resultados quando comparados aos óxidos amorfos [88]. Andreeva e colaboradores [39] mostraram que o ouro suportado em óxido de ferro ou de titânio era mais ativo que o sistema empregado comercialmente ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Entretanto, os sistemas contendo ouro em alumina apresentaram problemas de desativação. Dessa forma, foram realizados estudos a partir de catalisadores de ouro em óxido de cério que apresentaram maior estabilidade e atividade na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água a baixa temperatura [40]. Nesta reação, os catalisadores baseados em ouro apresentam um aumento da atividade devido à redução do tamanho de partículas [44]. Estas observações foram confirmadas em trabalhos recentes realizados por Schubert e colaboradores [45].

A elevada atividade catalítica do ouro pode ser atribuída ao baixo caráter metálico e ao aumento da eletronegatividade ou caráter iônico das partículas [38], mas ainda existem muitas divergências. O tamanho e a dispersão das partículas de

ouro e a natureza do suporte, por exemplo, são fatores que podem determinar a atividade catalítica, seletividade ou estabilidade do catalisador. Portanto, é necessário sintetizar nanopartículas altamente dispersas [36].

Observou-se que o tamanho ótimo da partícula de ouro suportada em óxidos ou em peneiras moleculares, para obter um elevado desempenho catalítico, deve ser de 2 a 10 nm, sendo que o tamanho das partículas pode ser determinado pelo controle cuidadoso das condições usadas na preparação [89]. Além do tamanho das partículas de ouro, é importante que as nanopartículas estejam bem dispersas no suporte. Haruta e Date [42] observaram que apenas quando sob a forma de nanopartículas bem dispersas no suporte, o ouro era extremamente ativo na reação de deslocamento de monóxido de carbono.

Todos os autores concordam que as propriedades catalíticas do ouro estão fortemente relacionadas com o tamanho e a dispersão das nanopartículas. Entretanto, prevalecem algumas controvérsias em relação à atribuição das propriedades do ouro na catálise. É proposto que partículas com valores de diâmetro em torno de 1-10 nm apresentem dois efeitos. O primeiro é atribuído às variações nas propriedades químicas e de reatividade que dependem das interações e densidades eletrônicas existentes entre as partículas [46]. O segundo é o efeito do tamanho quântico, no qual a partícula se comporta como uma caixa quântica. Propõe-se, nesse caso que os elétrons se encontram, de certa forma, confinados e obedecendo a limitações de movimento, adquirindo assim novas propriedades físicas como, por exemplo, condutividade elétrica [47].

A atividade catalítica e especialmente, a estabilidade dos catalisadores de ouro, dependem fortemente do método empregado na síntese, da natureza e da

estrutura do suporte além da interação específica entre ele e o metal. O tipo de suporte também é de importância crucial para a obtenção de nanopartículas de ouro altamente dispersas [43]. Dentre as diversas técnicas empregadas na síntese de nanopartículas de ouro altamente dispersas, a mais comumente utilizada é a deposição-precipitação [37].

O emprego de suportes com estrutura mesoporosa é uma opção atrativa para a síntese de catalisadores de ouro. Este sistema pode conduzir a uma elevada dispersão e maior estabilidade das partículas metálicas, além de proporcionar maior controle no tamanho das partículas [41].

Um suporte conveniente para dispersar as nanopartículas de ouro é aquele do tipo MCM-41, que apresenta propriedades físico-químicas adequadas à aplicação em catálise [48]. Esses materiais possuem diversas vantagens, tais como áreas superficiais específicas elevadas, podendo atingir valores de até 1000 m²/g e tamanho de poros uniformemente definidos, com tamanhos entre 2,0-10,0 nm [49].

2.8 Características e Propriedades dos Materiais Mesoporosos do Tipo MCM-41

Desde o início dos anos 90, muitas pesquisas têm se voltado para a obtenção e aplicação de materiais mesoporosos [49]. A MCM-41 é o principal representante da família M41S desses materiais, desenvolvidos pela Mobil. Ele apresenta a fase tipicamente hexagonal e sua formação ocorre tipicamente pelo mecanismo de modelagem via cristal líquido do inglês *Liquid Crystal Template* (LCT), como mostra a Figura 2, no qual os tetraedros de óxido de silício se polimerizam sobre micelas tensoativas em arranjo hexagonal, sob condições hidrotérmica. Este método de

síntese lhe confere porosidade com distribuição regular e seletividade de forma e tamanho, possibilitando assim aplicação em diversas reações [51].

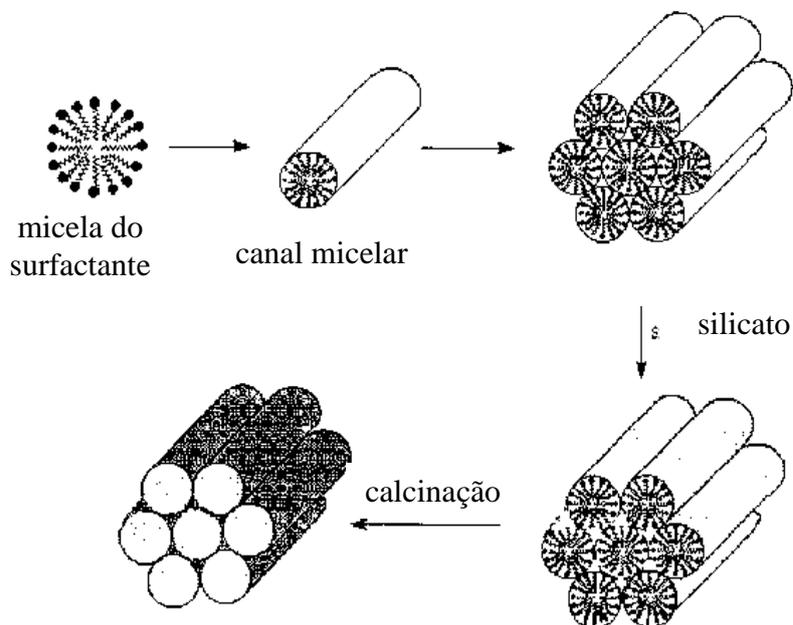


Figura 2. Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante [51].

A preparação desse material requer basicamente um solvente, um agente direcionador de estrutura (molécula tensoativa), uma fonte de silício e uma fonte de alumínio, no caso do material contendo alumínio (Al-MCM-41). Desde a sua primeira preparação, muitos trabalhos têm sido publicados abordando a influência das variáveis de sínteses na formação da fase hexagonal mesoporosa da MCM-41. O rendimento e as propriedades físico-químicas da MCM-41 são basicamente determinados pela influência da temperatura, pH, tempo de tratamento hidrotérmico, composição molar do gel e pela natureza dos materiais precursores [50].

Sua estrutura hexagonal é formada por poros de diâmetros que variam de 2 a 10 nm, e podem apresentar características ácidas similares às das zeólitas [52].

A MCM-41 apresenta um grande potencial para emprego como suporte catalítico, devido às suas características de elevada área superficial e estrutura poros com canais com formas e tamanho bem definidos, como mostra a Figura 3. Além de apresentar termoestabilidade e possibilidade de serem sintetizadas apenas com sílica, diferentemente da maioria dos outros suportes zeolíticos [53]. Além disso, na rede da MCM-41 podem ser incorporados diversos metais o que torna o material ativo em diversos ramos da catálise, devido à formação de sítios ácidos, básicos ou redox. [54].

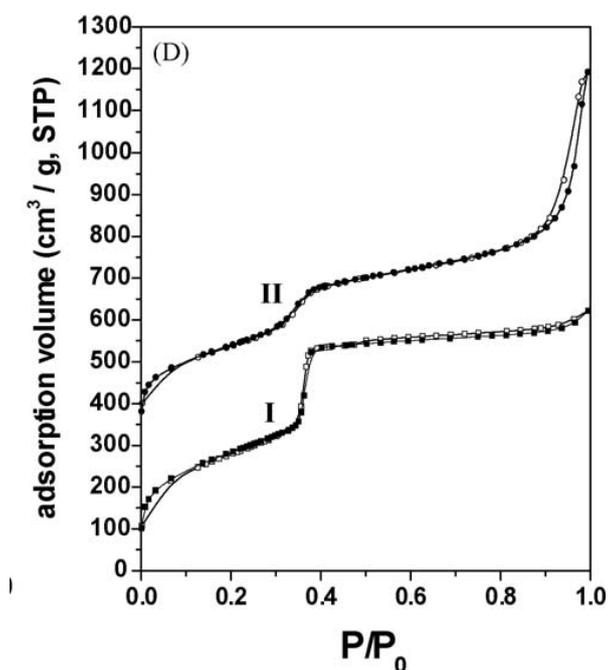


Figura 3. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio típicas de MCM-41 (II) e Al-MCM-41 (I) [95].

Entretanto, as peneiras moleculares do tipo MCM-41 possuem estabilidade hidrotérmica insuficiente para serem aplicadas em processos industriais, que requerem condições de reações mais severas como elevadas temperaturas e

pressões. Além disso, a incorporação de metais, como o alumínio, que podem criar atividade catalítica é de maneira geral difícil, e os metais são facilmente lixiviados da estrutura durante a síntese ou durante a reação.

A baixa estabilidade hidrotérmica e a acidez moderada dos sólidos do tipo MCM-41 inviabilizam seu emprego como catalisadores ou suportes catalíticos em processos químicos ou petroquímicos, que exigiam sítios ácidos fortes ou que eram realizadas em condições severas de operação, como elevadas temperaturas e pressões. Nas reações em meio aquoso, a estrutura desses materiais também sofre alterações físicas, colapsando devido ao processo de hidrólise do silicato [90, 93].

2.8.1 Modificações da MCM-41 com Alumínio

É conhecido que a incorporação de alumínio, em estruturas que contêm somente silício, gera sítios ácidos na estrutura. Porém, independentemente da quantidade de alumínio existente na rede cristalina, os materiais com a estrutura da MCM-41 mostram uma baixa acidez, que pode ser comparada àquela de aluminossilicatos amorfos [90, 93].

A incorporação de átomos de alumínio na estrutura da MCM-41 conduz à formação de tetraedros, constituídos por átomos de silício e alumínio. Cada átomo de alumínio, incorporado na estrutura da MCM-41, gera uma carga negativa que deve ser compensada por um contra-íon positivo. Quando um próton desempenha a função de contra-íon surge, então, uma acidez de Brønsted. Este sítio ácido pode ser representado com um grupo hidroxila em ponte, ligando o alumínio ao silício. Após a calcinação a tendência é que ocorra o processo de desaluminação e os sítios de alumínio passem a ser coordenados num arranjo octaédrico [91].

2.9 Características e Propriedades das Nanopartículas de Ouro em Materiais Mesoporosos

Com uma larga variedade de sistema de poros, morfologia e superfície funcional, a MCM-41 pode proporcionar o confinamento das nanopartículas de ouro nos seus poros produzindo, assim, uma distribuição uniforme do metal [56]. Além disso, há a possibilidade de promover modificações na superfície desse material para acomodar outras funções, combinando nanopartículas de ouro e mesoporos de sílica e obter avanços nos sistemas catalíticos para aplicações diversas [57]. O isolamento das nanopartículas de ouro no sistema de poros da MCM-41, o qual apresenta tamanho bem definido e restrições de espaço, deve conduzir a um limite de tamanho. Portanto, o tamanho comparável dos mesoporos e das nanopartículas permite o aumento do contato entre as nanopartículas e o suporte.

Estudos recentes [58] indicaram a possibilidade de confinar nanopartículas de ouro com diferentes concentrações e tamanhos em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 mantendo a elevada área superficial do suporte. Foi também observado [80] que as partículas de ouro depositadas em MCM-41 apresentam notável atividade na oxidação seletiva do monóxido de carbono em baixa temperatura, demonstrando que a forte interação metal suporte é uma propriedade inerente a esse sistema. Por outro lado, Chi e colaboradores [81] relataram que a atividade catalítica de nanocatalisadores de ouro suportados em MCM-41 foi aumentada, quando o tamanho das nanopartículas diminuiu indicando que a atividade está relacionada ao tamanho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência e Grau de Pureza dos Materiais Utilizados

- Hidróxido de Tetrametilamônio (TMAOH) 10% Merck
- Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr) Vetec 98 %
- Sílica Aerosil 200
- Nitrato de Alumínio Nonahidratado Vetec
- Ácido Tetracloroaúrico III (HAuCl₄ hidratado), ACRÓS ORGANICS
- Composição do gás de processo: 11% de monóxido de carbono, 7% de dióxido de carbono, 26% de hidrogênio em hélio de balanço.

3.2 Síntese das Amostras

3.2.1 Preparação dos Suportes MCM-41 e Al-MCM-41

O suporte MCM-41 foi preparado utilizando uma metodologia adaptada daquela descrita por Lensveld e colaboradores [59]. Neste caso, 10 g de sílica Aerosil 200 foram dissolvidos em 83 mL de água e misturadas com 15,7 mL de solução 10% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e 10,5 g do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio dissolvido em água deionizada, mantendo o pH em torno de 9. O sistema foi mantido sob agitação por 2 h em temperatura ambiente (25 °C), resultando na formação de um gel de cor branca. Em seguida, o gel foi transferido para uma autoclave onde foi submetido a tratamento hidrotérmico por 22 h, a 140 °C. Após resfriamento, o gel foi lavado com água deionizada e seco por 16

h, a 90 °C. A razão molar estabelecida foi 1,0 SiO₂, 0,175 CTMABr; 0,263 TMAOH e 27,4 H₂O.

A Amostra Al-MCM-41 foi preparada utilizando a mesma metodologia, mas com a adição de 1,2 g do sal precursor de alumínio (nitrato de alumínio nonahidratado) simultaneamente com o de silício, mantendo-se as mesmas condições de reação e temperatura. A razão Si/Al estabelecida foi de 27.

Todas as amostra foram calcinadas inicialmente sob fluxo de nitrogênio a 120°C por 1 h, em seguida sob fluxo de ar a 550°C por 7 h.

3.2.2 Preparação dos Catalisadores de Ouro em MCM-41 e Al-MCM-41

Foram preparadas cinco amostras com diferentes concentrações de ouro em MCM-41 e em Al-MCM-41. Quatro amostras foram preparadas a partir do método de deposição-precipitação, a partir do ácido tetracloroaurico III (HAuCl₄), com concentrações de 1% e 5% em MCM-41 e em Al-MCM-41. Uma outra amostra de Au-MCM-41 com concentração de 1%, foi também preparada para efeito de comparação por impregnação úmida.

Inicialmente, foi preparada uma solução de carbonato de sódio 0,1 M para ajuste do pH do meio reacional. Em seguida, preparou-se a solução do sal precursor de ouro (HAuCl₄) 0,5 M, dissolvendo-se 250 mg do sal em 500 ml de água destilada e desmineralizada. A solução foi, então, reservada ao abrigo de luz e calor para evitar decomposição, pois o composto é higroscópico e sensível à luz.

No preparo de 3 g da amostra de MCM-41 com 1% de ouro pelo método de deposição-precipitação, colocou-se em um béquer protegido com papel alumínio, 120 ml da solução do precursor de ouro. A solução, inicialmente, apresentou pH em

torno de 2. O pH foi ajustado adicionando-se cerca de 9 ml da solução de carbonato de sódio, atingindo um valor de pH de aproximadamente 9. Sob agitação e a 50 °C foi adicionada, à solução, 2,97g de MCM-41 e o pH foi ajustado novamente para 9 com a adição de 2 ml da solução de carbonato de sódio. A mistura, que apresentou uma coloração levemente púrpura, foi mantida por agitação por 1 h e, em seguida, foi resfriada à temperatura ambiente. Após resfriamento, o material foi lavado e filtrado a vácuo com aproximadamente 50 ml de água destilada e seca por 1 h a 90 °C em mufla. Durante o processo de lavagem foi utilizado o método de Mohr para verificar a presença de íons cloretos. A amostra seca foi calcinada em atmosfera estática a 300 °C por 16 h. Este procedimento foi repetido na síntese dos materiais: MCM-41 e Al-MCM-41 com 5% de ouro e Al-MCM-41 com 1% de ouro, pelo método de deposição-precipitação, ajustando os valores dos volumes e massas em cada amostra.

