

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**NANOPARTÍCULAS DE Co SUPORTADAS EM SiO₂: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA A REFORMA A
VAPOR DO ETANOL**

RENATA UEMA RIBEIRO

São Carlos - SP

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**NANOPARTÍCULAS DE Co SUPORTADAS EM SiO₂: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA A REFORMA A
VAPOR DO ETANOL**

RENATA UEMA RIBEIRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos - SP

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R484nc

Ribeiro, Renata Uema.

Nanopartículas de Co suportadas em SiO₂ : síntese, caracterização e propriedades catalíticas para a reforma a vapor do etanol / Renata Uema Ribeiro. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

74 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Catálise. 2. Nanopartículas. 3. Cobalto. 4. Catalisadores. 5. Reforma. I. Título.


CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RENATA UEMA RIBEIRO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 16 DE MARÇO DE 2007.

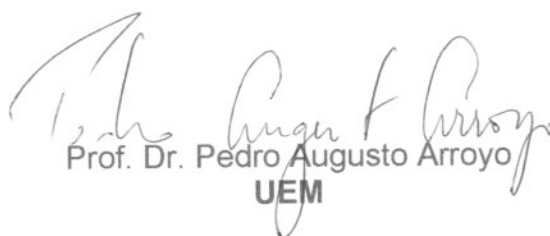
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Maria Correa Bueno
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Profª. Drª. Daniela Zanchet
LNLS



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
UEM

“A vida não está aí apenas para ser suportada nem vivida, mas elaborada. Eventualmente programada. Conscientemente executada. Muitas vezes, ousada... Mas não é preciso executar nada de espetacular, nem desejar nada excepcional. Não é preciso nem mesmo ser brilhante, importante, admirado... É preciso questionar o que nos é imposto, sem rebeldias insensatas mas sem demasiada sensatez. Saborear o bom, mas aqui e ali enfrentar o ruim. Suportar sem se submeter, aceitar sem se humilhar, entregar-se sem renunciar a si mesmo e à possível dignidade... Sonhar, porque se desistimos disso apaga-se a última claridade e nada mais valerá a pena... e que no mínimo que a gente faça seja, a cada momento, o melhor que afinal se conseguiu fazer.”

(Lya Luft)

**Dedico este trabalho aos meus pais José Carlos e Reiko pela formação, apoio, incentivo,
carinho e dedicação.**

À minha irmã Juliana pelo companheirismo, incentivo e força.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno por sua orientação, oportunidade, paciência e confiança desde o início deste trabalho.

Agradeço também a Profa. Dra. Clélia Mara Paula Marques pela amizade e incentivo.

Agradeço a Profa. Dra. Daniela Zanchet do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela colaboração, apoio, conselhos e disponibilidade para a execução deste trabalho.

Agradeço à doutoranda Janete W. C. Liberatori pelas medidas de TEM, mas principalmente pela enorme paciência, instruções e colaboração desde o início do Mestrado.

Agradeço à pesquisadora Alcinéia por todo apoio técnico e disponibilidade.

Agradeço à Natália e ao Wellington pelas medidas de Adsorção de CO.

Agradeço as funcionárias Christiane e Simone do LNLS pelas medidas de Quimissorção de H₂.

Agradeço também aos funcionários do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar e funcionários do LNLS que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço, em especial, meus pais, José Carlos e Reiko, e à minha irmã Juliana, pelo apoio incondicional e pela confiança que depositaram em mim desde o início da minha jornada como estudante... Agradeço com muito carinho também a minhas avós e meus avôs (*in memoriam*), padrinhos, tios queridos e primos, por todo apoio e incentivo. Graças à força e apoio de vocês hoje estou aqui para a conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Ao meu namorado Diogo por todo amor, amizade, confiança, dedicação, disposição, paciência(!), pela companhia em todos os momentos, apoio técnico e emocional, que me auxiliou em cada passo deste trabalho e que me impulsionou para que eu nunca desistisse.

A turma de Química 01: Jana, Ana Claudia, Satiko, Ju, Adilson, Dani, entre outros, em especial à Sandra pela amizade, carinho e apoio, mesmo à distância.

Aos colegas do DEQ, em especial aos amigos Paulo e Patrícia pela amizade, confiança e incentivo no decorrer do Mestrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que me auxiliaram na execução deste trabalho, muito obrigada!

LISTA DE SÍMBOLOS

AMDAc – 11-ácido aminoundecanóico

APS – 3-aminopropil-trimetoxisilano

AOT – 2-etil-hexil-sulfoxinato

CoG - Nanopartículas de Cobalto de tamanho Grande

CoM - Nanopartículas de Cobalto de tamanho Médio

CoP – Nanopartículas de Cobalto de tamanho Pequeno

CoP_{met} - Nanopartículas de Cobalto de tamanho Pequeno, mas que foram precipitadas com Metanol

CoG/SiO₂ – Catalisador composto por nanopartículas de Cobalto de tamanho Grande

CoM/SiO₂ - Catalisador composto por nanopartículas de Cobalto de tamanho Médio

CoP/SiO₂ – Catalisador composto por nanopartículas de Cobalto de tamanho Pequeno

CoP_{met}/SiO₂- Catalisador composto por nanopartículas de Cobalto de tamanho Pequeno, mas que foram precipitadas com Metanol

Co-NPs – Nanopartículas coloidais de Cobalto

C3 – Espécie de produto formado com três carbonos

d_m – diâmetro médio de partículas

DIBAH – Hidreto de Di-isobutil Alumínio

DRIFTS – Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX – Difração de Raios X

EtOH – Etanol

fcc – empacotamento cúbico de face centrada

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR-CO – Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido

hcp – empacotamento hexagonal

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução

MeOH – Metanol

m_{cat} – massa de catalisador

NPs - Nanopartículas

OA – Ácido Oléico

ODA - Octadecilamina

PPO –Polifenilenóxido

PVP - Polivinilpirrolidona

R_{H₂O/EtOH} – razão molar água/etanol

S_{BET} – Área Superficial Específica

T – Temperatura

TCD – Detector de Condutividade Térmica

TDDA - Tridodecilamina

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TEOS – Tetraetil ortosilicato