Na síntese da amostra MCM-41 com 1% de ouro via impregnação úmida, utilizou-se como precursor de ouro uma solução de ácido tetracloroaurico III, preparada a partir de 250 mg do sal com 1,5 ml de água deionizada. Na síntese de 2 g do catalisador, inicialmente foi realizado o teste de impregnação com o objetivo de conhecer a quantidade ideal de solução que seria adicionada ao suporte. Em uma cápsula de porcelana, colocou-se a quantidade desejada de MCM-41 e adicionou-se a solução do precursor de ouro gota a gota, homogeneizando a mistura; o material obtido apresentou coloração amarelada. A amostra foi seca e calcinada sob as mesmas condições descritas. Após a calcinação, a amostra apresentou coloração rosa intensa, indicativo de redução das nanopartículas de ouro.

Os catalisadores foram devidamente identificados por códigos como mostra a Tabela 2, em que são apresentados as concentrações de ouro, a relação silício/alumínio, tratamento prévio e metodologia empregada para a síntese dos catalisadores.

Tabela 2. Identificação das amostras preparadas.

Amostra	Composição	Razão Si/Al	Metodologia de Deposição do ouro	Tratamento Prévio
M1	ouro 1% em MCM-41	—	Deposição-precipitação	—
M5	ouro 5% em MCM-41	—	Deposição-precipitação	—
M1I	ouro 1% em MCM-41	—	Impregnação	—
AM1	ouro 1% em Al-MCM-41	27	Deposição-precipitação	—
AM5	ouro 5% em Al-MCM-41	27	Deposição-precipitação	—
M5O	ouro 5% em MCM-41	—	Deposição-precipitação	oxidação
AM5O	ouro 5% em Al-MCM-41	27	Deposição-precipitação	oxidação
M5R	ouro 5% em MCM-41	—	Deposição-precipitação	redução
AM5R	ouro 5% em Al-MCM-41	27	Deposição-precipitação	redução

3.3 Caracterização dos Catalisadores

As caracterizações das amostras obtidas foram realizadas por difração de raios X (DRX), análise térmica (TG e DTG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida de área superficial específica pelo método BET, medidas de porosidade, análise química, redução termoprogramada (TPR), espectroscopia de infravermelho com quimissorção de CO microscopia eletrônica de varredura e avaliadas na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

3.3.1 Análise Química Elementar

Os teores de alumínio e de ouro, nas amostras, foram determinados por espectroscopia de absorção atômica. O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioleta e visível. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir.

A abertura das amostras foi realizada em recipiente de teflon. Inicialmente foram adicionados 3 ml de ácido fluorídrico (50%p/p) para a eliminação do silício na forma de tetrafluoreto de silício a 150 °C por 30 min. Em seguida uma mistura de

ácido clorídrico e nítrico na proporção de 3:1 foi adicionada ao sistema para digerir o ouro. Após aproximadamente 2 h, os precipitados amarelos foram dissolvidos em água deionizada e diluídos para a concentração próxima àquela da faixa de trabalho do equipamento Varian 250 plus.

Esta análise foi realizada no CEPED, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento. (Camaçari, Bahia).

3.3.2. Difração de Raios X

O fenômeno de difração de raios X (DRX) é descrito pela relação entre a radiação utilizada e o comprimento de onda λ e, ainda, pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ . Um padrão de difração de raios X de um cristal é determinado pelo número de reflexões que são gerados pela interferência da radiação eletromagnética, quando esta atravessa um arranjo de centros espalhadores com espaçamentos de mesma ordem de comprimento de onda da radiação. A lei de Bragg é usada freqüentemente na determinação do espaçamento entre os planos da rede do cristal, pois a distância d pode ser facilmente calculada quando é conhecido o valor do ângulo θ , como é apresentado na equação (15).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

em que:

λ : comprimento de onda;

d : distância entre os planos cristalinos

θ : ângulos de Bragg

Nessa relação, considera-se apenas a distância entre os planos da família (hkl) que fazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual à do feixe espalhado.

A determinação do tamanho das partículas de ouro foi realizada a partir dos cálculos utilizando a equação de Scherrer, como apresentado na equação (16):

$$T_c = k \lambda / \beta \cdot \cos(\theta) \quad (16)$$

em que:

t_c : tamanho das partículas (nm)

k : constante de proporcionalidade

λ : comprimento de onda da radiação (nm)

β : largura a meia altura (rad)

A identificação das fases dos sólidos preparados neste trabalho foi realizada empregando-se o método do pó, utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, no intervalo de 2θ entre 1 a 10° , para os suportes e de 20 a 70° para os

catalisadores com velocidade de varredura de 2°/min, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

3.3.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Os métodos térmicos são constituídos por um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou os produtos de uma reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada [60].

Os resultados são apresentados sob a forma de curva termogravimétrica (TG), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo; pode-se obter uma curva termogravimétrica derivada (DTG), em que a primeira derivada da curva TG é plotada em relação à temperatura ou tempo. A termogravimetria diferencial (DTG), é útil em algumas determinações complexas, uma vez que qualquer mudança na velocidade de perda de massa pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas; portanto, variações de massa que ocorram em temperaturas próximas podem ser perfeitamente identificáveis [61]. Na análise térmica diferencial, a amostra a ser analisada e o material inerte de referência são aquecidos, de acordo com um programa linear de temperatura em relação ao tempo. Havendo reação ou outra transformação térmica, é observada uma diferença de temperatura, Δt , entre a amostra e a referência.

As curvas de TG/DTA das amostras foram obtidas na termobalança TGA/SDTA 851^e marca Mettler-Toledo. Nos ensaios, utilizou-se uma massa de amostra de aproximadamente 5,0000 mg em um cadinho de Alox 70 μ l, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e razão de aquecimento 10°C/min, no intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C. A análise das curvas TG/DTA foi conduzida após a obtenção de uma curva em branco, obtida nas mesmas condições experimentais das amostras, porém com o cadinho vazio.

3.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho é amplamente empregada em estudos envolvendo sólidos, líquidos e gases. A radiação no infravermelho ocorre na região entre o visível e microondas, em uma faixa compreendida entre 4000 a 500 cm^{-1} .

Esta técnica objetiva determinar os grupos funcionais presentes em um determinado material cada grupo funcional absorve em uma frequência característica na região do infravermelho. Portanto, um espectrograma é obtido através de um gráfico de intensidade da radiação versus frequência, que constitui a impressão digital dos grupos identificáveis da amostra desconhecida.

Neste trabalho, os espectros foram utilizados para a verificação da remoção do agente direcionador nas amostras de MCM-41 e Al-MCM-41. Os espectros foram registrados entre 4.000 e 500 cm^{-1} em um espectrofotômetro modelo Perkin Elmer 1600 M-80. As pastilhas foram preparadas por mistura mecânica de brometo de potássio com os diversos suportes, antes e após a calcinação.

3.3.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As características texturais dos sólidos (porosidade, área superficial específica, volume e distribuição de poros) foram determinadas através de adsorção e dessorção de nitrogênio. Nesse processo, as moléculas do adsorvato, ao serem adsorvidas no sólido, liberam energia, em um processo exotérmico e espontâneo. Assim, de acordo com o princípio de Le Chatelier-van't Hoff, a quantidade do gás adsorvido diminuirá com o aumento da temperatura.

A forma mais freqüente de se conhecer o tipo de interação existente entre o gás e o sólido é através de medidas de isotermas de adsorção. Por isoterma entende-se a relação entre a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa de sólidos, a uma dada temperatura (constante) e diferentes pressões do gás.

O aumento do volume adsorvido de nitrogênio, observado na isoterma de adsorção em função do aumento da pressão relativa (p/p_0) ocorre devido a uma maior distribuição do tamanho dos poros, que fazem parte da estrutura porosa. Em sólidos mesoporosos, as isotermas de adsorção e dessorção, na maioria das vezes, é caracterizada pela presença de histerese, a qual está associada à condensação capilar. Numerosos resultados experimentais permitiram classificar as isotermas de adsorção física de gás em seis tipos característicos, através dos quais pode se obter informações sobre a estrutura do poro em materiais porosos.

O equipamento utilizado nas análises deste trabalho foi o ASAP 2020 da Micromeritics. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento sendo aquecidas a 120 °C, em estufa, por 3 h, evacuadas até 10 μmHg , por 30 min e novamente aquecidas a 100 °C.min⁻¹ até 2000 °C, por 60 min. Em seguida, iniciou-se a análise, que consistiu na evacuação, até não haver considerável liberação de compostos

voláteis, medida do volume morto usando hélio 99,999% e coleta dos pontos com nitrogênio 99,999%.

3.3.6 Redução Termoprogramada (TPR)

Esta técnica consiste basicamente em monitorar a redução de uma amostra sob fluxo de um gás redutor (usualmente hidrogênio ou monóxido de carbono) diluído em gás inerte (nitrogênio ou argônio), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo. O perfil de redução fornece informações sobre a estrutura interna e superficial permitindo o estudo do catalisador em condições próximas àquelas da reação.

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900, com detector de condutividade térmica. Nesses ensaios, foi utilizada cerca de 0,250 g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160 °C, por 30 min com uma taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e submetida a um aquecimento programado de 10 °C. min⁻¹ até 1000 °C, sob fluxo de uma mistura de 15% H₂/N₂ à 50 ml. min⁻¹.

Para efeito de comparação foram realizados experimentos de oxidação prévia com as Amostra M5 e AM5, que foram submetidas a um aquecimento programado de 10 °C. min⁻¹ até 500 °C, sob fluxo de uma mistura de 10% O₂/N₂ (50 ml. min⁻¹). Estas amostras foram empregadas no teste catalítico utilizando uma razão vapor d'água/gás de processo igual a 0,4 no intervalo de temperatura de 190 a 270° C.

3.3.7 Espectrometria de Infravermelho com Quimissorção de CO

Esta técnica foi utilizada com o intuito de identificar as possíveis espécies de ouro presentes nos sólido. A técnica de quimissorção de monóxido de carbono fornece informações acerca do estado de oxidação, sendo que o balanço de cargas é largamente empregado para análise da atividade dos sítios ativos em nanocatalisadores de ouro aplicados na reação de deslocamento de monóxido de carbono. [56].

Os experimentos foram realizados em um instrumento Perkin-Elmer, modelo Spectrum One. Em cada análise, 0,070 g de amostra foi prensado, utilizando-se 8 t, por 5 min, na preparação da pastilha. Em uma cela de quartzo com janelas de brometo de potássio transparentes à radiação infravermelha, as amostras foram resfriadas sob vácuo (5 mbar) até à temperatura ambiente e, em seguida, submetida a um pulso de monóxido de carbono de 100 mbar, durante 5 min. Os espectros foram coletados utilizando-se uma resolução de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 32 varreduras, em números de onda de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia e a homogeneidade dos suportes de MCM-41 pura e com a incorporação de alumínio.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico modelo JEOL T330A acoplado a sistema de EDS, localizado no CEPED, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (Camaçari, Bahia).

3.3.9 Avaliação Catalítica

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. A reação foi conduzida em reator microcatalítico, a 1 atm e empregando razões vapor d'água /gás de processo de 0,4 e 0,2. O gás de processo utilizado era composto da mistura gasosa de 11% CO, 7% CO₂ e 26% H₂ em He balanço (v/v). Empregou-se uma vazão total da mistura gasosa de 50 mL.min⁻¹ e cerca de 0,15 g de catalisador. A temperatura de reação foi variada na faixa 190 °C a 270 °C. Os produtos da reação foram analisados em linha, através de um cromatógrafo a gás CG 35, equipado com detector de condutividade térmica, e usando duas colunas empacotadas (Porapak Q e peneira molecular 5A). A atividade catalítica foi calculada em função da conversão total de monóxido de carbono.

Neste trabalho, a taxa de conversão do monóxido de carbono foi calculada subtraindo-se a concentração do monóxido de carbono de entrada pela de saída como mostra a Equação (17).

$$\text{CO conversão} = \frac{[\text{CO}] \text{ entrada} - [\text{CO}] \text{ saída}}{[\text{CO}] \text{ entrada}} \times 100\% \quad (17)$$

em que:

[CO] entrada é a concentração de entrada e [CO] saída é a concentração de saída de monóxido de carbono.

A Figura 4 ilustra o esquema da unidade de bancada usada nos experimentos.

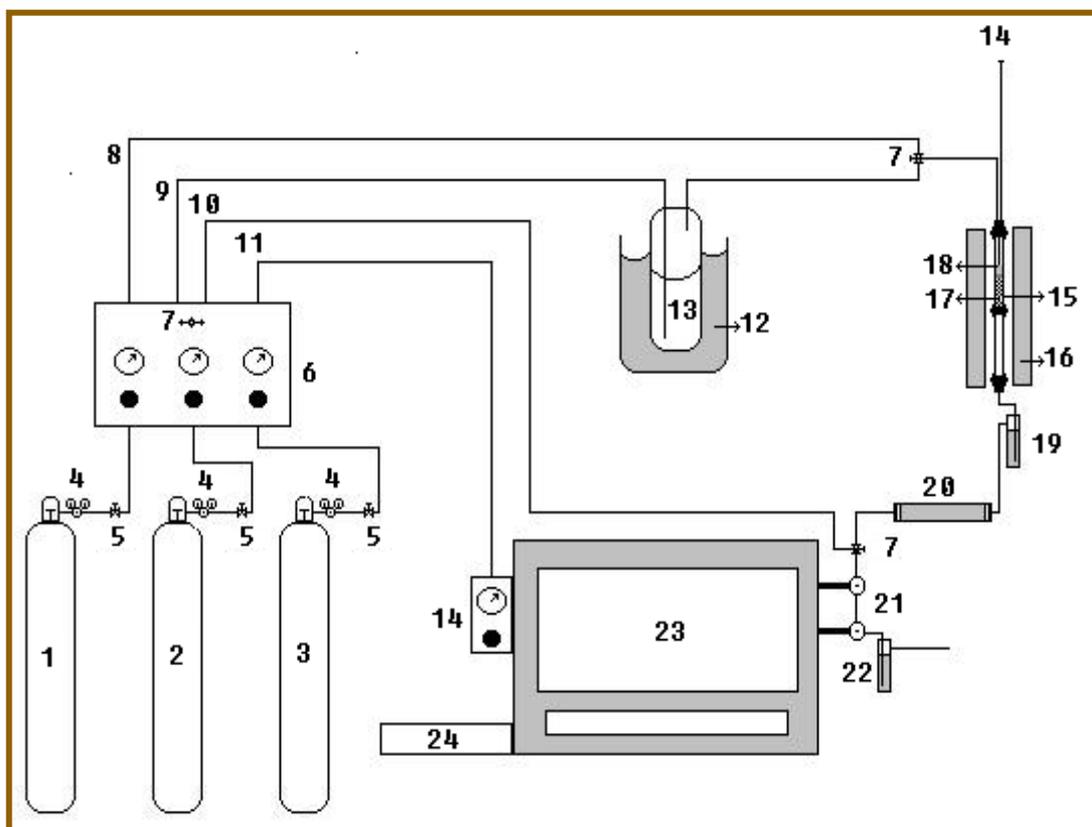


Figura 4. Esquema representativo do teste catalítico para reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1, 2, 3: Cilindros de gases | 15: Reator |
| 4: Manômetros | 16: Forno |
| 5: Válvula micrométrica | 17: Pérolas de Vidro |
| 6: Painel dos gases | 18: Catalisador |
| 7: Válvula de 3 vias | 19: Trap ácido |
| 8,9,10,11: Linhas de gases | 20: Trap sílica gel |
| 12: Banho de óleo | 21: Válvula de injeção cromatográfica |
| 13: Saturador | 22: Válvula de alívio |
| 14: Termopar | 23: Cromotógrafo |
| | 24: Purga |

4.1 Análise Química Elementar das Amostras

Os resultados da análise química estão expressos em porcentagem de ouro e em razão molar de Si/Al, como mostra a Tabela 3. Pode-se observar que os sólidos sintetizados a partir dos métodos de deposição-precipitação e impregnação apresentaram de forma geral um baixo teor de deposição de ouro. Este fato pode ser atribuído à fraca interação metal suporte e/ou ao processo de lavagem em que o valor de pH foi bruscamente reduzido, favorecendo assim a perda do ouro em forma de solução [92]. A Amostra M1I apresentou maior teor de ouro, em relação às demais amostra devido principalmente à pequena quantidade de água utilizada na lavagem. Com o decréscimo do pH é provável que os grupos OH do complexo decresceu e a troca com os grupos da superfície do suporte foi desfavorecida.

Tabela 3. Composição química dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I).