THF – Tetrahidrofurano

TOPO – Óxido de Trioctilfosfina

V_m – Volume molar

V_P – Volume de Poros

RESUMO

Nanopartículas coloidais de Co (Co-NPs) foram utilizadas na preparação de catalisadores de Co suportados. As Co-NPs foram obtidas por decomposição térmica do precursor octacarbonil dicobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), na presença de ácido oléico e óxido de trioctilfosfina (TOPO), sob atmosfera inerte (Ar). Os catalisadores Co-NPs/ SiO_2 foram obtidos por impregnação de uma suspensão coloidal de nanopartículas sobre o suporte. O efeito do solvente (etanol e metanol) utilizado na etapa de precipitação das partículas, e a variação da razão ácido oléico/precursor nas propriedades catalíticas para a reforma a vapor do etanol foram investigados. Os catalisadores foram caracterizados por meio de Área Superficial Específica (S_{BET}) e Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO). Variando-se a razão ácido oléico/precursor foi possível obter uma faixa de tamanho de partículas entre 2 e 17nm. Os resultados de FTIR-CO revelaram que as amostras apresentam a banda do CO linearmente adsorvido na mesma posição independente das condições de síntese, sugerindo similar densidade eletrônica dos sítios de Co. Os resultados de quimissorção de H_2 e CO sugerem que a fração de sítios de Co acessíveis tanto ao H_2 , como ao CO, dependem do tamanho das partículas e do ácido oléico residual. Assim, com o aumento do tamanho das partículas, têm-se um máximo de sítios de Co acessíveis. Para um mesmo tamanho de partícula obtém-se um aumento do número de sítios de Co acessíveis, quando se utiliza metanol como solvente de precipitação das partículas, sugerindo menor recobrimento pelo ácido oléico. Os catalisadores preparados com Co-NPs apresentam perfis de atividade catalítica semelhante para a reação de reforma a vapor do etanol. A partir de dados de reação um mecanismo foi proposto: em temperaturas baixas a molécula de etanol adsorve na superfície do catalisador e sofre desidrogenação, produzindo acetaldeído. O aumento da temperatura favorece o aparecimento de espécies CH_4 e CO, sugerindo a quebra da ligação C-C do acetaldeído para a formação destes produtos. A atividade para as reações de reforma sobre os Co-NPs/ SiO_2 inicia-se em aproximadamente 350°C , sugerindo que a ativação da água ocorre nesta faixa de temperatura. Com isso, sugere-se que a oxidação de espécies adsorvidas CH_x e CO para a formação dos produtos CO e CO_2 , respectivamente, ocorra em temperaturas acima de 350°C . A atividade catalítica depende da fração de sítios de Co acessíveis. Desta forma, os resultados obtidos mostram que o catalisador preparado com metanol apresentou maior atividade catalítica para a reação de reforma, possivelmente devido à presença de um número maior de sítios do Co acessíveis.

ABSTRACT

Colloidal Co Nanoparticles (Co-NPs) were used to prepare supported Co catalysts. The Co-NPs were obtained by thermal decomposition of the precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in the presence of oleic acid and trioctylphosphine oxide (TOPO), in an inert atmosphere (Ar). The Co-NPs/SiO₂ were obtained by impregnation of a colloidal suspension of nanoparticles on the support non-porous SiO₂. The effect of the solvent (ethanol and methanol) used in the step of precipitation of the particles, and by tuning the oleic acid/precursor ratio in the catalytic properties for the steam reforming of ethanol were investigated. The catalysts were characterized by Specific Surface Area (S_{BET}) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the CO adsorbed (FTIR-CO). By tuning the oleic acid/precursor ratio it was possible to obtain particles sizes in the 2 and 17 nm range. The results of FTIR-CO showed that the samples present the band of CO linearly adsorbed in the same position independent of the synthesis conditions, suggesting similar electronic density of the sites of Co. The results of adsorption of H₂ and CO suggest that the fraction of accessible sites of Co so much to H₂, as to CO, depends on the particles sizes and the residual oleic acid. Then with the increase of the particles sizes, there is a maximum of accessible sites of Co. For the same particle size, it is obtained an increase of the number of accessible sites of Co, using methanol as solvent for precipitation, suggesting smaller recovering. The catalysts prepared with Co-NPs present profiles of similar catalytic activity for the steam reforming of ethanol. Starting from reaction data a mechanism was proposed: in low temperatures, the molecule of ethanol adsorbs in the catalyst surface and it suffers dehydrogenation producing acetaldehyde. The increase of the temperature favors the formation of species CH₄ and CO, suggesting the crack of the C-C bond of acetaldehyde for the formation of these products. The activity for the reforming reactions on the Co-NPs/SiO₂ begins in approximately 350°C, suggesting that the activation of the water occurs in this temperature. Therefore it is suggested the oxidation of adsorbed species CH_x and CO for the formation of the products CO and CO₂, respectively, occurred in temperatures above 350°C. The catalytic activity depends on the fraction of accessible sites of Co. The reactions results demonstrate that the catalysts prepared with methanol presented higher catalytic activity for the reforming reaction, possibly due to the presence of a larger number of accessible sites of Co.

LISTA DE FIGURAS

PÁG

<i>Figura 1 : Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização por efeito estérico (Zanchet, 2000).</i>	5
<i>Figura 2 : Fórmula estrutural dos Surfactantes: (a) ácido oléico (OA) e (b) óxido de trioctilfosfina (TOPO)</i>	8
<i>Figura 3 : Micrografias de TEM de nanopartículas de Co sintetizadas (a) após refluxo por 5 minutos na presença de ácido oléico, (b) na presença de ambos, ácido oléico e TOPO a 10s, e (c) na presença de ambos ácido oléico e TOPO a 5 minutos (as barras representam 100 nm) (Puntes et al., 2002).</i>	10
<i>Figura 4 : Modelo de nanopartícula com núcleo metálico, superfície oxidada e monocamada de estabilizante orgânico, surfactante (Murray et al., 2001 a)</i>	16
<i>Figura 5 : Espectros de FTIR de : (a) Ácido oléico puro e (b) Nanopartículas de cobalto recobertas por ácido oléico (Wu et al., 2004).</i>	17
<i>Figura 6 : Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar H₂O/EtOH = 3, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h e sem catalisador) (Liberatori, 2004).</i>	19
<i>Figura 7 : Esquema utilizado na preparação de Co-NPs</i>	25
<i>Figura 8 : (a) Esquema de montagem do reator e (b) Equipamento utilizado nos testes de atividade catalítica e seletividade de produtos de reação</i>	31
<i>Figura 9 : Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoG</i>	36
<i>Figura 10 : Imagens de TEM de nanopartículas (CoG) de cobalto: (a) antes da separação por precipitação e (b) após a separação por precipitação.</i>	37
<i>Figura 11 : Distribuição de tamanho das nanopartículas CoG: (a) antes da separação e (b) após a separação.</i>	38
<i>Figura 12 : Distribuição acumulativa de diâmetro das nanopartículas CoG antes e após a separação por precipitação</i>	39
<i>Figura 13 : (A) Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoM e (B) Histograma com a distribuição de tamanhos de partículas</i>	40
<i>Figura 14 : (A) Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoP e (B) Histograma com a distribuição de tamanhos de partículas</i>	41
<i>Figura 15 : (A) Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoP_{met} e (B) Histograma com a distribuição de tamanhos de partículas</i>	43
<i>Figura 16 : Imagem de TEM do catalisador de Co/SiO₂</i>	44
<i>Figura 17 : Imagens de TEM do catalisador CoG/SiO₂</i>	45
<i>Figura 18 : Espectros FTIR do tratamento térmico realizado para as amostras: (A) CoP/SiO₂, (B) CoP_{met}/SiO₂ e (C) CoM/SiO₂ nas seguintes temperaturas: (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 350°C.</i>	48
<i>Figura 19 : Espectro DRIFT de CO adsorvido sobre os catalisadores: CoP/SiO₂, CoP_{met}/SiO₂ e CoM/SiO₂</i>	50
<i>Figura 20 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP/SiO₂</i>	51
<i>Figura 21 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP_{met}/SiO₂</i>	53
<i>Figura 22 : Seletividade de produtos para as reações de reforma sobre os catalisadores CoP/SiO₂ e CoP_{met}/SiO₂</i>	54
<i>Figura 23 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoM/SiO₂</i>	55
Figura 24 : Seletividade de produtos para as reações de reforma sobre os catalisadores CoP/SiO₂ e CoM/SiO₂	57

<i>Figura 25 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoG/SiO₂</i>	58
<i>Figura 26 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador tradicional 9%Co/SiO₂</i>	59
<i>Figura 27 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP/SiO₂</i>	61
<i>Figura 28 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP_{met}/SiO₂</i>	62
<i>Figura 29 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para os catalisadores: (A)CoM/SiO₂ e (B) CoG/SiO₂</i>	64
<i>Figura 30 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para o catalisador 9%Co/SiO₂</i>	65
<i>Figura 31 : Mecanismo sugerido para as reações de reforma a vapor do etanol</i>	67

LISTA DE TABELAS**PÁG**

<i>Tabela 1 : Efeito dos surfactantes na forma das nanopartículas de Co (Shukla, 2006)</i>	<u>11</u>
<i>Tabela 2 : Tamanho esperado de partículas de Co, Volume de ácido oléico adicionado e razão ácido oléico/precursor</i>	<u>27</u>
<i>Tabela 3 : Tratamento térmico das amostras de nanocatalisadores de Co</i>	<u>28</u>
<i>Tabela 4 : Faixa de tamanho de partículas e d_m das amostras de Co-NPs</i>	<u>43</u>
<i>Tabela 5 : %Co nas amostras de catalisadores</i>	<u>46</u>
<i>Tabela 6 : S_{BET}, V_P e V_m de H_2 quimissorvido dos catalisadores de Co</i>	<u>46</u>

ÍNDICE	PÁG
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Nanotecnologia	3
2.2 Nanopartículas Metálicas	4
2.2.1 Preparação de nanopartículas de Co	5
2.2.1.1 Preparação de nanopartículas de Co a partir de precursor organometálico	6
2.2.1.2 Preparação de nanopartículas de Co a partir de precursor Cloreto	12
2.2.1.3 Preparação de nanopartículas de Co a partir de Micelas Reversas	14
2.2.1.4 Preparação de nanopartículas de Co a partir de precursor Acetato	15
2.3 Reforma a Vapor do Etanol	18
2.4 Catalisadores	21
3 Objetivo	23
4 Materiais e Métodos	24
4.1 Reagentes utilizados	24
4.1.1 Sólidos	24
4.1.2 Líquidos	24
4.1.3 Gases	24
4.2 Preparação dos catalisadores	25
4.2.1 Síntese nas Nanopartículas de Co	25
4.2.2 Variação no tamanho das partículas	27
4.2.3 Impregnação das nanopartículas no suporte	27
4.2.4 Preparação do catalisador 9%Co/SiO ₂	27
4.3 Ativação dos catalisadores	28
4.4 Caracterização dos catalisadores	28
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Alta Resolução (HRTEM)	29
4.4.2 Análise Química Elementar	29
4.4.3 Área superficial total (S _{BET}) e volume de poros (V _P)	29
4.4.4 Quimissorção de H ₂	29
4.4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO)	30
4.5 Ensaios Catalíticos	31
4.5.1 Procedimento Experimental	32
4.5.1.1 Análise Cromatográfica	32
4.5.2 Análise dos efluentes do reator	33
4.5.2.1 Número de moles	33
4.5.2.2 Conversão do Etanol	34
4.5.2.3 Distribuição dos produtos	34
5 Resultados e Discussão	35
5.1 Caracterização	36
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	36
5.1.1.1 Nanopartículas	36
5.1.1.2 Catalisadores	44

5.1.2 Análise Química	46
5.1.3 Área Superficial Total, Volume de Poros e Quimissorção de H ₂	46
5.1.4 Espectroscopia na região de Infravermelho do CO adsorvido	47
5.2 Testes Catalíticos	51
5.2.1 Reforma a Vapor do Etanol	51
5.2.2 Decomposição (Hidrogenólise) do Etanol	60
5.2.3 Mecanismo	66
6 Conclusões	69
7 Sugestões para trabalhos futuros	70
8 Referências	71

1 Introdução

As propriedades físicas de partículas metálicas em nanoescala são o objeto de pesquisas intensas nos últimos anos (Wu *et al.*, 2004). O comportamento de materiais e sistemas em nanoescala não é necessariamente previsível a partir do comportamento observado para as escalas maiores, principalmente no que diz respeito às reações que são sensíveis a estrutura, em que as propriedades dos catalisadores dependem da densidade eletrônica superficial. Por meio do controle de tamanho de partículas, espera-se aprimorar as propriedades e funções de materiais numa extensão muito além da que é atualmente conhecida ou considerada viável. Em função das propriedades químicas e físicas de um material nanométrico diferirem drasticamente do mesmo material na fase *bulk*, isto possibilita a ele aplicação potencial em diversos campos tecnológicos Alivisatos *et al.* (1988). O controle da matéria em nanoescala vem exercendo um importante papel em diversas áreas científicas, tais como a física, química, biologia, ciências de materiais, engenharia, e computação Lima (2004).

Nanopartículas apresentam elevada área superficial e, portanto, elevada energia superficial. No decorrer da síntese as nanopartículas metálicas tendem a aglomeração e crescimento no intuito de diminuir a energia total do sistema. Utiliza-se portanto, um mecanismo de estabilização de partículas que evita o seu crescimento descontrolado, chamada estabilização estérica. Esta última consiste em utilizar moléculas orgânicas na síntese das nanopartículas formando uma monocamada protetora que evita aglomeração Leite (2004).

Diversas rotas de obtenção de nanopartículas a partir de precursores em solução têm sido descritas nos últimos anos. As nanopartículas ficam dispersas na solução original, comportando-se de maneira similar a uma solução homogênea, mas tais nanopartículas em “solução” formam na verdade, uma dispersão coloidal, na qual a fase dispersa é formada por partículas em escala nanométrica Zanchet *et al.* (2000).

O método de preparação destas nanopartículas, juntamente com os precursores do metal, irão definir o tamanho das mesmas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos, entre eles a catálise.

Segundo a literatura, os catalisadores comumente utilizados para a reação de reforma a vapor do etanol são os metais não nobres níquel e cobalto, que apresentam um custo que os tornam viáveis para esta aplicação. No presente trabalho, a escolha para o uso de nanopartículas de cobalto foi feita com o intuito de verificar a influência do controle do tamanho das partículas na atividade catalítica para a reação de reforma a vapor do etanol. Este

trabalho representa, portanto, um desafio a ser superado tanto na área de nanotecnologia, como para a catálise.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma breve análise dos estudos encontrados na literatura, a respeito dos métodos de preparação e caracterização de nanopartículas de cobalto, bem como aspectos referentes à reação de reforma a vapor do etanol e têm a finalidade de destacar as principais rotas seguidas pelos pesquisadores, bem como selecionar o método mais adequado para a execução deste trabalho.

2.1 Nanotecnologia

A Nanotecnologia é hoje um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. A tendência à miniaturização de componentes através da fabricação em massa de produtos complexos com recursos, tamanho e custo cada vez menores, vem aproximando as indústrias de manufatura e o domínio dos átomos e moléculas. Neste domínio a nanotecnologia promete revolucionar os mais diversos materiais, produtos e sistemas, bem como as suas formas de fabricação Lima (2004).

A Nanotecnologia é o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que são obtidas graças às especiais propriedades da matéria organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas Toma (2004). A nanotecnologia resulta da convergência de diversos estudos e pesquisas, principalmente nas áreas de química, física, biologia, ciência de materiais, medicina, engenharia e computação. Além disso, ela compreende a capacidade de medir, manusear e organizar a matéria em nanoescala e vem sendo considerada direcionadora das ciências e tecnologias deste século Lima (2004). Esta tecnologia já encontra ou deve vir a encontrar aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços. Em função dessa amplitude, praticamente todos os setores de atividade já estão investindo em nanotecnologia. Os produtos esperados são os mais variados possíveis, indo desde os materiais nanoestruturados e nanocompósitos aos dispositivos nanoeletrônicos (Toma, 2004). A multiplicidade de aplicações é percebida ao examinar diferentes programas nacionais ou multinacionais de nanotecnologia, que revelam os diferentes modos de classificação dos temas, dos objetivos e das facilidades experimentais necessárias (Toma, 2004).