Amostra	Si/Al observado	Teor de ouro esperado (%)	Teor de ouro observado (%)
M1	---	1	0,15
M5	---	5	0,49
M1I	---	1	0,84
AM1	28	1	0,20
AM5	29	5	0,46

Em relação às amostras contendo alumínio, observou-se que os valores da razão silício/alumínio foram próximos ao teórico (27). Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Debras e colaboradores [73], que atribuíram este fato à inclusão preferencial do alumínio, em relação ao silício, na rede da MCM-41 durante o processo de cristalização.

4.2 Difração de Raios X

Os dados obtidos pela difração de raios X, pelo método do pó, são eficientes na análise quantitativa das fases cristalinas em amostras e também na determinação de parâmetros estruturais dos sólidos. Foram realizadas as análises das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41, não calcinadas e calcinadas, bem como das contendo ouro com teor de 1 e 5%.

As peneiras moleculares do tipo MCM-41 apresentam difratogramas típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo, em torno de 2θ igual a 2° e outros três com menor intensidade, que ocorrem abaixo de 2θ igual a 10° . Os picos dos difratogramas podem ser indexados em relação a uma estrutura com simetria hexagonal [28].

Comparando-se os difratogramas obtidos (Figura 5) com aqueles da literatura [51], pode-se concluir que os materiais preparados correspondem à fase MCM-41. Dessa forma, nota-se que o método de síntese empregado produziu materiais bem organizados, com perfis de difração com boa resolução dos picos correspondentes à fase hexagonal, apresentando também organização à média e longa distância, devido à presença dos picos relativos aos planos (200) e (210).

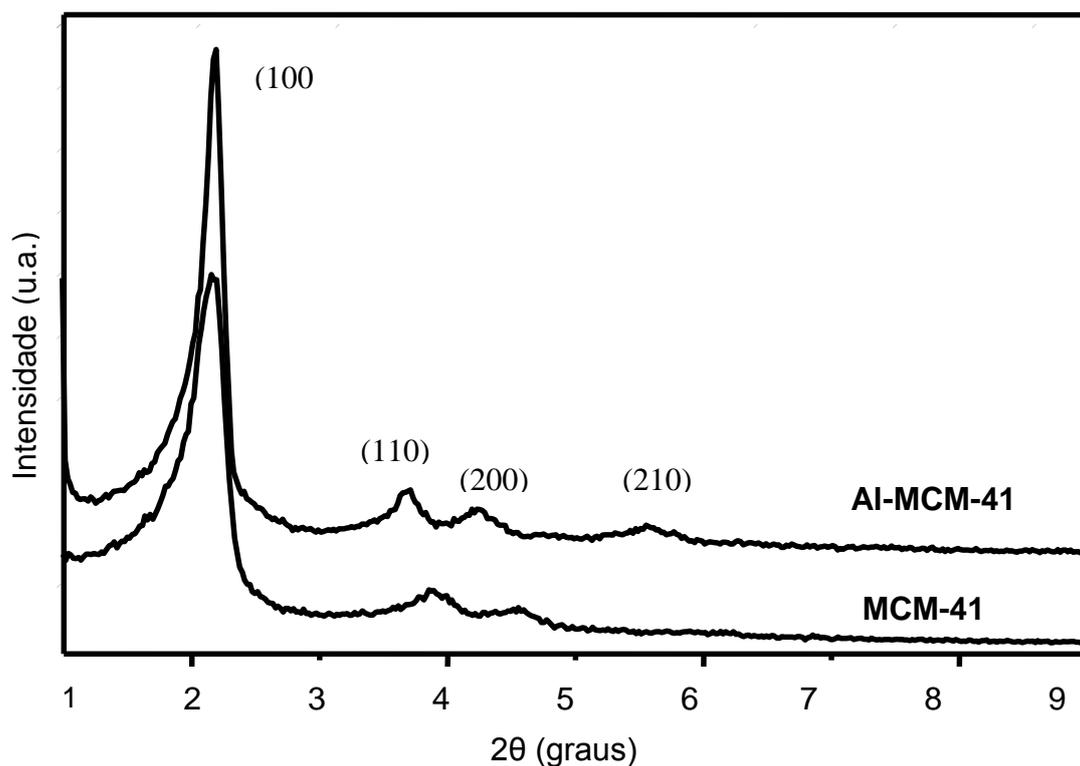


Figura 5. Difratoograma de raios X dos precursores de MCM-41 e Al-MCM-41.

Na Figura 5, foram observados picos com valores de 2θ aproximadamente iguais a 2,2; 3,6; 4,2 e 5,5 que correspondem às reflexões que podem ser atribuídas aos índices de Miller (100), (110), (200) e (210), os quais representam difratogramas característicos do arranjo hexagonal típicos da MCM-41 e Al-MCM-41 não calcinadas.

A ausência de alguns dos quatro picos nos difratogramas de raios X não significa necessariamente que não houve formação da estrutura da MCM-41, mas que esta se formou com um arranjo menos organizado [62]. No difratograma da amostra de MCM-41 (Figura 5), não é observado o quarto pico característico da MCM-41 em aproximadamente 2θ igual a 5,5 (210), indicando um menor de ordenamento do material mesoporoso em relação ao aluminossilicato.

A variação nas intensidades pode ser atribuída à obtenção de amostras com diferentes graus de ordenamento hexagonal. Vários trabalhos [90] relatam que a incorporação de alumínio nos materiais do tipo MCM-41 provoca um maior grau de ordenamento em relação à MCM-41 pura.

Em concordância com o trabalho de Corma e colaboradores [48], foi também observado um sinal largo próximo a 2θ igual a 18° (Figura 6) normalmente indicativo de sílica amorfa. Entretanto, este sinal não é devido somente ao material amorfo, uma vez que as próprias paredes da MCM-41 apresentam estruturas desordenadas, contribuindo para a intensidade do sinal. Esse fato dificulta a determinação da cristalinidade da amostra. Esta banda larga é uma propriedade intrínseca do material, devido à estrutura desordenada das paredes e está presente mesmo nas amostras contendo exclusivamente o arranjo hexagonal.

Após o processo de calcinação, não foi observada alteração significativa nas estruturas das amostras analisadas, conforme os difratogramas mostrados na Figura 6. Porém, ocorreu um leve deslocamento dos picos em 2θ no caso da amostra de Al-MCM-41 e um aumento no alargamento dos picos da Al-MCM-41. Essas observações sugerem uma alta estabilidade térmica do material analisado [63].

Nos difratogramas dos materiais obtidos após a deposição do ouro (Figura 8) observa-se que, em todos os casos, o método de deposição-precipitação provocou o desordenamento da estrutura característica dos materiais mesoporosos. Este fato porém não foi observado na Amostra M1I, que manteve a estrutura básica da MCM-41; neste caso, a metodologia aplicada foi da impregnação úmida. As Amostras M1, M5, AM1 e AM5 apresentaram difratogramas característicos de materiais amorfos.

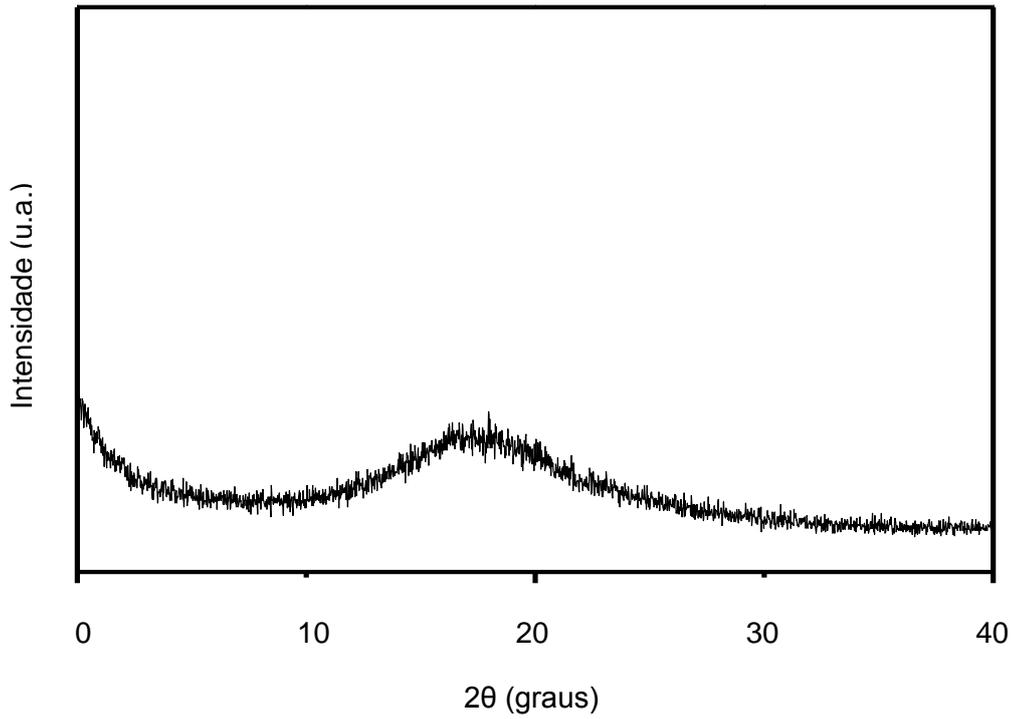


Figura 6. Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41 calcinada.

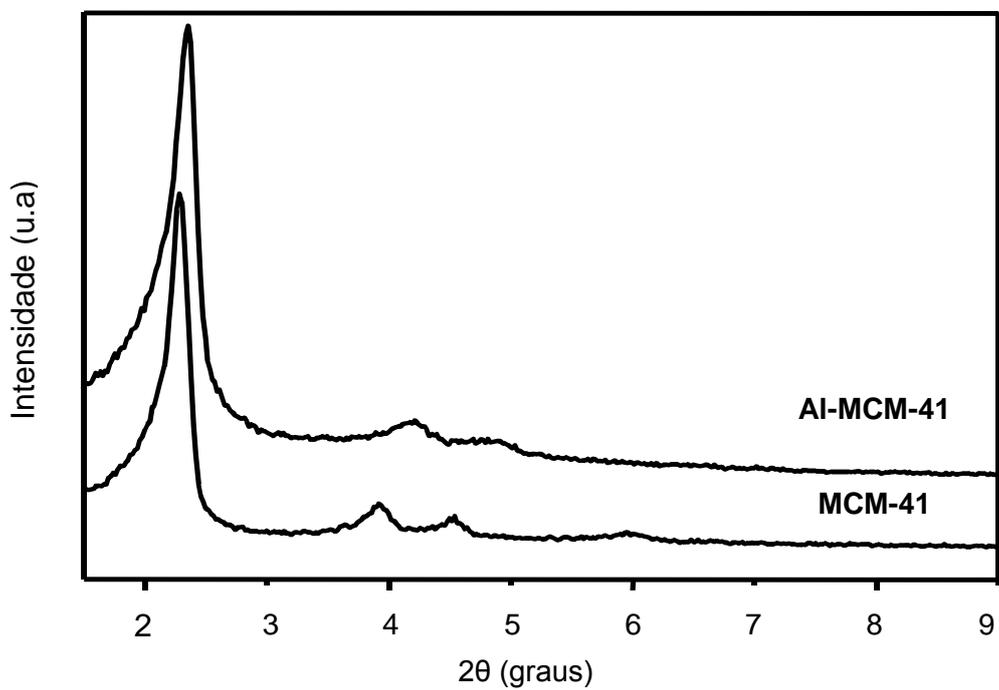


Figura 7. Difratoograma de raios X das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas.

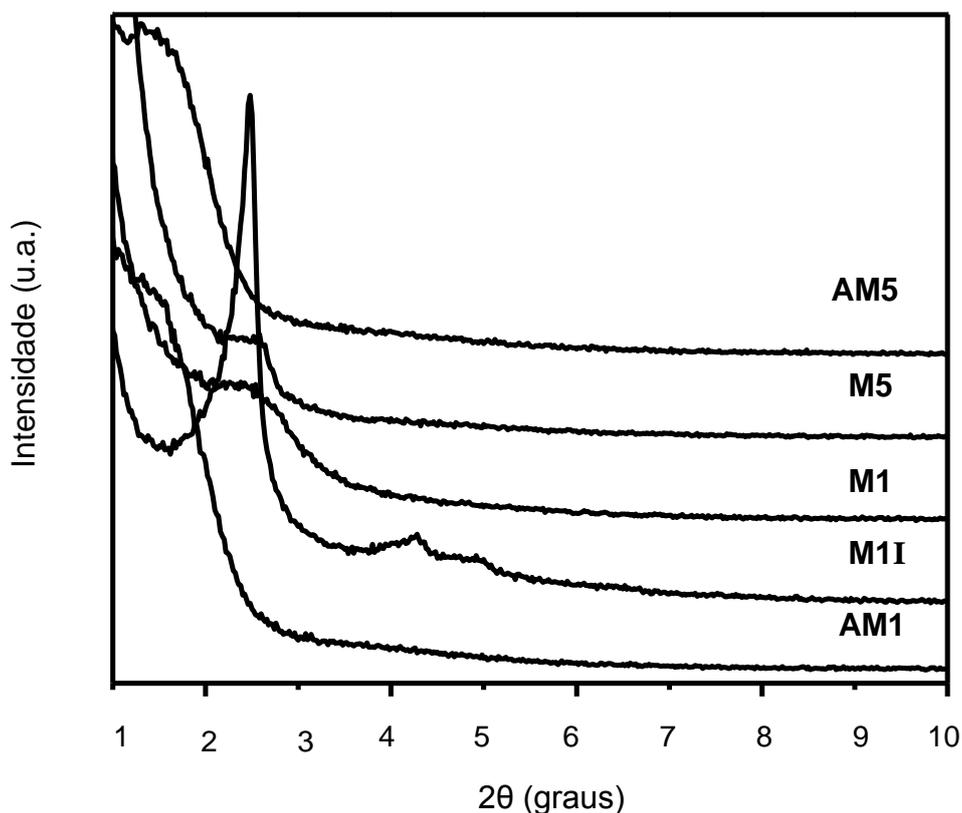


Figura 8. Difratoograma de raios X dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição ou por impregnação.

O desordenamento da estrutura pode ser atribuído às condições de síntese, tais como elevado valor de pH, já que é conhecido [72] que a estrutura do material mesoporoso do tipo MCM-41 é sensível a variações de pH e apresenta baixa estabilidade em meio aquoso.

A presença de picos referentes ao ouro podem ser observados na Figura 9. Os difratogramas de raios X das Amostras M5, AM5 e M1I apresentaram picos em ângulos elevados, característicos de partículas de ouro. Contudo, nas Amostras AM1 e M1 não foram verificados picos característicos de partículas de ouro. Estes

materiais de acordo com os resultados de análise química apresentaram menores teores de ouro não sendo detectados por difração de raio X.

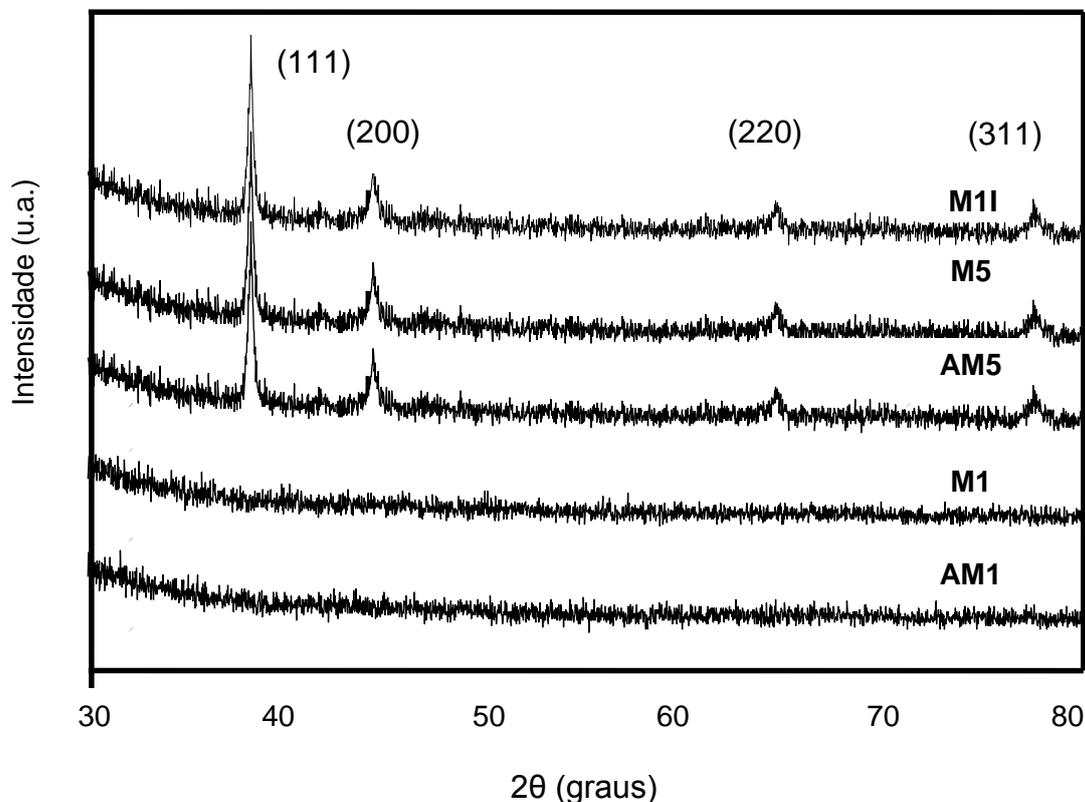


Figura 9. Difratoograma de raios X dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição ou por impregnação.

Os picos observados na Figura 8, com 2θ igual a 38,2; 44,8; 64,8 e 78,0 (Ficha JCPDS nº 04-0784) são característicos das linhas de difração do ouro (111), (200), (220) e (311) respectivamente. Na maioria das vezes, esses planos correspondem à difração do ouro metálico de estrutura cristalina com empacotamento cúbico de face centrada [58].

O tamanho dos cristalitos de ouro foi estimado utilizando a equação de Scherrer. Os cristais apresentaram domínios médios em torno de 23 nm, sendo

utilizado para o cálculo a reflexão referente ao plano (111). Não foram observadas diferenças no tamanho das partículas devido à presença do alumínio ou ao tipo de método utilizado na deposição do ouro.

4.3 Termogravimetria

Nas Figuras 10 e 11 são apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) dos precursores de MCM-41 e Al-MCM-41. Observa-se que a amostra isenta de alumínio foi aquela que apresentou perda de massa mais acentuada, o que pode ser atribuído à maior quantidade de água fisissorvida e/ou retida nos poros característicos dos materiais mesoporosos, como consequência da sua área superficial específica mais elevada. Com a incorporação do alumínio, o volume de poros da MCM-41 foi diminuído, o que pode ser atribuído ao aumento das paredes dos poros da MCM-41 reduzindo, dessa forma, a quantidade de moléculas de água fisissorvida.

A remoção dos compostos voláteis foi também acompanhada pelos termogramas de análise térmica diferencial, como ilustra a Figura 11. A curva de DTA do precursor de MCM-41 mostrou um pico endotérmico em 100 °C relacionado à saída de materiais voláteis adsorvidos na superfície do sólido, que foi confirmada pelos experimentos de termogravimetria (Figura 10) os quais apresentaram perda de massa nesta faixa de temperatura. Correspondendo a este mesmo evento, a curva de DTA, do precursor de Al-MCM-41 mostrou um pico endotérmico em torno de 150 °C.

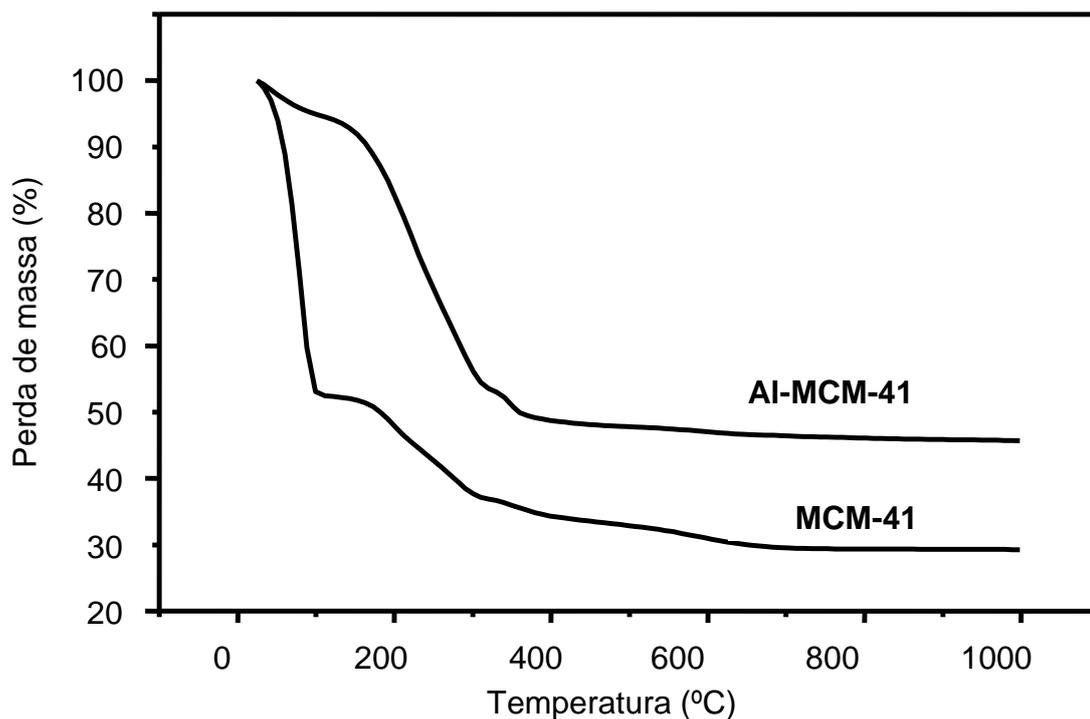


Figura 10. Curvas de termogravimetria dos precursores das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41.

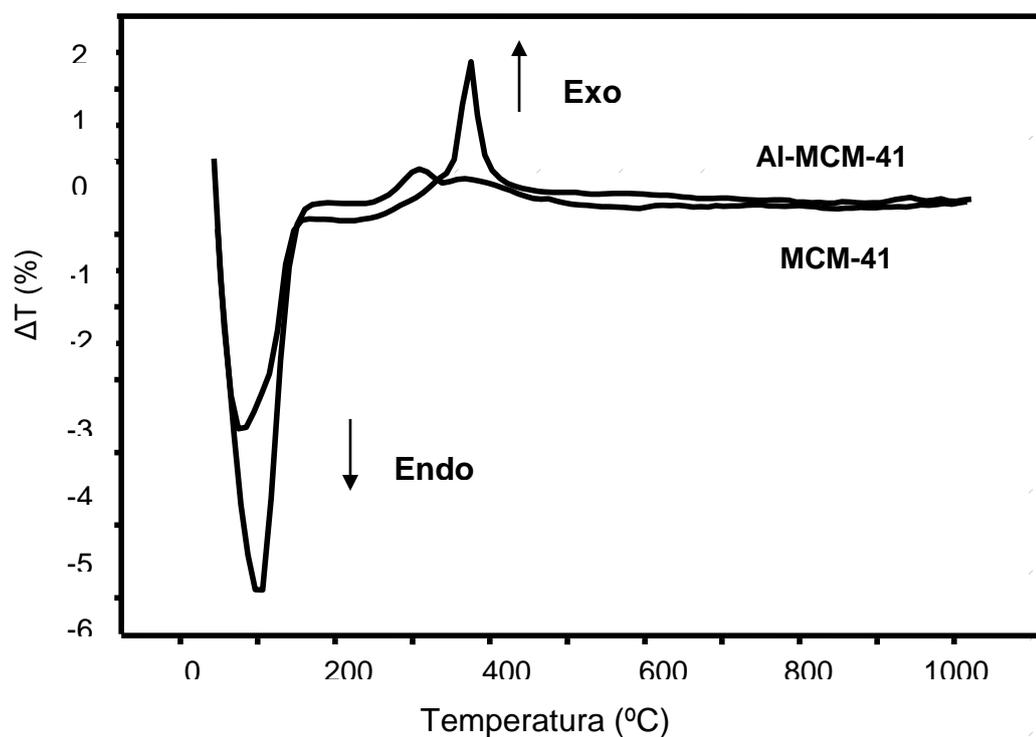


Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41.

Foram observados, ainda, com os precursores de MCM-41, eventos exotérmicos em temperaturas superiores a 300 °C , além de um ombro em 375 °C, correspondentes à decomposição do surfactante, além do pico em 340 °C referente à combustão do resíduo do direcionador. Estes eventos também foram observados na curva do precursor de Al-MCM-41, porém em temperaturas mais elevadas, como é observado na Figura 10.

A perda de massa total da amostra no intervalo de 25 a 1000 °C foi de 70% com o precursor de MCM-41 e de 55% com o precursor de Al-MCM-41 da massa total. A perda que corresponde à dessorção da água fisissorvida entre os aglomerados de partículas (abaixo de 150°C) foi em torno de 10% no precursor de Al-MCM-41 e de 50% no precursor de MCM-41. Isto pode ser atribuído ao alargamento das paredes da MCM-41 com a adição do alumínio dificultando dessa forma o acesso das moléculas de água nos canais da MCM-41. Alguns autores [73] propuseram que a perda de massa na região de 150 até aproximadamente 300 °C se deve à perda de cadeias alquila oriundas da decomposição das micelas e às perdas de moléculas de água ocluídas na interface. Acima de 300 °C ocorre a combustão do surfactante e de compostos orgânicos residuais e, em consequência, uma perda de massa pode ser observada acompanhada de um pico exotérmico em torno de 300 °C. Essa perda correspondente ao composto orgânico ocluído é em torno de 35% na Al-MCM-41 e de 13% na MCM-41. Acima desta temperatura, observa-se ainda uma perda pequena correspondente à condensação dos grupos silanóis, próxima a 10% em ambos os precursores. Pode-se observar que, acima de 450 °C, os processos que envolvem a queima do surfactante foram concluídos.

A curva termogravimétrica dos catalisadores de ouro em Al-MCM-41 e MCM-41 (Figura 12) mostrou que houve uma pequena perda de massa em torno de 10% nas amostras sintetizadas pelo método da deposição-precipitação. Na Amostra M1I houve um perda mais acentuada, em torno de 25%, devido à manutenção das propriedades estruturais da matriz como mostra a Figura 8. Esta perda mais elevada pode ser atribuída a maior quantidade de materiais volatéis adsorvidos na superfície do sólido.

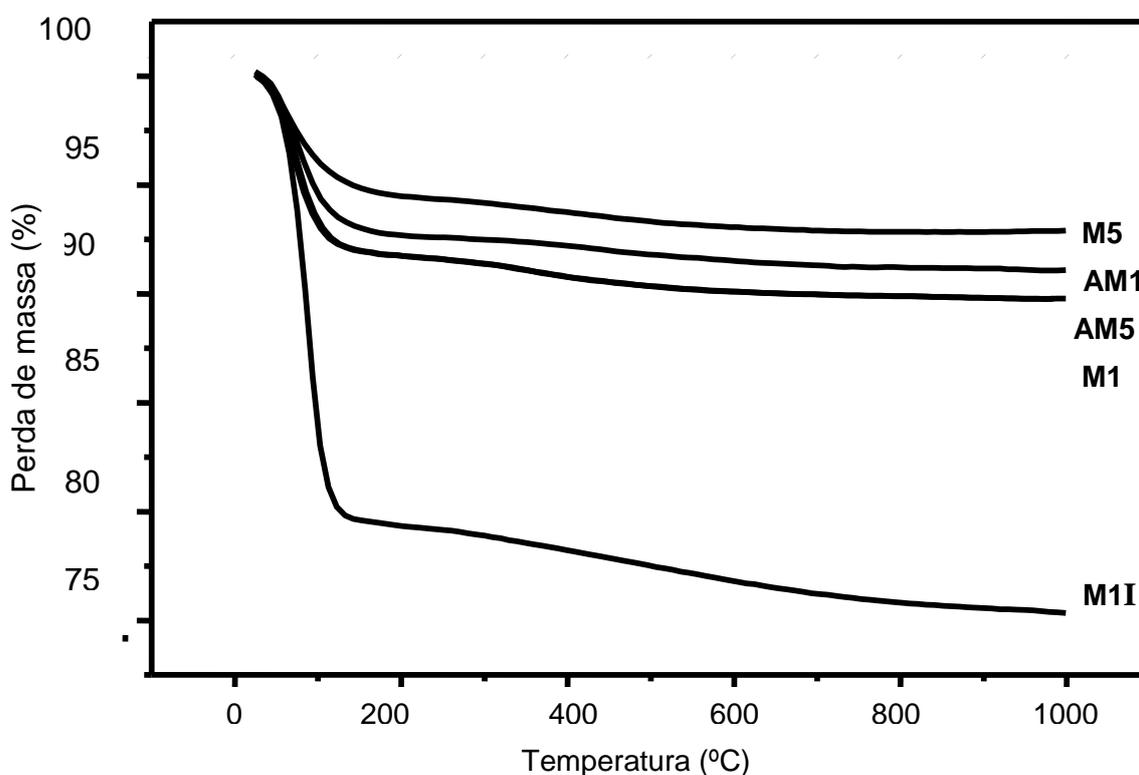


Figura 12. Curvas de termogravimetria dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição ou por impregnação.

4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier

A calcinação da MCM-41 e da Al-MCM-41 teve como objetivo a remoção dos agentes direcionadores de estrutura. Para confirmar a eficiência dessa remoção durante a calcinação, foi realizada a análise do sólido por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

Nas Figuras 13 e 14, correspondentes aos espectros das Amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 antes e após a calcinação, pode-se observar as bandas referentes tanto às deformações como aos estiramentos dos grupos funcionais da molécula orgânica direcionadora CTMA⁺ (2852 – 2920 cm⁻¹ estiramento entre C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do CTMA⁺; 1460 – 1465 cm⁻¹; deformação assimétrica da ligação CH₃ – R ; 1480 – 1490 cm⁻¹ deformação assimétrica da ligação CH₃ – N⁺ e 955 – 965 cm⁻¹ estiramento assimétrico da ligação CH₃ – N⁺), como também dos grupos funcionais inorgânicos, presentes na estrutura da Al-MCM-41 [52].

Foram observadas, ainda, bandas a 1240–1260 cm⁻¹, referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si–O em 950 – 700 cm⁻¹ devido às ligações T–O (T = Si, Al), que são comuns em silicatos e aluminossilicatos. Observa-se, também, bandas a 3440 – 3750 cm⁻¹ referentes aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa.

As bandas de absorção na região de 3440 e 1650 cm⁻¹ referem-se ao estiramento das ligações O-H e deformação H-O-H da água, respectivamente, presente nestes materiais , uma vez que os mesmos estão hidratados [64].

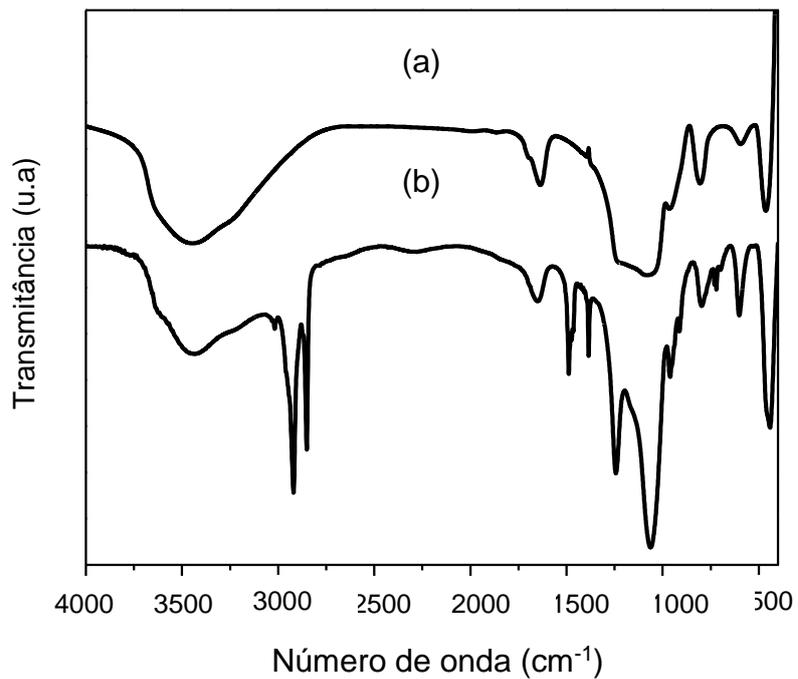


Figura 13. Espectro de FTIR das amostras de Al-MCM-41 calcinada (a) e Al-MCM-41 não calcinada (b).