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica (nanomateriais) têm se tornado cada vez mais populares em diversos ramos das ciências. O

termo “nanoquímica” tem sido incorporado à literatura como uma subdisciplina da química do estado sólido, que abrange a síntese, caracterização e propriedades de partículas em escala nanométrica, em uma, duas e três dimensões Ozin (1992). Como exemplos de nanomateriais podemos citar os nanotubos, nanofios, nanopartículas metálicas, nanopartículas de semicondutores, dentre outros Murray *et al.* (1993).

2.2 Nanopartículas Metálicas

Nanopartículas são compostos formados por átomos ou moléculas que apresentam um tamanho bastante reduzido, entre 1 a 100 nm, e intermediário entre o átomo e o sólido estendido Poole (2003). O estudo das nanopartículas não é trivial, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, uma vez que o tamanho extremamente reduzido dessas partículas torna difícil a sua caracterização por meio de técnicas convencionais. Além disso, é importante que se obtenha um material com distribuição de tamanho estreita, consideradas amostras ideais Brust e Kiely (2002).

Nanocristais coloidais são referidos às vezes, como “átomos artificiais” devido a densidade dos seus estados eletrônicos, que controla muitas propriedades físicas – que podem ser amplamente modificadas pelo ajuste de composição, forma e tamanho dos cristais Yin e Alivisatos (2005). Porém, a obtenção de amostras de tamanho nanométrico próximas a um sistema modelo é extremamente difícil, uma vez que a etapa fundamental no estudo das nanopartículas está relacionada à etapa de síntese desses materiais Yao *et al.* (2005).

Existem dois métodos de síntese de nanopartículas: os métodos *top down* os métodos *bottom up*. Os métodos *top down* consistem na manipulação do material em escala macro e por meio de processos físicos as partículas são quebradas até que fiquem em escala nanométrica. Exemplos deste tipo de metodologia para a preparação de nanopartículas são sonólise e nanolitografia Ozin (1992). Já os métodos *bottom up* são baseados em reações químicas, utilizando precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas Zarbin (1997).

No decorrer da síntese as partículas tendem a se aglomerar e crescer para que, assim, ocorra uma diminuição da energia total do sistema, tornando-as mais estáveis. Com a finalidade de evitar o crescimento descontrolado das nanopartículas e produzir nanopartículas não-aglomeradas, são utilizados dois mecanismos de estabilização: (a) eletrostática e (b) estérica. A estabilização eletrostática, baseada na repulsão Coulômbica entre as partículas, se

deve à presença de uma dupla camada composta por íons adsorvidos na superfície das partículas (Figura 1(a)). Tal processo pode ser modificado por vários parâmetros, como força iônica do meio de dispersão, concentração iônica, e a presença de um adsorbato neutro, que vai substituir o íon adsorvido na superfície da partícula Leite (2004). Já a estabilização estérica (Figura 1(b)) é baseada no impedimento estérico causado por moléculas orgânicas que estão anexas à superfície da partícula, formando uma monocamada protetora que evita aglomeração. Esse tipo de material pode ser visto como um material nanocompósito, desde que a camada orgânica forme uma camada (segunda fase) em escala nanométrica. Esses agentes protetores são conhecidos como passivantes. Dentre os materiais utilizados como passivantes podemos citar: polímeros, fosfinas, aminas, tioéteres, surfactantes, compostos organometálicos e solventes Leite (2004).

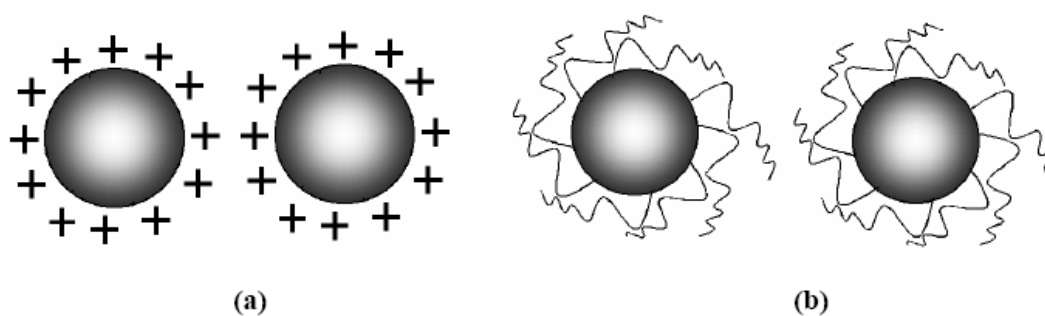


Figura 1 : Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização por efeito estérico Zanchet (2000).

As espécies na fronteira entre a fase molecular e o estado sólido apresentam propriedades físicas específicas resultantes dos efeitos de superfície ou dos efeitos de tamanho quântico Brus (1986). Algumas variáveis devem ser consideradas durante a síntese que irão definir o tamanho das mesmas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos, entre elas : temperatura de reação, precursor metálico, tipo de surfactante utilizado e variação da razão precursor metálico/surfactante.

2.2.1 Preparação de nanopartículas de Co

São encontradas na literatura vários métodos de preparação de nanopartículas de cobalto (Co-NPs) que utilizam precursores organometálicos, micelas reversas, precursores

cloretos e também acetatos, sendo o controle do tamanho das nanopartículas devido às condições de síntese e adição de surfactantes.

2.2.1.1 Preparação de nanopartículas de Co a partir de precursor organometálico

Osuna *et al.* (1996) utilizaram o precursor organometálico $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ na síntese de nanopartículas de Co coloidais (Co-NPs). Neste trabalho, os autores adicionaram uma solução do precursor $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ em tetrahidrofurano (THF) em um frasco de Fisher-Porter contendo H_2 (3 bar) e polivinilpirrolidona (PVP). A reação foi feita nas seguintes temperaturas: 0, 20 e 60°C ., resultando na formação de Co-NPs com estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc), não aglomeradas, com diâmetros médios entre 1 e 1,5nm e distribuição de tamanhos estreita Osuna *et al.* (1996). Segundo os autores, o fato de obterem nanopartículas com estrutura fcc, contrastam com vários trabalhos encontrados na literatura que descrevem a síntese de Co-NPs com estrutura hexagonal (hcp) ou de uma mistura de duas fases.

Dassenoy *et al.* (2000) utilizou o mesmo precursor organometálico que Osuna *et al.* (1996), $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, mas realizou a síntese de Co-NPs na presença de dois polímeros protetores: polivinilpirrolidona (PVP)/THF e polifenilenoóxido(PPO)/anisol. Para a síntese das Co-NPs estabilizadas em PPO, uma solução de 0,25g de PPO em 20 mL de anisol foi adicionada a 0,235 mg de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ em um frasco de Fisher-Porter. A mistura foi então agitada até que o meio ficasse homogêneo (~10 min). O frasco foi então pressurizado com H_2 (3 bar) e aquecido a 65°C . Após uma nova agitação a esta temperatura por 17h seguiu-se a evaporação do solvente, resultando em 400mg de um sólido preto contendo 11,9%(m/m) de Co, denominado Co/PPO. Para a síntese das Co-NPs estabilizadas com PVP, uma solução de 1g de PVP em 60 mL de THF foi adicionada a 460 mg de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ em um frasco de Fisher-Porter. A mistura foi agitada até o meio ficar homogêneo e posteriormente pressurizado com H_2 (3 bar). Após 15 minutos precipitou lentamente um produto preto. O solvente foi então evacuado com uma cânula e o resíduo preto seco sob vácuo. O sólido foi dissolvido em 15 mL de metanol e a solução filtrada através de uma membrana de 10 μm . Uma leve evaporação do filtrado produziu 150mg de um sólido preto brilhante. Este produto, denominado Co/PVP, contém 10,8% (m/m) de Co. Os autores observaram que o tamanho das partículas de Co obtidas é fortemente influenciado pela natureza do polímero, em que foram obtidas Co-NPs com diâmetro médio de 4,2 nm

quando o polímero utilizado foi PPO e 1,4 nm quando empregou-se PVP. Além disso, notou-se que as partículas estabilizadas com PPO apresentaram aglomeração enquanto aquelas que foram estabilizadas com PVP mostraram-se bem dispersas Dassenoy *et al.* (2000).