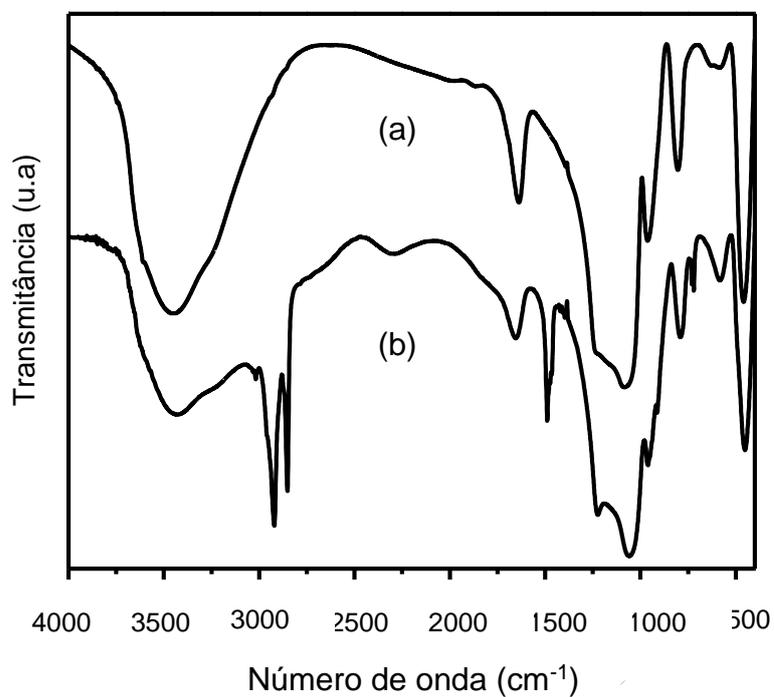


Figura 14. Espectro de FTIR das amostras de MCM-41 calcinada (a) e MCM-41 não calcinada (b) .

Atráves dos espectros de FTIR não é possível distinguir entre as vibrações internas relacionadas às espécies $[AlO_4]$ e $[SiO_4]$ devido à semelhança das massas atômicas de silício e alumínio. Isto pode ser verificado nos espectros das Figuras 13 e 14, em que o ombro em 1230 cm^{-1} , que corresponde à vibração de estiramento assimétrico intratetraedro, não apresenta variação de frequência de absorção devido à presença de alumínio; entretanto, o mesmo não ocorre com as frequências de vibração devidas às deformações Si-O e Al-O que ocorrem em 450 cm^{-1} e as frequências de vibração devido ao estiramento simétrico de tetraedro em 720 cm^{-1} [94].

A banda de estiramento assimétrico O-Si-O na região de 1060 cm^{-1} , devido à ligação entre tetraedros, foi deslocada para números de ondas mais altos. Este aumento indica um maior grau de polimerização do material. No caso do aluminossilicato, Al-MCM-41, esta banda desloca-se para menor número de onda, em concordância com o trabalho de Sohn e colaboradores [85].

Os espectros da MCM-41 apresentaram bandas na região entre 1250 e 450 cm^{-1} referentes as vibrações da rede, que têm como principais bandas os estiramentos das ligações Si-O-Si em 1050 cm^{-1} e Si-OH em 950 cm^{-1} [84]. Uma banda muito pouco intensa em 574 cm^{-1} é referente às estruturas ordenadas, em concordância com os difratogramas de raio X, pois quanto mais ordenada é a MCM-41 mais definida é esta banda [62].

Através das Figuras 13 e 14, também se observa que o processo de calcinação foi efetivo na remoção do agente direcionador orgânico, pelo desaparecimento dos grupos funcionais referentes ao íon CTMA⁺ de ambas as amostras.

4.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Através da adsorção de nitrogênio a 77K, foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção dos suportes e dos catalisadores contendo ouro. A área superficial específica foi obtida correlacionando-se os dados de volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0) através do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A partir dos valores de volume adsorvido em função da pressão relativa das isotermas de adsorção de nitrogênio, foi possível estimar o volume total de poros e obter a curva de distribuição dos diâmetros de poros pelo algoritmo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A Figura 15 mostra as isotermas de adsorção e dessorção das amostras de MCM-41 pura e Al-MCM-41. Foi observado que os materiais apresentam isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, sendo característica de materiais mesoporosos.

As isotermas exibiram três estágios de adsorção: em baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,3$), atribuída à formação de monocamada nas paredes dos poros dos mesoporos; em pressões relativas entre 0,3 e 0,5 associadas à condensação de nitrogênio em multicamadas e uma última região observada em pressões relativas mais elevadas que 0,5. Foi também observado, que com o aumento da pressão relativa, as isotermas apresentaram uma elevação íngreme, característica da condensação capilar nos mesoporos, apresentando uma malha de histerese [66]. Esta isoterma, Figura 15 (a), é classificada como sendo do tipo H1, que é característica de materiais com sistema de poros cilíndricos de tamanho uniformes e abertos nas extremidades, ou formados a partir de agregados ou aglomerados, de partículas.

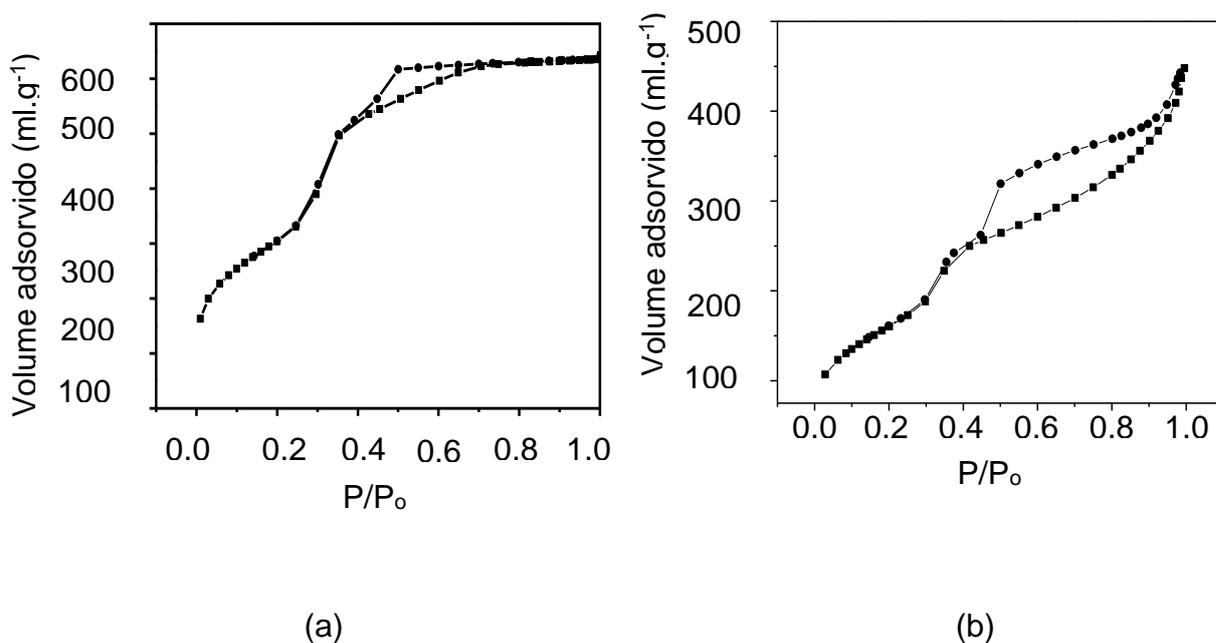


Figura 15. Isotermas de adsorção(-●-) e dessorção(-■-) de nitrogênio das amostras MCM-41 calcinada(a) e Al-MCM-41 calcinada (b).

Porém, na isoterma referente à Amostra Al-MCM-41 (Figura 15 (b)), observa-se uma malha de histerese característica de materiais com poros não uniformes.

A incorporação de alumínio, na estrutura da MCM-41, durante a síntese provocou a redução na área superficial específica e no volume de poros total como mostra a Tabela 4. Porém, o perfil das isothermas de adsorção e dessorção do aluminossilicato é semelhante ao da MCM-41 como mostrado na Figura 15 (a), porém nota-se uma diminuição na adsorção em baixa pressão relativa (P/P_0 entre 0,2 e 0,3), característica da MCM-41, indicando um menor número de poros largos.

Tabela 4. Características texturais dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I).

Amostra	Sg (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de Poros (nm)
MCM-41	1207	1,07	2,6
Al-MCM-41	588	0,74	4,4
M1I	1039	0,80	3,0
AM1	39	0,21	25,3
AM5	63	0,36	25,3
M1	19	0,04	18,6
M5	14	0,03	19,9

O aumento da espessura das paredes dos poros pode ser uma evidência da substituição isomórfica dos átomos de silício por átomos de alumínio [90]. Contudo, o decréscimo da área superficial específica e do volume de poros observados na Tabela 4, assim como com as observações de difração de raios X a baixo ângulo (Figura 7), que apresentaram aumento na intensidade e no alargamento do pico principal do aluminossilicato decorrente da incorporação dos átomos de alumínio, indicam que a estrutura da Al-MCM-41 é menos uniforme que o material mesoporoso isento de alumínio. Isto sugere uma destruição parcial do arranjo de poros e possivelmente a existência de alguns domínios amorfos na estrutura da Al-MCM-41.

De forma geral, os valores de área superficial específica das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 foram elevadas, entre 1207 m²g⁻¹ (material mesoporoso puro) e 588 m²g⁻¹ (aluminossilicato); o volume de poros em torno de 1,07 cm³g⁻¹ (MCM-41) e 0,74 cm³g⁻¹ (Al-MCM-41) o que foi também observado por outros autores [51].

Por outro lado, observou-se que adição de ouro pelo método de deposição-precipitação causou um acentuado decréscimo da área superficial específica, o que pode ser atribuído à destruição da estrutura porosa, como mostram os difratogramas de raios X (Figura 8). A redução da área superficial específica foi acompanhada de uma diminuição de volume poros, em concordância com a perda de ordenamento da estrutura. Neste caso, as isotermas apresentaram um perfil típico de sólidos macroporosos (Tipo III), porém contendo mesoporos, evidenciados pela malha de histerese, como mostra a Figura 16. A amostra obtida por impregnação, contudo, mostrou, área superficial específica próxima àquela da MCM-41, como resultado da manutenção da sua estrutura durante a introdução do ouro.

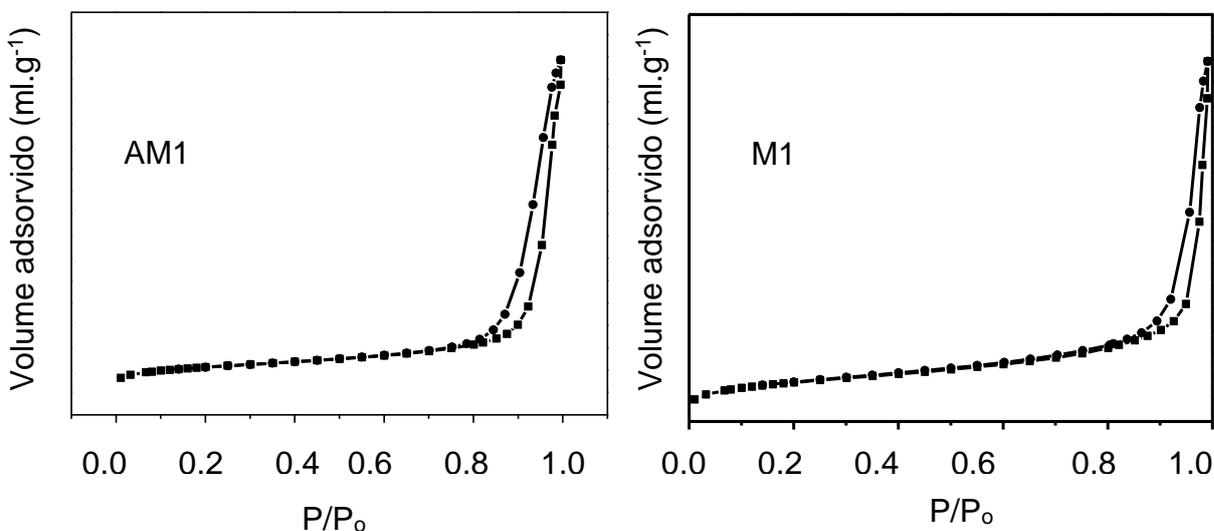


Figura 16. Isotermas de adsorção(-●-) e dessorção(-■-) de nitrogênio dos catalisadores de ouro (1%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição. Amostras AM1 e M1.

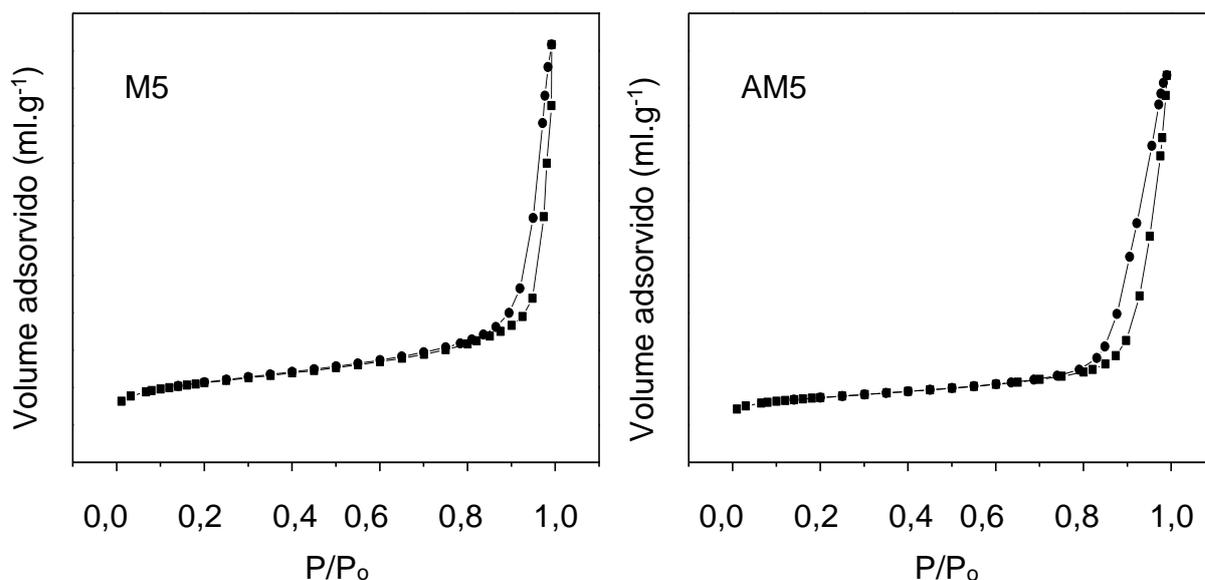


Figura 17. Isotermas de adsorção(-●-) e dessorção(-■-) de nitrogênio dos catalisadores de ouro (5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por precipitação-deposição. Amostras M5 e AM5.

A partir da Figura 18 (a), foi possível observar que a distribuição de diâmetros de poros do material mesoporoso puro se restringe em uma faixa de 2,1 a 3,7 nm com diâmetro médio de 2,6 nm. Este resultado está em concordância com estudos realizados por Souza e colaboradores [52].

A adição de ouro no suporte de MCM41 contendo alumínio, provocou o alargamento da curva de distribuição do tamanho de poros e o seu deslocamento para regiões de poros maiores, como mostra a Figura 18 (b). Isto pode ser consequência do colapso e perda do ordenamento da estrutura da Al-MCM-41. A isoterma mostra a existência de material com presença de poros com tamanho variados desde microporos até macroporos em uma faixa de 10 a 60 nm.

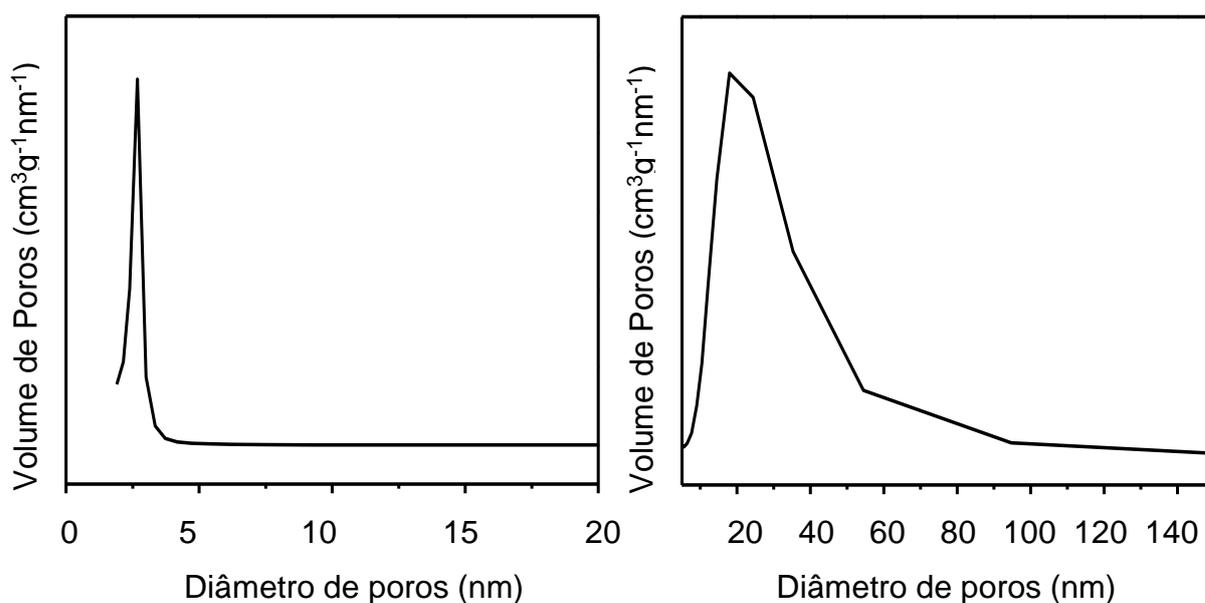


Figura 18. Distribuição de diâmetro de poros da Amostra MCM-41(a) e AM5 (b) calcinadas.

No caso da amostra obtida por impregnação do ouro (M1I) foi observado, tanto por difração de raios X (Figura 8), como pelas propriedades texturais apresentadas na Tabela 4, que a estrutura básica da MCM-41 não foi colapsada. A sua isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 18), mostra um perfil do tipo IV típica de materiais mesoporosos mantendo se muito semelhante à da MCM-41 (Figura 15). Estes resultados indicam que o método de deposição-precipitação do metal provocou alterações significativas na estrutura do material mesoporoso, enquanto por de impregnação a estrutura da MCM-41 foi preservada.

4.6 Redução Termoprogramada

A identificação das espécies de ouro presentes nos materiais zeolíticos, através de redução termoprogramada, foi publicada por Tuzovskaya e colaboradores

[75] que atribuíram diferentes processos de redução em distintas faixas de temperatura. Segundo esses autores, o ouro catiônico apresenta diferentes temperaturas de redução, associados à localização e à estabilização em sítios básicos.

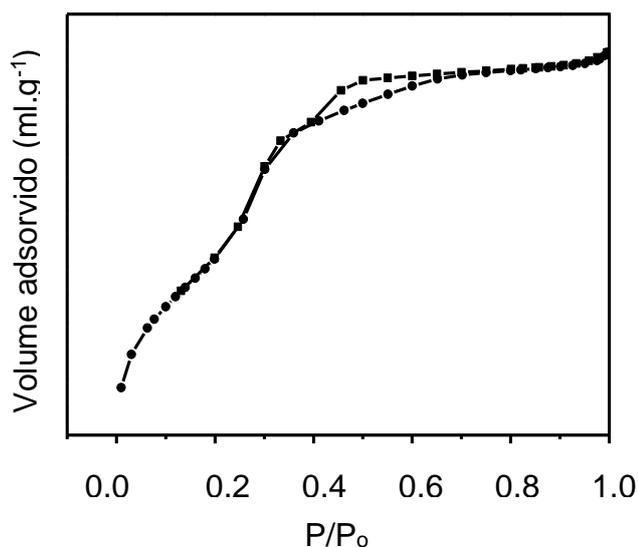


Figura 19. Isoterma de adsorção (-■-) e dessorção (-●-) de nitrogênio da amostra M1I.

A Figura 20 mostra os termogramas de redução termoprogramada das amostras de MCM-41 com 1 e 5 % de ouro obtidas pelo método de deposição-precipitação (M1 e M5). As curvas dos dois sólidos apresentam um pico largo, centrado em 435 °C e um pico menos intenso em 560 °C, indicando a redução de diferentes espécies de ouro em cada amostra, independente da concentração de ouro. Estes resultados estão em concordância com trabalhos anteriores [64], sendo estes eventos são atribuídos à redução das espécies de ouro Au^{+3} a Au^{+1} , em temperaturas mais baixas e a espécies metálicas em valores mais elevados. Um

trabalho recente [82] relatou a existência de picos em baixas temperaturas, em torno de 60°C, atribuídos à redução de oxigênio adsorvido na superfície do ouro no estado metálico. Embora no presente trabalho, estes picos não foram identificados, a presença da espécie metálica de ouro nas amostras foi confirmada por difração de raios X. De acordo com a literatura as diferentes temperaturas de redução de ouro em materiais zeolíticos também podem ser associadas à localização das diferentes espécies de ouro catiônico em seus canais ou na superfície externa.

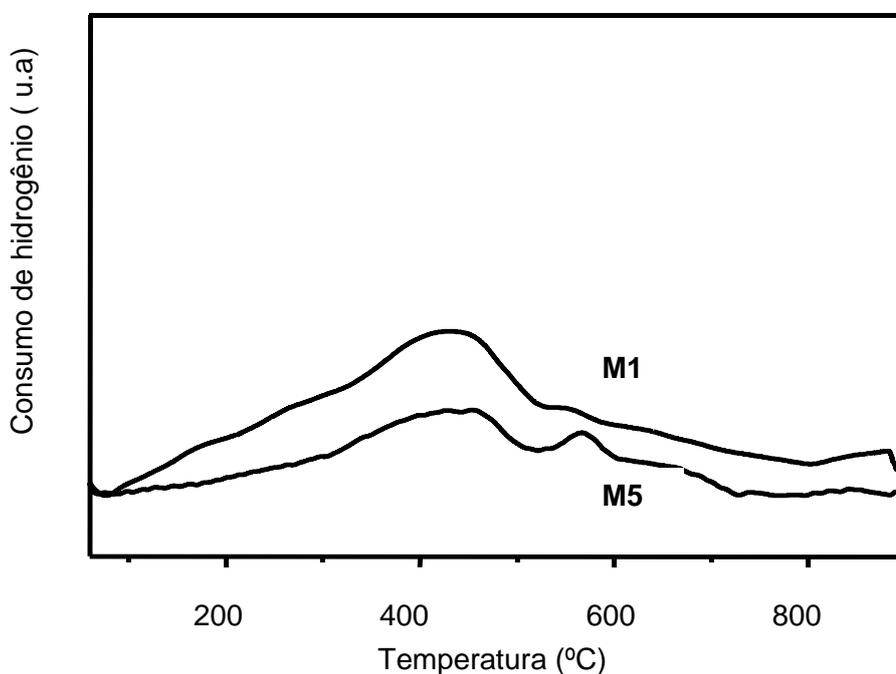


Figura 20. Perfil de redução com programação de temperatura das Amostras de MCM-41 com 1% (M1) e 5 % de ouro e (M5).

A Figura 21 mostra os termogramas de redução das amostras de MCM-41 pura (M5) e contendo alumínio (AM5) ambas as amostras contendo 5% de ouro. Neste caso, observa-se um deslocamento da curva referente a Amostra AM5 para temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído à presença de espécies de ouro

em baixo estado de oxidação com baixa interação com o suporte, favorecendo dessa forma a redução das espécies a ouro metálico.

A adição de alumínio na amostra não altera o perfil de redução, como mostra a Figura 21.

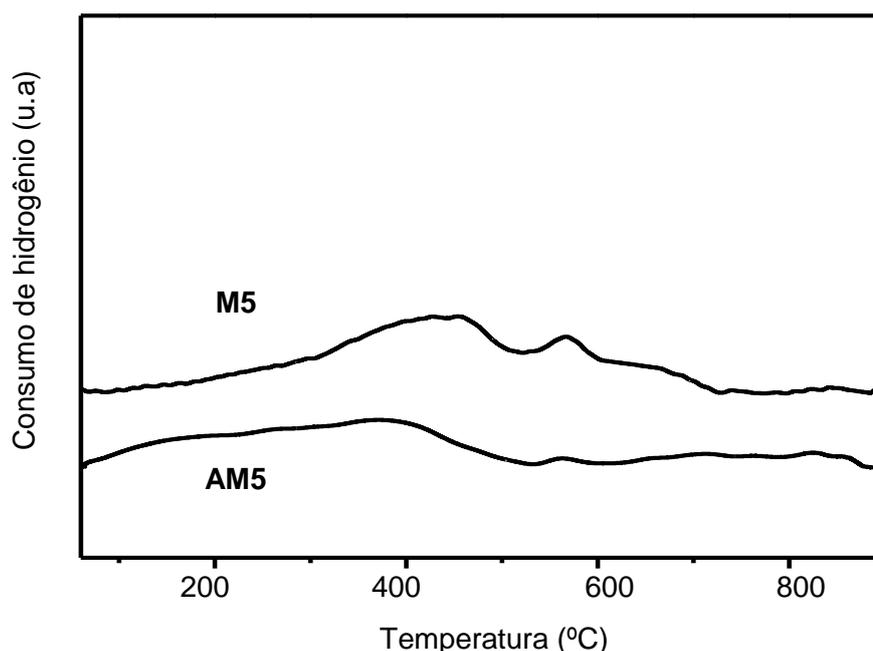


Figura 21. Perfil de redução com programação de temperatura das amostras de MCM-41 com 5% de ouro (M5) e Al-MCM-41 com 5% de ouro (AM5).

4.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Quimissorção de CO

Esta técnica foi utilizada com o propósito de identificar as possíveis espécies de ouro presentes nos materiais sintetizadas. As amostras foram oxidadas previamente, a fim de reproduzir o estado da amostra nas condições do teste

catalítico. A técnica de quimissorção de monóxido de carbono fornece informações acerca do estado de oxidação e do balanço de cargas, sendo largamente empregada no estudo dos sítios ativos em nanocatalisadores de ouro [58].

Os espectros na região do infravermelho (Figura 22) apresentara uma banda que podem ser atribuída ao dióxido de carbono fisissorvido (2340 cm^{-1}), à quimissorção de monóxido de carbono em ouro catiônico, Au^{+1} (2178 cm^{-1}) e ao monóxido de carbono adsorvido em ouro metálico (2124 cm^{-1}). A banda em 2178 cm^{-1} pode ser interpretada em termos de fisissorção de monóxido de carbono na espécie Au^{+1} em sítios ácidos Al^{+3} e H^{+} nas matrizes zeolíticas [68]. Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores, referentes ao ouro em materiais mesoporosos [69,70].

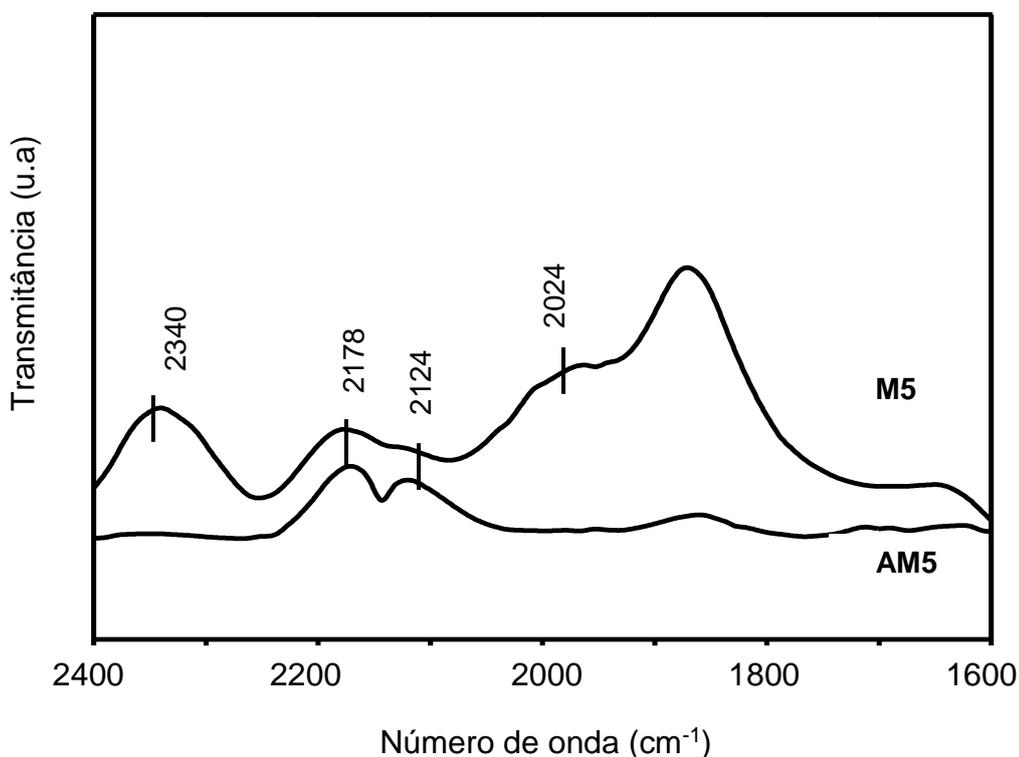


Figura 22. Espectro de FTIR com quimissorção de CO para as amostras de MCM-41 com 5% de ouro (M5) e Al-MCM-41 com 5% de ouro (AM5) após oxidação.

Em concordância com dados da literatura [67-70] a banda observada em 2124 cm^{-1} foi atribuída à adsorção de monóxido de carbono na espécie de ouro metálico.

Para efeito de comparação, neste trabalho, foi realizado também o estudo da amostra M5 após redução. A Figura 23 mostra que somente duas bandas características foram detectadas. A banda verificada em 2113 cm^{-1} pode ser atribuída ao monóxido de carbono adsorvido em ouro metálico, estando este resultado de acordo com informações da literatura [83]. A outra banda observada em 2055 cm^{-1} é possivelmente atribuída à formação do complexo Au-CO-Au.

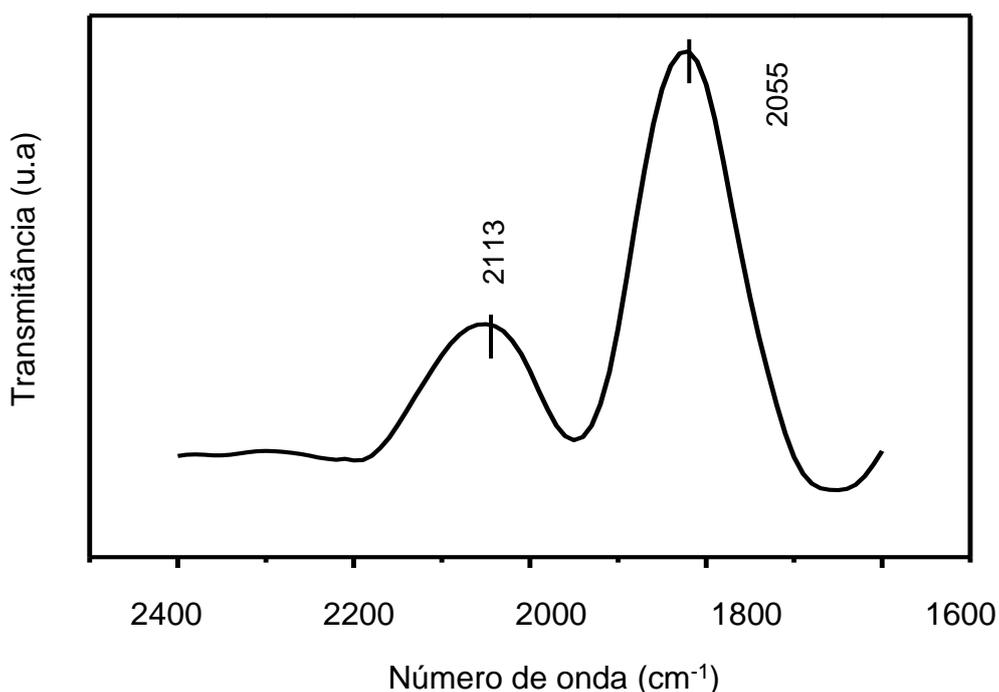
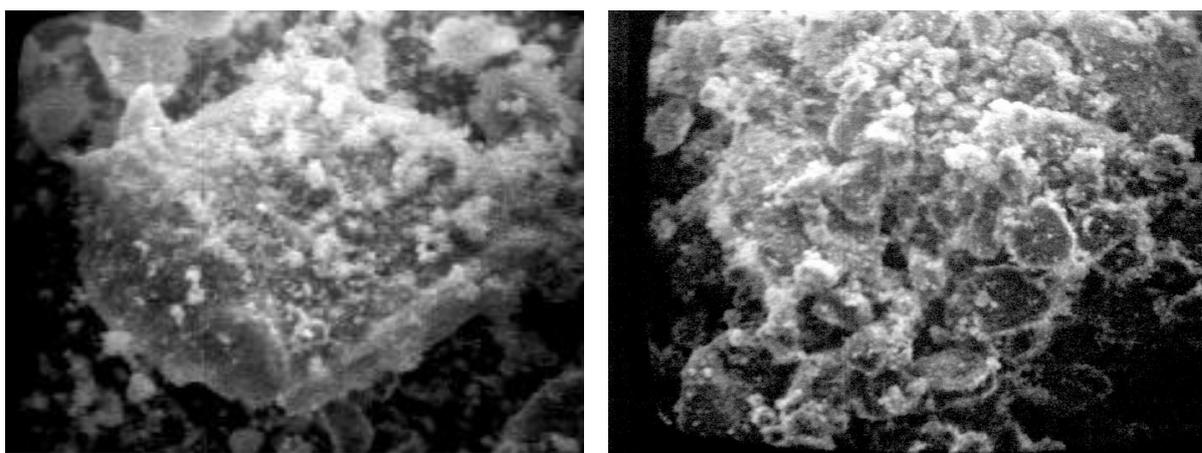


Figura 23. Espectro de FTIR com quimissorção de CO para a Amostra reduzida de 5% de ouro em MCM-41.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras calcinadas, são apresentadas na Figura 24.