Margeat *et al.* (2005) sintetizaram Co-NPs a partir de dois precursores organometálicos diferentes: $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ e $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, na presença do agente redutor hidreto de di-isobutil-alumínio (DiBAH). Segundo os autores, um composto contendo alumínio foi escolhido por ser um ponto de partida para “*coatings*” de alumínio, os quais apresentam propriedades dielétricas interessantes, alta condutividade térmica e, possivelmente evitam a oxidação em ar. Os autores trabalharam com 1mmol de DiBAH dissolvido em 10 mL de tolueno e adicionado a 1mmol (276 mg) de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ dissolvido em 10 mL de tolueno. A solução marrom escura resultante foi pressurizada com H_2 (3 bar) em temperatura ambiente por 48 h. A solução preta foi então evaporada para secagem. Foram recuperados 242 mg de um material preto com 19%Co. As Co-NPs apresentaram-se bem dispersas com diâmetro de 2,5 ($\pm 0,4$) nm e distribuição de tamanhos estreita Margeat *et al.* (2005). Quando o precursor utilizado foi $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, as Co-NPs foram obtidas com um diâmetro médio de 3,1 ($\pm 0,4$) nm, bem dispersas e distribuição de tamanhos estreita.

Puntes *et al.* (2001) realizaram a síntese de Co-NPs a partir do precursor organometálico octacarbonil dicobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), em atmosfera inerte e na presença de surfactantes orgânicos: ácido oléico (OA) e óxido de trioctilfosfina (TOPO), cujas fórmulas estruturais estão apresentadas na Figura 2 (a) e (b), respectivamente. A distribuição de tamanhos e a forma das Co-NPs foram controlados através da concentração dos surfactantes e pela temperatura de reação Puntes *et al.* (2001)

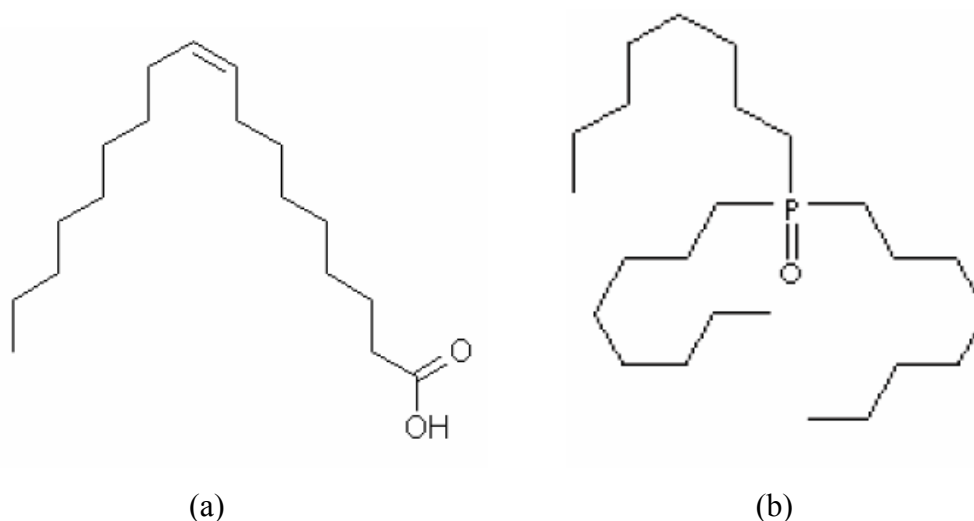


Figura 2 : Fórmula estrutural dos Surfactantes: (a) ácido oléico (OA) e (b) óxido de trioctilfosfina (TOPO)

Os autores trabalharam com uma solução concentrada de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,45-0,80 g em 2-3 mL de 1,2-diclorobenzeno anidro) que foi injetada em um banho com refluxo de 1,2-diclorobenzeno anidro (15mL, $T=181^\circ\text{C}$). A decomposição e nucleação ocorrem instantaneamente após a injeção da solução do precursor. O tempo de vida dos átomos na solução é pequeno conduzindo para a formação simultânea de muitos “clusters” pequenos de metal. O surfactante está presente no banho a uma concentração de cerca de 1%. Foram usadas misturas de ácido oléico e óxido de trioctilfosfina (TOPO). O controle da temperatura do banho e da composição do surfactante modificam a força da ligação metálica da partícula com a molécula orgânica. Assim, pelo controle da razão precursor/surfactante, da temperatura de reação e do tempo de injeção, o tamanho das partículas esféricas pôde ser controlado e variado entre 3 e 17 nm. Segundo os autores o momento mais crítico da reação é a injeção, quando ocorrem a decomposição, super saturação, nucleação e crescimento rápido. Para a obtenção de uma amostra monodispersa a injeção deve ser feita na região entre a parede do frasco e o centro do vórtex criado pela agitação vigorosa do sistema reacional. Durante a injeção do precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a decomposição térmica do carbonil pode ocorrer mais rápido que a homogeneização química da solução. Como conseqüência, Co-NPs esféricas podem nuclear, apesar da presença de surfactantes no meio reacional. Segundo Puentes *et al.* (2002) aumentar a concentração do surfactante nem sempre é uma boa estratégia para contornar o problema, pois altera a solubilidade do Co atômico.

Co-NPs podem ser sintetizadas segundo três estruturas cristalinas diferentes, as mais comuns são: cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal de empacotamento compacto (hcp). A

existência do Co fcc e hcp foi primeiramente descrita por Hull (1921). Recentemente, Dinega e Bawendi (1999) e Leslie-Pelecky *et al.* (1998) descobriram uma nova estrutura do Co, conhecida como ϵ -Co, a qual quando aquecida a 500°C se transforma irreversivelmente na fase fcc. Na fase ϵ -Co as partículas de cobalto são cristais livres de defeitos com uma estrutura cúbica primitiva complexa (P4₃32), com 20 átomos presentes em um cubo de 6,09 Å. Dinega e Bawendi (1999) utilizaram octacarbonil dicobalto como precursor na síntese de Co-NPs com estrutura ϵ e TOPO como surfactante. Eles também observaram que na ausência de TOPO, Co fcc foi obtido, enquanto que aumentando a concentração de TOPO na mistura reacional levou a formação de Co na estrutura ϵ . Yang *et al.* (2004) também publicaram as mesmas observações. Desta forma, as múltiplas estruturas cristalinas do Co (hcp, fcc e ϵ -Co) possuem energias muito próximas, sugerindo que o tipo de surfactante ou uma modesta variação na temperatura podem ser utilizados para controlar a fase cristalina, tamanho e forma e então determinar as suas propriedades físicas e químicas Leslie-Pelecky *et al.* (1998).