A Figura 24 mostra a micrografia da amostra MCM-41 (a) e da Al-MCM-41 (b) calcinadas, obtidas com ampliação de 200 vezes em escala de 100 μ m. Como se pode observar, ela consiste de partículas em forma de cilindro e com geometria próxima à de um prisma hexagonal. Esse formato tem sido observado com os materiais com estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41 [77].



(a)

(b)

Figura 24. Micrografia da amostra MCM-41(a) e Al-MCM-41 (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A imagem apresentada na Figura 24 corresponde à Amostra Al-MCM-41 que foi sintetizada com uma relação Si/Al igual a 27 no gel da semente. Como se observa nessa figura, as partículas apresentam formato muito semelhante àquele da amostra de MCM-41 (Figura 23), embora ela apresente o alumínio incorporado na

matriz. Esse resultado permite concluir que a presença do alumínio não interferiu na morfologia do sólido obtido. Tais resultados podem ser confirmados tanto pelos difratogramas a baixo ângulo (Figuras 5 e 7) os quais mostraram a formação da fase hexagonal em ambos os sólidos, assim como pelas isotermas de adsorção de nitrogênio (Figura 15) que apresentaram padrões característicos da MCM-41 e Al-MCM-41.

4.9 Avaliação da Atividade Catalítica

Muitos trabalhos relatam que fatores como a relação vapor d'água/gás de processo, natureza química do metal no catalisador e a vazão da mistura reacional, entre outros, alteram significativamente os valores de conversão do monóxido a dióxido de carbono. Neste trabalho, foram realizados diversos ensaios catalíticos preliminares, a fim de otimizar as condições de conversão de monóxido a dióxido de carbono em presença de vapor d'água. Verificou-se a influência da relação vapor d'água/gás de processo e a presença das diferentes espécies de ouro em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41.

A Figura 25 mostra os resultados de conversão de monóxido de carbono quando utilizado uma razão vapor d'água/gás de processo igual 0,2. Observa-se que, as amostras contendo ouro na concentração de 5%, tanto em MCM-41 pura (M5) quanto em Al-MCM-41 (AM5) mostraram conversões em torno de 2,3%, no intervalo 210 a 270 °C. A amostra de ouro depositado via impregnação (M11) também apresentou um perfil similar, mas atingiu o valor máximo em 250 °C, sendo desativada em temperaturas superiores. Este efeito pode ser atribuído à sinterização

das partículas de ouro. A dispersão metálica é um fator crucial na atividade catalítica das partículas de ouro como descrito por Corma e colaboradores [48].

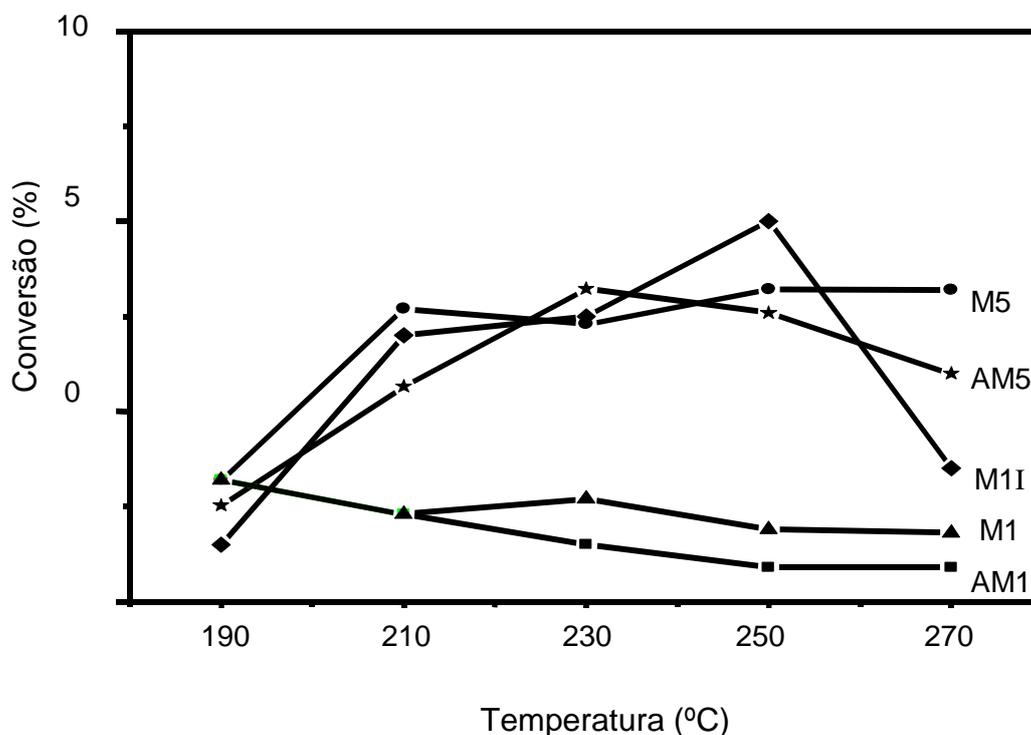


Figura 25. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,2.

A 190 °C, as amostras levaram a conversões negativas de monóxido de carbono, indicando que os catalisadores são ativos na reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Nota-se que as Amostras M1 e AM5 apresentaram este comportamento em toda a faixa de temperatura estudada.

A Figura 26 mostra os resultados da conversão do monóxido de carbono em função da temperatura, obtidos com uma razão vapor/mistura de 0,4, sobre os catalisadores obtidos. Este ensaio foi conduzido com o intuito de verificar a influência do ambiente mais oxidante na atividade das espécies de ouro.

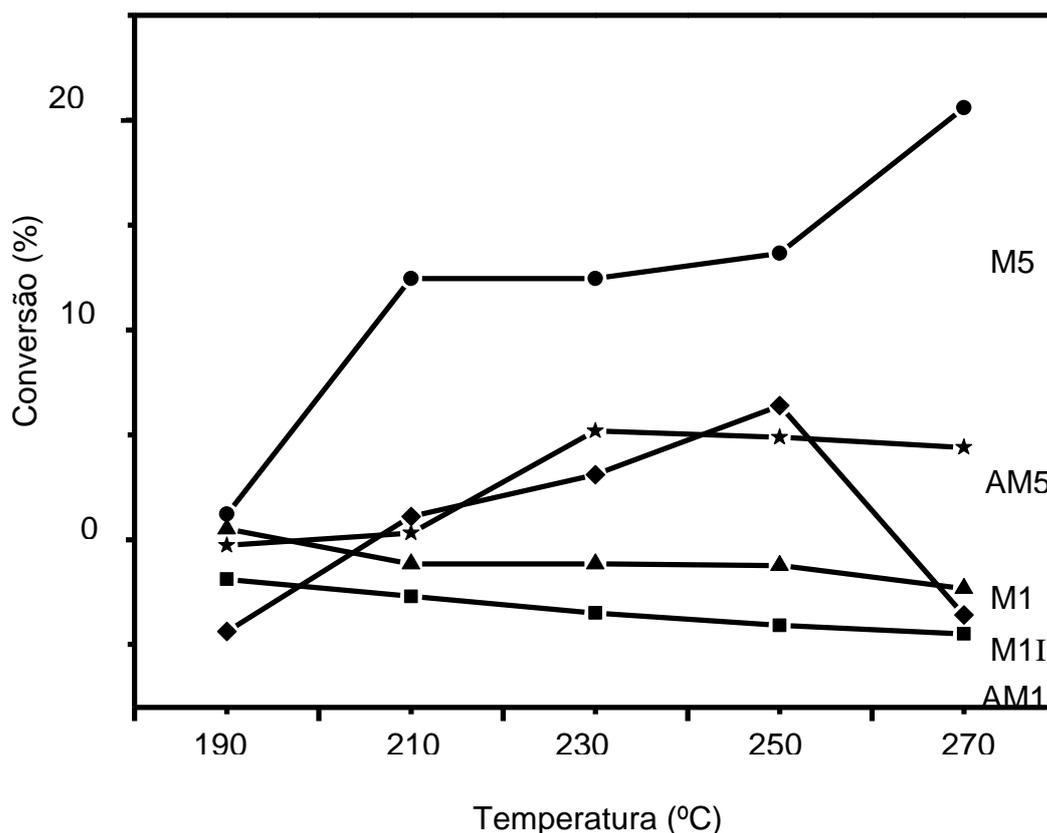


Figura 26. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (1 e 5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) obtidos por deposição-precipitação ou por impregnação (I). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,4.

Pode-se observar que, no teste usando a razão vapor d'água/gás de processo de 0,4 (Figura 26), as amostras contendo 5% de ouro conduziram a conversões mais altas. A Amostra AM5 conduziu ao valor máximo de conversão a 230 °C, que foi

mantido até 270 °C. Por outro lado, a Amostra M5 levou a valores crescentes de conversão com o aumento da temperatura, atingindo uma conversão de 20% a 270 °C.

Os sólidos com teores mais baixos de ouro (1%) apresentaram um desempenho inferior. A amostra obtida por impregnação do metal (M1I) conduziu ao valor máximo de 5% a 250 °C, sofrendo rápida desativação em temperaturas superiores. As demais amostras (M1 e AM1) mostraram atividades na reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono em toda a faixa de temperatura estudada.

O efeito do conteúdo de vapor d'água sobre o desempenho dos catalisadores pode ser associado ao mecanismo redox. É conhecido [71] que é necessário um equilíbrio entre as espécies de ouro metálico e ouro catiônico, para que a reação seja catalisada; a presença de uma concentração mais elevada de vapor d'água pode conduzir à formação um maior número de espécies de ouro catiônico, favorecendo a reação.

A conversão mais elevada do monóxido a dióxido de carbono obtido com a Amostra M5 oxidada previamente conduziu a um estudo mais detalhado sobre a influência da natureza das espécies de ouro na conversão do monóxido de carbono com vapor d'água. Foram então realizados testes catalíticos com amostras previamente oxidadas e reduzidas, mantendo a razão vapor/mistura igual a 0,4 como mostra a Figura 27.

Inicialmente foram avaliadas as amostras com concentrações de ouro igual a 5% em MCM-41 e Al-MCM-41 com as amostras oxidadas previamente. A Figura 27 mostra que a Amostra M5, que foi submetida à oxidação, apresentou taxa de

conversão mais elevada quando comparada com aquela que não sofreu tratamento prévio. Por outro lado, a Amostra AM5 oxidada apresentou redução na conversão do monóxido de carbono, o que pode ser atribuído à formação de complexo altamente estável de ouro com composto carbonílico.

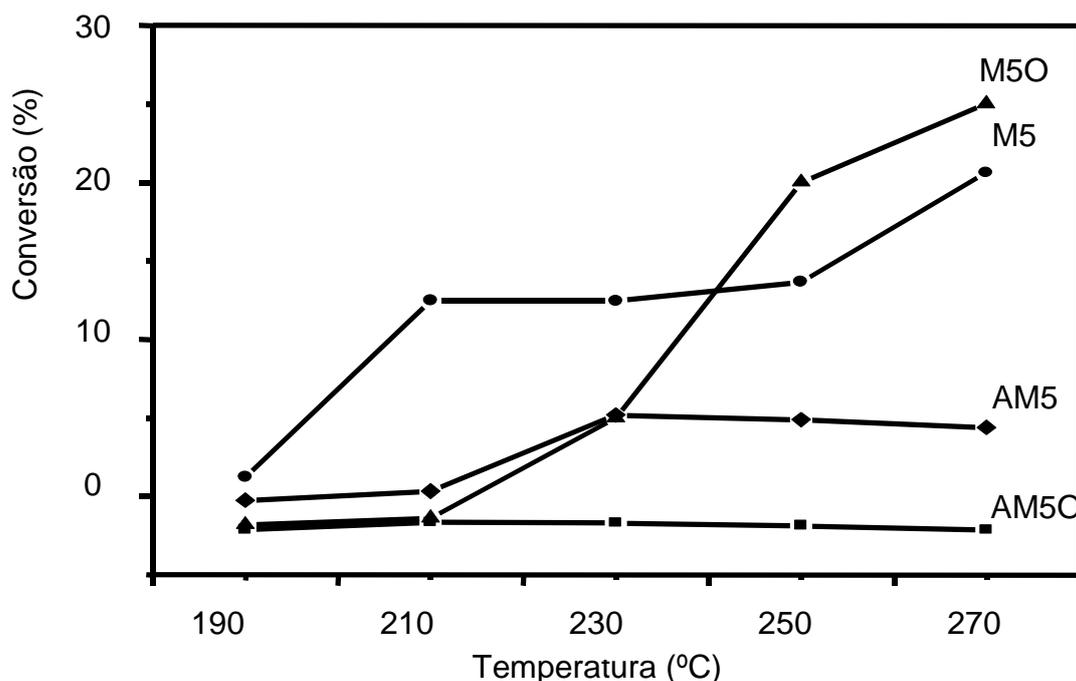


Figura 27. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) previamente oxidadas (O). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,4.

Na Figura 28 são apresentadas as conversões obtidas pelos catalisadores reduzidos. Os resultados foram comparados com as taxas de conversões das amostras oxidadas. Observa-se que, como esperado, as amostras reduzidas não apresentaram conversão. Estes resultados confirmam a necessidade de manter o equilíbrio entre as espécies ativas de ouro estuda por Simakov e colaboradores [78],

que propuseram que a dependência da atividade das partículas de ouro está intimamente ligada à dispersão metálica na matriz, ao tamanho das partículas e ao equilíbrio da natureza dos sítios ativos de Au^{+1} e/ou Au^{+3} . Contudo, ainda existem controvérsias sobre qual das espécies de ouro iônico é mais ativa [77]. A atividade das partículas de ouro na conversão de monóxido a dióxido de carbono, como sugerido por Venkov e colaboradores depende [67], da estabilidade dos intermediários formados a partir do monóxido de carbono e as diferentes espécies de ouro iônico.

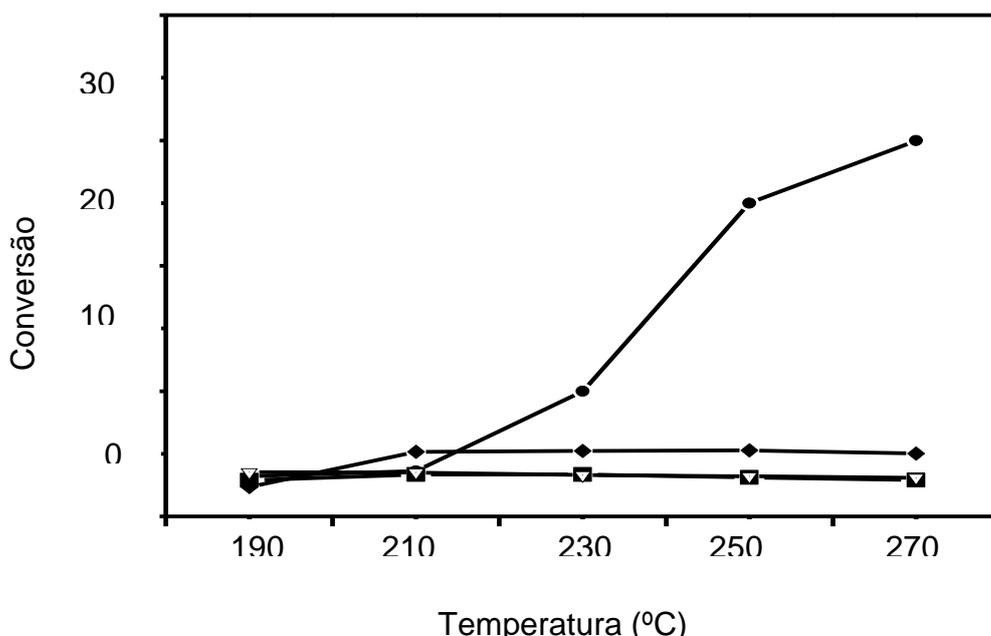


Figura 28. Conversão de monóxido a dióxido de carbono em função da temperatura dos catalisadores de ouro (5%) suportado em MCM-41 (M) contendo ou não alumínio (A) previamente oxidadas (O) ou reduzidas (R). com razão vapor d'água/ gás de processo igual a 0,4. (M5O -●- ; M5R -◆- ; AM5O -△- ; AM5R -■-)

5. Discussão dos Resultados

Neste trabalho, foram preparados catalisadores de ouro (1 e 5%) suportados em MCM-41 e em Al-MCM-41 pelos métodos de deposição-precipitação e impregnação. Foram obtidos sólidos com estrutura da MCM-41 e Al-MCM-41, com arranjo correspondente à fase hexagonal e canais e poros bem definidos. A incorporação de alumínio não alterou significativamente a estrutura da MCM-41, mas provocou um maior ordenamento dos canais e maior estabilidade das paredes dos mesoporos.

A adição de ouro a esses materiais, pelo método de deposição-precipitação, provocou um desordenamento da estrutura da MCM-41 e da Al-MCM-41; por outro lado, quando se utilizou o método da impregnação, a estrutura foi preservada. O desordenamento da estrutura acarretou em uma redução acentuada na área superficial específica das amostras, que não foi alterada de modo significativo, no caso do sólido obtido por impregnação. Este resultado pode ser atribuído à baixa estabilidade da MCM-41 em meio aquoso como descrito na literatura.

Quando utilizado método de deposição-precipitação ocorre perda acentuada de ouro, devido principalmente ao processo de lavagem que conduz a complexos instáveis de ouro.

Observou-se a presença de diversas espécies de ouro, na superfície dos catalisadores, tais como ouro metálico e cátions do tipo Au^{+1} e Au^{+3} . Estas observações estão em concordância com outros trabalhos da literatura que mostraram que a coexistência dessas espécies de ouro é necessária para promover a conversão de monóxido a dióxido de carbono. A incorporação do alumínio nas

amostras da MCM-41 favoreceu a redução das espécies de ouro, o que pode ser atribuído à capacidade do alumínio em aumentar as propriedades redox dos catalisadores de MCM-41.

Os catalisadores obtidos apresentaram diferentes desempenhos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, em diferentes condições reacionais. Quando avaliadas sob baixos conteúdos de vapor d'água (razão vapor d'água/gás de processo igual a 0,2), os catalisadores conduziram a conversões mais baixas, quando comparadas às condições de vapor d'água/gás de processo igual a 0,4. Isto pode ser atribuído ao ambiente mais oxidante, que favorece o equilíbrio das espécies catiônicas de ouro. Quando os catalisadores foram previamente oxidados, eles apresentaram atividade mais elevada, em relação àqueles que sofreram redução prévia. Isto foi atribuído à inexistência das espécies catiônicas de ouro, no segundo caso. Com a oxidação prévia a amostra contendo 5% de ouro, e obtida por deposição-precipitação, apresentou atividade catalítica mais elevada a 270 °C. Este resultado não foi apresentado pela amostra correspondente contendo alumínio provavelmente devido à estabilidade elevada do complexo intermediário ouro-carbonila formado durante a reação. Bond e colaboradores [79] sugeriram que o catalisador ativo na reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono deve possuir tanto ouro metálico como ouro iônico, sendo que a razão Au^0/Au^{+x} pode sofrer alterações durante o processo reacional. Não é desejável que as espécies sejam totalmente reduzidas, pois pode promover sinterização e o catalisador ser desativado. Entretanto, é a espécie iônica que promove a quimissorção do monóxido de carbono. Dessa forma, a atividade das partículas de ouro depende tanto do equilíbrio das diferentes espécies de sítios ativos de ouro como da razão vapor

d'água/gás de processo usada, estabelecendo um processo de redução e oxidação do ouro durante a reação.

O catalisador mais promissor, obtido neste trabalho, foi aquele contendo 5% de ouro suportado em MCM-41, obtido pelo método de deposição-precipitação. Este sólido leva a conversões de cerca de 20%, que aumenta para 25% em 270 °C quando o catalisador sofre uma oxidação prévia.

6. Conclusões

6.1. Do ponto de vista estrutural, o emprego do método de deposição-precipitação é inadequado para preparar partículas de ouro suportadas em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 ou Al-MCM-41, com concentrações de 1 e 5%. Neste caso, a estrutura de poros sofre desordenamento e são obtidos materiais de área superficial específica, contendo macroporos e mesoporos.

6.2. O uso do método de impregnação é adequado para a preparação de catalisadores contendo 1% de ouro suportado em sólidos mesoporosos do tipo MCM-41. Através desse procedimento, são obtidos sólidos com elevada área superficial específica e com estrutura de mesoporos.

6.3. Catalisadores com baixos teores de ouro (1%) suportado em MCM-41 ou Al-MCM-41 apresentaram atividade catalítica na reação reversa de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, independente do conteúdo de vapor no meio reacional e do método empregado para incorporar o metal no catalisador.

6.4. Catalisadores com elevados teores de ouro (5%), suportados em MCM-41, preparados pelo método de deposição-precipitação, são ativos na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. A presença do alumínio prejudica o desempenho do catalisador, enquanto o aumento da quantidade de vapor d'água aumenta sua atividade. A atividade dos catalisadores é atribuída à presença de espécies metálicas e catiônicas (Au^{+1} e Au^{+3}) do ouro.

6.5. O catalisador com 5% de ouro suportado em MCM-41, preparado por deposição-precipitação, é promissor para a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. A oxidação prévia aumenta ainda mais a atividade desse catalisador que pode operar sob baixos ou altos conteúdos de vapor, na faixa de 190 a 270 °C.

7. Perspectivas

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode se sugerir os seguintes trabalhos futuros.

7.1 Avaliação das melhores condições de síntese de nanopartículas de ouro em materiais mesoporoso de tipo MCM-41 e Al-MCM-41 por impregnação com o objetivo de obter partículas de ouro mais ativas na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

7.2 Investigar as condições ótimas de razão vapor d'água/gás de processo dos catalisadores de ouro em materiais mesoporosos com tratamento de oxidação prévio.

7.3 Realizar estudos mais detalhados sobre as espécies ativas de ouro na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, tais como tamanho de partículas, natureza das espécies, condições de oxidação e redução.

Referências Bibliográficas

- [1] E. R. Gonzalez, *Química Nova* 23(2) (2000) 262-266.
- [2] E. A. Ticianelli; E. R. Gonzalez *Química. Nova* (1989),12, 268-272.
- [3] P. Panagiotopoulou.; D. I. Kondarides, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 327–336.
- [4] W. Ruettinger.; O. Ilinich,; R.J. Farrauto, *Journal of Power Sources*, 118 (2003) 61-65.
- [5] G. Zhou, Y. Jiang, H. Xie, F. Qiu, *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 141-145.
- [6] Q. Fu, H. Saltsburg, M.Flytzani-Stephanopoulos, *Science* 301 (2003) 935-948.
- [7] G. J. Hutchins, M. Haruta, *Appl. Catal. General* 291 (2005) 1.
- [8] C. Rossignol, S. Arrii, F. Morfin, L. Piccolo,V. Caps, J. Rousset, *Journal of Catalysis* 230(2005) 476-483.
- [9] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, *Journal of Catalysis* 22 (2004) 32-40.
- [10] G. Néri, A. M, Visco, S. Galvano, A. Donato, M. Panzalorto, *Termochimica Acta* 329 (1999) 39-46.
- [11] Y.S. Chi, H -P. Lin, C.-Y. Mou, *Applied Catalysis A: General* 284 (2005) 199-206.
- [12] www.publish.csiro.au/journals
- [13] H. Wendt, M. Linardi; E. M. Aricó; *Quim. Nova* 25-3 (2002), 470- 476.
- [14] H. Wendt,; M. Götz; i; M. Linard; *Quim. Nova* 23, 4 (2000), 538-546.
- [15] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 58. (2005) 175-183.
- [16] D.B. Akolekar, S.K. Bhargava, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1998) 755-769.

- [17] L.J. Pettersson, R. Westerholm, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 243–264.
- [18] S.Kawatu, *Journal Power Sources* 71 (1998) 150-163.
- [19] F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 59-66.
- [20] Y Choi, H. G. Stenger. *Journal of Power Sources*, 129, (2004) 246– 254,
- [21] J. Larminie,; A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2. ed., Wiley, (2003) 255.
- [22] Q. Fu, S. K udriavtseva,H. Saltsburg, M.Flytzani-Stephanopoulos, *Chemical Engineering Journal* 93 (2003) 41-53.
- [23] Z. Qu, M. Cheng, C. Shi, X. Bao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 239 (2005) 22-31.
- [24] E. Newsome, S. David, *Catalysis Ver. Sci. Eng.*(1980) 21, 275-283.
- [25] L. Mond, C. Langer, *Britis Patent* 12 (1988), 608
- [26] G. C. Araujo; A. O. Souza.;, M. C. Rangel. *Nova*, 25, 2, (2002) 181-185.
- [27] L. Lloyd, D.E. Riddler, M.V. Twigg, *Catalysis Handbook*, (1989) 283-338
- [28] M.S. Spencer, *Catal. Lett* 32, (1995), 9-18.
- [29] C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. M. Ward, *Catal. Today*, 23 (1995), 43-58.
- [30] C. W. Corti, R. J. Holliday , D. T. Thompson, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 253–261.
- [31] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 135-142.
- [32] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, *Journal Of Catalysis* 225 (2004) 259-266.
- [33] M. Watanabe, H.Uchida, K. Ohkubo, H. Igarashi,*Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 595-600.
- [34] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, K. Yamaguchi, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 37-44.

- [35] N.M. Gupta, A.K. Tripathi, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 343-347.
- [36] B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Applied Catalysis* 215 (2001) 137-148.
- [37] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175-192.
- [38] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.* 41 (1999) 319-388 .
- [39] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A Andreev, *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 354-355.
- [40] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopolous, *Catal. Lett.* 77 (2001) 87-95.
- [41] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006) 178-186.
- [42] M. Haruta, M. Date *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 427-437.
- [43] M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, M. Haruta, *Chem. Lett.* (1998) 315-322.
- [44] G.Y. Cha, G. Parravano, *J. Catal.* 18,200 (1997)
- [45] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113-122.
- [46] G. B. Sergeev. *Nanochemistry*. Amsterdam, Elsevier. 2007.
- [47] M. C. Daniel, D. Astruc. *Chemical Review*, 104 (2004) 293-346.
- [48] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373
- [49] Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Applied Catalysis A: General* 284 (2005) 199-206
- [49] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Rymasa, *Microp. Mês. Mat.* (2001), 48 255
- [50] J. L Beim, C. Otjacques, C. Herrier, B. Su *Internat, J. Inorg. Mat.* (2001),3,75
- [51] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli, J.S. Beck *Nature* (1992),359,710

- [52] M.J.B. Souza, A O S. Silva, V.J. Fernandes Jr, A S. Araújo, J. Therm. Calorim. (2005), 79,425.
- [53] P.B. Venulo Stud.Surf. Sci. Catal. (1997) 105 811.
- [54] V. A Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Shuchardt, Zeolites (1997), 18, 408.
- [55] J.R. Matos, L.P. Mercuri, M. Jaronica, M. Kruk, Y. Sakamoto., O J. Terasaki, Mater. Chem. (2001) 11, 2580.
- [56] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, Catal. Lett. 51 (1998) 53-67.
- [57] L.M. Bronstein, Top. Curr. Chem. 226 (2003) 55-68.
- [58] D.B. Akolekar, S.K. Bhargava, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 236 (2005) 77-86.
- [59] D.J.Lensveld, J.G. Mesu, S.J. Dillen, K.P.de Jong, Microporous and Mesoporous Materials 44-45 (2001) 401-407.
- [60] D. A Skoog, Princípios de Análise Instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, (2002) 704-709.
- [61] P. J. Haines; Thermal Methods of Analysis – Principles Applications and Problems; Champman and Hall (1995) 505.
- [62] J. M. R. Gallo, H.O. Pastore, U. Schuchardt, Anais 13° Congresso brasileiro de catalise 3 (2005) 1514-1518.
- [63] S. C Shen; S. Kavi, Journal Phys. Chem. B. (1999), 103 8870.
- [64] R, Silverstein;, G. C. Basslerand;, T. C. Morrill; Spectrometry Identification of Organic Compounds, Willey: New York, (1979).
- [65], M. D. Alba; Z. Luan; I. J. Klinowsk.; J. Phys. Chem. (1994) 100, 2178-2186.
- [66] Zhao, D.; Sun, J.; Li, J. Q.; Stucky, J. D.; *Chem. Mater.* (2000) 12, 275-283.

- [67] Tz. Venkov, Hr. Klimev, M.A. Centeno, J.A. Odriozola and K. Hadjiivanov, *Catalysis Communications* 7 (2006) 308-313.
- [68] S. Galvano, G. Parravano, *Journal of Catalysis*, 55, 178 (1978)
- [69] D.B. Akolekar, S.K. Bhargava, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1998) 755. M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 137 (1992) 322-331.
- [70] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, *J. Catal.* 136 (1992) 510.
- [71] E.D. Park, J.S. Lee, *J. Catal.* 186 (1999), 1.
- [72] K. R. Kloetstra, J. C. Jansen, H. Van Bekkun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2281, (1997).
- [73] G. Debras, A. Gourgue, J.B. Nagy, G. de Clippeleir, *Physicochemical Characterization of Type Materials*. 369, (1985). 5
- [74] M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G. J. Ray, *Microporous and Mesoporous*, 26 (1998) 193-205.
- [75] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gutin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Farias, *Chemical Physics* 338 (2007) 23-32.
- [76] A. Simakov, I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Farias, *E. Lima Catal. Commun.* 8 (2007) 977-989.
- [77] S. Liu, L. Kong, X. Yan, A. He, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 156 (2005) 379-391.
- [78] A. Simakov, I. Tuzovskaya, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Gurin, M. Avalos, M. H. Farias, *Appl. Catal. A* (2007), in press.
- [79] G. C. Bond, *Catalysis Today*. V. 72, n. 1-2, (2002) 5-9.
- [80] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 175-183.

- [81] Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Applied Catalysis A: General* 284 (2005)199-206.
- [82] J.-N. Lin, B.-Z. Wan, *Appl. Catal. B* 1257 (2002) 1.
- [83] F. Mengazzo, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, T.Tabakova, M. Signoretto, F. Pinna, N. Pernicone, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 431-434.
- [84] G. Centi, S. Perethoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C. F. Aissi, M. Guelton *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2617.
- [85] J. R. Sohn, S. J. Decanio, J.H. Lunsford, D. J. Odonnel *Determination of Framework Alumina Content in Dealuminated Y- type Zeolite* (1986),6 ,225.
- [86] G. C. De Araújo, M.C. Rangel, *Catalysis Today* 62 (2000) 201-207.
- [87] R.H.L. Chinchén, M.S. Spencer, *Appl. Catal.* 12 (1984) 69.
- [88] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M. V. Abrashev, *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 127-132.
- [89] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J. W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakava, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 153-160.
- [90] K. M. Reddy, C. Song, *Catalysis Lett.* 36 (1996), 103-112.
- [91] A. Corma, V. Fornés. N. T. Navarro, J. Pérez- Pariente, *Journal of Catalysis* 148 (1994) 569-574.
- [92] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Applied Catalysis A: General*, 298 (2006) 57-64.
- [93] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1,45.
- [94] D. A. Costa, J. G: A. P. Filho, M. J. B. Souza, A. S. Araújo H. Oliveira, 13^o Congresso Brasileiro de Catalise/ 3^o Mercosul, (2005) 1439, 1493.
- [95] J-H Liu, Y-S Chi, H-P Lin, C-Y Mou, B-Z Wan, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 141–147.