Puntes *et al.* (2002) obtiveram nanocristais de Co com estrutura hcp, por meio da decomposição do precursor Co₂(CO)₈, modificando o tempo de reação e a mistura de surfactantes. Segundo estudos realizados pelo grupo, a forma das Co-NPs hcp dependem do tipo de surfactante utilizado na síntese. A injeção de Co₂(CO)₈ em 1,2-diclorobenzeno quente, na presença de ácido oléico produz nanocristais ϵ -Co esféricos com uma distribuição de tamanhos relativamente larga com 10-20% de variação no diâmetro, conforme mostrado na Figura 3(a). A adição de TOPO muda o resultado em dois caminhos. Na presença de TOPO, nanocristais de Co anisotrópicos (discos) são formados (nos primeiros momentos (~10s) após iniciar o crescimento (Figura 3(b)). Se a reação é parada neste ponto, uma elevada quantidade de discos são obtidos; entretanto ocorre uma dificuldade de parar a reação neste ponto. Se a reação é continuada a uma temperatura crescente então, os discos são rapidamente redissolvidos com o aumento da temperatura. Poucos minutos depois, uma distribuição bem estreita de tamanhos de nanocristais esféricos são formados com 33-5% de variação no diâmetro, conforme apresentado na Figura 3(c).

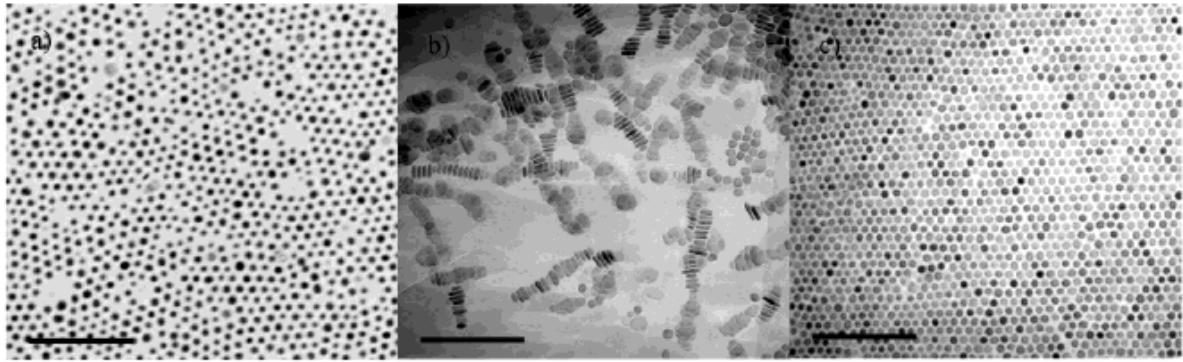


Figura 3 : Micrografias de TEM de nanopartículas de Co sintetizadas (a) após refluxo por 5 minutos na presença de ácido oléico, (b) na presença de ambos, ácido oléico e TOPO a 10s, e (c) na presença de ambos ácido oléico e TOPO a 5 minutos (as barras representam 100 nm) Puentes, Zanchet (2002).

TOPO atua como absorvato seletivo, alterando a taxa de crescimento relativa nas diferentes faces dos cristais. Puentes *et al.* (2002) sugerem ser mais fácil preparar discos na presença de aminas lineares em relação a TOPO. Na presença das aminas, a produção de discos é maior e os discos persistem por dezena de minutos após a injeção, embora esferas ϵ -Co termodinamicamente estáveis sejam eventualmente obtidas. É interessante notar como dois tipos de distribuições estreitas diferentes são obtidas simultaneamente (discos hcp e esferas de ϵ -Co). Os discos produzidos são posteriormente aumentados quando (i) grandes quantidades de surfactantes são introduzidas ou (ii) a amina é co-injetada com o precursor de cobalto. Além disso, a presença de TOPO na mistura de surfactantes melhora a distribuição de tamanho dos discos Puentes, Zanchet (2002).

Shukla (2006) utilizaram o mesmo método de preparação de Co-NPs empregado por Puentes *et al.* (2001), mas estudaram o efeito do recobrimento causado por diversos surfactantes na forma e tamanho de Co-NPs. Os autores também observaram que a forma das Co-NPs depende fortemente do tipo de surfactante utilizado na síntese das partículas e da temperatura na qual o precursor de Co é adicionado à mistura reacional. As formas observadas por eles incluíram discos, triângulos, trapézios e hexágonos. A síntese foi realizada por meio da injeção da solução precursora (octacarbonil dicobalto) na solução da mistura de surfactantes em diclorobenzeno a várias temperaturas. A mistura reacional foi deixada a 180°C e amostragens foram feitas após 100-180s e, então, a solução permaneceu sob refluxo por 30 min. Uma vez sintetizadas, as nanopartículas foram lavadas com metanol. Em uma primeira síntese, foram utilizados os surfactantes octadecilamina (ODA) e óxido de trioctilfosfina (TOPO) e diclorobenzeno como solvente. As análises de TEM realizadas pelo

grupo mostraram que as nanopartículas obtidas possuíam a forma esférica com diâmetros de 10 nm e uma distribuição de tamanhos estreita. Além disso, os autores observaram que a injeção a temperatura ambiente do precursor de cobalto na mistura reacional não produziu nenhuma nanopartícula na forma de disco, triangular e hexagonal. O uso de TOPO como o segundo surfactante resulta a formação de partículas monodispersas. Este grupo realizou uma série de experimentos, mantendo-se os mesmos surfactantes descritos acima, mas variando a temperatura de injeção do precursor de cobalto de 100, 150 e 180°C. A 100°C, as imagens de TEM mostraram que Co-NPs esféricas e na forma de discos foram formadas. Quando a temperatura de injeção foi de 150°C nanopartículas na forma esférica foram formadas, com distribuição estreita e arranjo hexagonal. A injeção a 180°C, temperatura utilizada por Puentes, Zanchet (2002) resultou nanopartículas de cobalto esféricas, alinhadas hexagonalmente. Quando modificou-se o surfactante TOPO para tridodecilamina (TDDA), combinado a octadecilamina (ODA) as Co-NPs resultantes tiveram a forma de hexágonos, com tamanhos variados, sem qualquer arranjo, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 : Efeito dos surfactantes na forma das nanopartículas de Co Shukla (2006)

	Surfactante 1	Surfactante 2	Formas	Tamanhos
1	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ (ODA)	(C ₈ H ₁₇) ₃ P=O (TOPO)	Esferas	10 nm
2	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ (ODA)	(C ₁₂ H ₂₅) ₃ N (TDDA)	Plaquetas hexagonais	Polidispersão
3	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NH (DDA)	(C ₈ H ₁₇) ₃ P=O (TOPO)	Esferas facetadas	10 nm
4	HO ₂ C(CH ₂) ₁₁ NH ₂ (AMDAc)	(C ₈ H ₁₇) ₃ P=O (TOPO)	Triângulos, esferas facetadas, hexágonos	10-40 nm

Injeção do Co a 150°C.

Em um outro arranjo de experimentos, utilizou-se o didodecilamina (DDA) ou 11-ácido aminoundecanóico (AMDAc) combinado a TOPO. De acordo com os autores, o resultado de TEM confirmou a presença de nanopartículas com uma variedade de diferentes formas, incluindo esferas, triângulos, trapézios, bastões e hexágonos. Interessante notar que o tamanho das Co-NPs obtidas a partir de precursores organometálicos pode ser sensivelmente

modificado variando o precursor, a temperatura de síntese e tipo de polímero protetor durante a síntese das mesmas.

2.2.1.2 Preparação de nanopartículas de Co a partir de precursor Cloreto

Além dos precursores organometálicos na literatura consta uma gama de trabalhos que utiliza precursores cloretos, destacando-se o cloreto de cobalto (CoCl_2), para a síntese de Co-NPs, na presença de um agente redutor forte e estabilizantes.

Sun e Murray (1999), prepararam colóides de cobalto, utilizando um método baseado na redução do CoCl_2 na presença de agentes estabilizantes. Em um experimento típico, cloreto de cobalto anidro (1 mmol), ácido oléico (1 mmol), e dioctiléter (20 mL) foram misturados sob N_2 e aquecidos a 100°C . Trialquilfosfina (3 mmol) foi adicionada e a mistura foi então aquecida a 200°C . Uma solução de superhidreto em dioctiléter (2 mmol de superhidreto em 1 mL) foi injetada durante agitação vigorosa. Uma mudança de cor foi observada de azul escuro para preto, indicando a redução do complexo azul de Co^{2+} para formar as nanopartículas. A solução preta foi deixada sob agitação de 200°C por 20 minutos e então resfriada a temperatura ambiente. Precipitação seletiva de tamanhos foi empregada para o fracionamento dos colóides. O tamanho médio das partículas foi controlado pela seleção do tipo de alquilfosfina utilizada em combinação com o ácido oléico. Trioctilfosfina ($\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) permitiu a síntese de nanopartículas na faixa de 2 a 6 nm, já tributilfosfina ($\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$) levou à produção de partículas de 7 a 11 nm. Amostras de Co-NPs com distribuição de tamanhos extremamente estreita ($\sigma < 7\%$) foram isoladas após a síntese e posterior precipitação. Os autores empregaram o método de precipitação seqüencial de frações da dispersão e após serem centrifugadas observaram um estreitamento na distribuição de tamanhos. Cada partícula é separada da sua vizinhança por uma concha de ligante orgânico Sun e Murray (1999).

Su *et al.* (2005) utilizaram o mesmo precursor cloreto que Sun e Murray (1999), CoCl_2 , para a preparação de Co-NPs na presença de ácido oléico e trifenilfosfina (TPP). Por meio de análises de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia na região do UV-visível, os autores demonstraram que o tamanho dos nanocristais de Co poderia ser controlado modificando a razão dos dois surfactantes. Trifenilfosfina (TPP) e ácido oléico (OA) foram utilizados como estabilizantes com a finalidade de controlar o crescimento das partículas, estabilizá-las e evitar a oxidação das mesmas. Diferente dos trabalhos encontrados anteriormente na literatura, TPP, cuja estrutura

é uma pirâmide triangular foi utilizada ao invés de tributilfosfina e trioctilfosfina. O impedimento estérico do grupo fenil em TPP é maior do que aquele causado pela cadeia alquílica, podendo então ser utilizado no controle do tamanho de Co-NPs. Semelhante ao que foi descrito por Sun e Murray (1999), Su *et al.* (2005) partiram de CoCl_2 anidro, 0,32 mL de ácido oléico (OA) e 30 mL de difeniléter, sob agitação, atmosfera de N_2 e aquecimento próximo de 100°C . 0,70 g de TPP foram então adicionados e o sistema reacional foi aquecido até 210°C . Co-NPs começaram a serem formadas com a injeção de 2 mL de solução de superhidreto (LiBEt_3H) em difeniléter, sob agitação intensa. A coloração da solução foi modificada de azul para preto durante o primeiro minuto, quando as nanopartículas começaram a nuclear e crescer. A reação foi mantida a 210°C por 30 minutos sendo posteriormente resfriada até a temperatura ambiente. Após esta etapa 20 mL de etanol foram adicionados à solução preta para a dispersão das NPs. Quando a razão molar TPP/OA foi de 3:1, 5:1 e 7:1, os tamanhos de Co-NPs encontrados através de TEM foram: 6,5 , 8 e 9,5 nm, respectivamente. Segundo os autores as NPs com estrutura ϵ -Co possuíam tamanho e forma uniformes. Este resultado foi também confirmado por medidas de DRX das Co-NPs, cuja estrutura ϵ -Co estava de acordo com resultados obtidos por Sun e Murray (1999). Nos padrões de DRX a intensidade dos picos aumentou com a razão TPP/OA, revelando um aumento no tamanho das Co-NPs. Dessa forma, Su *et al.* (2005) observaram que variando a razão molar TPP/OA pôde-se controlar o tamanho das Co-NPs. Elevadas temperaturas e elevada razão precursor metálico/surfactante produzem partículas maiores Murray *et al.* (2001a). A química do agente de superfície pode também ser escolhida para controlar o tamanho das NPs. Durante o crescimento dos nanocristais, os surfactantes adsorvem sensivelmente na superfície das NPs e formam uma concha orgânica que media o crescimento das NPs, fornece estabilidade e limita oxidação após a síntese Murray *et al.* (2001b). O ácido oléico (OA) se liga fortemente na superfície das NPs durante a síntese, impedindo o crescimento das mesmas. Já a TPP se coordena reversivelmente nos sítios metálicos neutros da superfície, favorecendo crescimento rápido. O ajuste minucioso da razão de estabilizantes TPP (ligação fraca) em relação ao OA (ligação forte) pode, portanto controlar o tamanho dos nanocristais.

Kobayashi *et al.* (2003) trabalharam com a síntese, em uma solução água/etanol, de nanopartículas de cobalto recobertas por sílica monodispersa e amorfa. O tamanho das nanopartículas de Co e a espessura do material de recobrimento de sílica foram controlados por meio das condições de síntese. Os autores utilizaram $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , ácido cítrico monoidratado, 3-aminopropil-trimetoxisilano (APS), tetraetil ortossilicato (TEOS), etanol e água deionizada. A preparação das partículas de Co foi realizada por adição de 0,2 mL de

CoCl_2 $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ em H_2O para 200 mL de NaBH_4 $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em uma solução aquosa desaerada contendo ácido cítrico (4×10^{-6} (amostra 1), 2×10^{-5} (amostra 2), 4×10^{-5} (amostra 3), 2×10^{-4} (amostra 4) e $4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (amostra 5)) e a formação das partículas foi manifestada por uma dispersão de coloração cinza. Nitrogênio foi borbulhado nos frascos durante as reações. O revestimento de sílica foi preparado pela adição de uma solução etanólica contendo APS e TEOS em uma razão molar 1:9 (800 mL de etanol contendo $14,4 \mu\text{L}$ de APS e $169 \mu\text{L}$ de TEOS adicionados em 200 mL de Co coloidal aquoso), um minuto após a mistura das soluções de CoCl_2 e NaBH_4 . A razão entre citrato e íons Co^{2+} é um importante parâmetro, pois determina o tamanho do núcleo de Co no interior dos colóides núcleo-concha. Por meio de análises de TEM de partículas preparadas com diferentes razões (de 0,01 a 0,1) observou-se um contraste entre o núcleo de Co e a concha de SiO_2 . A espessura da concha de sílica também diminui, com o aumento da concentração de citrato Kobayashi *et al.* (2003). A dependência do tamanho do núcleo à quantidade relativa de citrato presente durante a formação de nanopartículas de Co é devido a adsorção de íons citrato sobre a superfície da partícula de cobalto, evitando crescimento por meio de uma dupla camada de repulsão entre partículas de cobalto carregadas negativamente.

2.2.1.3 Preparação de nanopartículas de Co a partir de Micelas Reversas

Pileni (2006) realizou a síntese de Co-NPs por meio de micelas reversas de cobalto(II)bis-2-etil-hexil-sulfocinato ($\text{Co}(\text{AOT})_2$). A sua distribuição de tamanho é relativa ao volume de agente redutor adicionado ao sistema micelar. Em um baixo volume de agente redutor as micelas fazem o papel de nanoreatores, nos quais inicia-se a nucleação e o crescimento de partículas de cobalto. No regime supersaturado as micelas são destruídas. Pileni (2006) utilizou acetato de cobalto, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, ácido láurico, boroidreto de sódio, NaBH_4 , isooctano, hexano e 2-etil-hexil sulfocinato de sódio, $\text{Na}(\text{AOT})$. A quantidade de água adicionada à solução foi fixa para obter uma concentração de água definida como $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] = 32$. NaBH_4 adicionado à solução micelar reduz os íons de cobalto. R é definido como a razão $R = [\text{NaBH}_4]/[\text{Co}(\text{AOT})_2]$. Imediatamente após a adição de NaBH_4 , a cor da solução micelar muda de rosa para preto, indicando a formação de Co-NPs coloidais. Quaisquer que sejam os valores de R os nanocristais são recobertos e, então, extraídos das micelas reversas ou surfactantes. Em uma solução contendo os nanocristais, surfactantes, água, isooctano, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido láurico, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ foi adicionado induzindo uma

ligação “quase” covalente com os átomos de cobalto localizados na interface; os nanocristais recobertos foram lavados várias vezes com etanol e centrifugados para a remoção do surfactante AOT, e um pó preto foi então obtido e redisperso em hexano. Para um baixo valor de R ($R=0,5$) foram obtidas imagens de TEM apresentando nanocristais com um ordenamento local. O tamanho médio das partículas obtido pela autora foi de 6 nm, com uma distribuição de tamanhos relativamente larga. Em $R=1,0$ as imagens de TEM apresentaram um comportamento quase similar ao observado para $R=0,5$, com um pequeno aumento no tamanho médio dos nanocristais para 7 nm, enquanto a distribuição de tamanhos diminuiu e o arranjo foi modificado para hexagonal. Para $R=8$ o diâmetro médio dos cristais aumentou, alcançando 8 nm, enquanto a distribuição de tamanhos diminuiu. Após a adição de uma grande quantidade de agente redutor as micelas são destruídas. Dessa forma, Pileni (2006) demonstrou em seu trabalho que a quantidade de agente redutor é um dos parâmetros que controla a distribuição de tamanhos dos nanocristais.

2.2.1.4 Preparação de nanopartículas de Co a partir de precursor Acetato

Murray *et al.* (2001 b) utilizaram um método de redução de sais metálicos a alta temperatura (100-300°C) na presença de agentes estabilizantes, produzindo Co-NPs monodispersas de 2-12 nm de diâmetro, utilizando técnicas padrões livres de ar. Os autores utilizaram 1,0 g (4 mmol) do precursor acetato de cobalto tetrahidratado, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, combinado com 1,28 mL (4 mmol) de ácido oléico em um frasco contendo 40 mL de difeniléter. A solução foi então, aquecida até 200°C sob purga de N_2 . Conforme a solução é aquecida, a H_2O é retirada do meio, e uma solução de coloração roxa de acetato de cobalto tetrahidratado modifica a sua cor para azulada. Quando a mistura reacional alcança 200°C, aproximadamente 2,0 mmol de TOPO são adicionados à solução. O estabilizante TOPO promove um melhor impedimento estérico às espécies de cobalto do que a tributilfosfina, diminuindo a taxa de crescimento das nanopartículas de Co. Em um frasco separado, 2,1 g do agente redutor 1,2 dodecanotiol é dissolvido em 10 mL de octiléter e aquecido até 80°C. Esta solução é transferida utilizando uma seringa ao frasco reacional a 240°C. A coloração da solução modifica de azul para preto no período de 2 minutos, e as nanopartículas de Co nucleiam e crescem. A reação permanece na temperatura de 240°C por 10 minutos até que todos os reagentes sejam consumidos. A dispersão é resfriada, e etanol é adicionado para isolar as Co-NPs na forma de um precipitado preto. Esta preparação produz

amostras de nanopartículas de Co com uma distribuição de tamanhos com desvio de aproximadamente 10%, a qual é então estreitada por precipitação seletiva para aproximadamente 5% (Murray *et al.*, 2001 b).

A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático de um modelo de nanopartícula com um núcleo metálico cristalino, superfície oxidada, e uma monocamada de estabilizante orgânico (surfactantes).

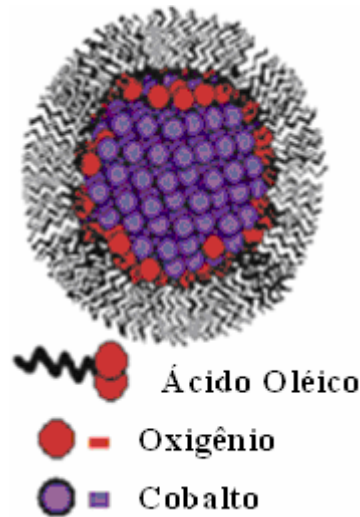


Figura 4 : Modelo de nanopartícula com núcleo metálico, superfície oxidada e monocamada de estabilizante orgânico, surfactante (Murray *et al.*, 2001 a)

O tamanho das nanopartículas pode ser modificado pelo ajuste da razão dos agentes de recobrimento em relação ao sal metálico, como também pela seleção do agente estabilizante (organofosfina). Elevadas razões metal/estabilizantes resultam Co-NPs maiores, enquanto organofosfinas mais impedidas favorecem a formação de nanopartículas menores. Segundo análises de TEM, as Co-NPs apresentaram uma distribuição de tamanhos com desvio de aproximadamente 6%. Análises de HRTEM mostraram que as Co-NPs apresentaram um diâmetro médio de 7nm. Uma inspeção cuidadosa revela um espaçamento entre os planos de aproximadamente 2Å , consistente com o espaçamento de $2,02\text{Å}$ dos planos (002) e um espaçamento de $1,91\text{Å}$ dos planos (101) do Co na estrutura hcp. Estudos de uma quantidade grande de imagens HRTEM e difração de raios X indicaram que as nanopartículas possuem predominantemente, estruturas hcp, coincidentes com os dados de Puentes *et al.* (2002). O padrão destas amostras de nanopartículas de Co são consistentes com a estrutura interna hcp e alguns planos de fcc ao longo da direção (002) consistentes com análises em DRX. (Murray *et al.*, 2001 b).

Wu *et al.*(2004) também prepararam uma suspensão coloidal de Co-NPs . Os autores destacaram a necessidade de as partículas magnéticas, como as de Co serem recobertas com um surfactante, o ácido oléico, durante a síntese química, a fim de obter um colóide de nanopartículas bem disperso. Os autores realizaram medidas de TEM das Co-NPs preparadas e encontraram que o tamanho médio de partícula foi cerca de 15 a 20 nm de diâmetro. A alta magnificação mostrou que as partículas não são completamente esféricas. Para uma melhor compreensão a respeito do mecanismo de adsorção do ácido oléico sobre a superfície das nanopartículas de cobalto, Wu *et al.*(2004) realizaram estudos de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), tanto do ácido oléico puro quanto das Co-NPs recobertas pelo ácido oléico, e os resultados estão apresentados na Figura 5.

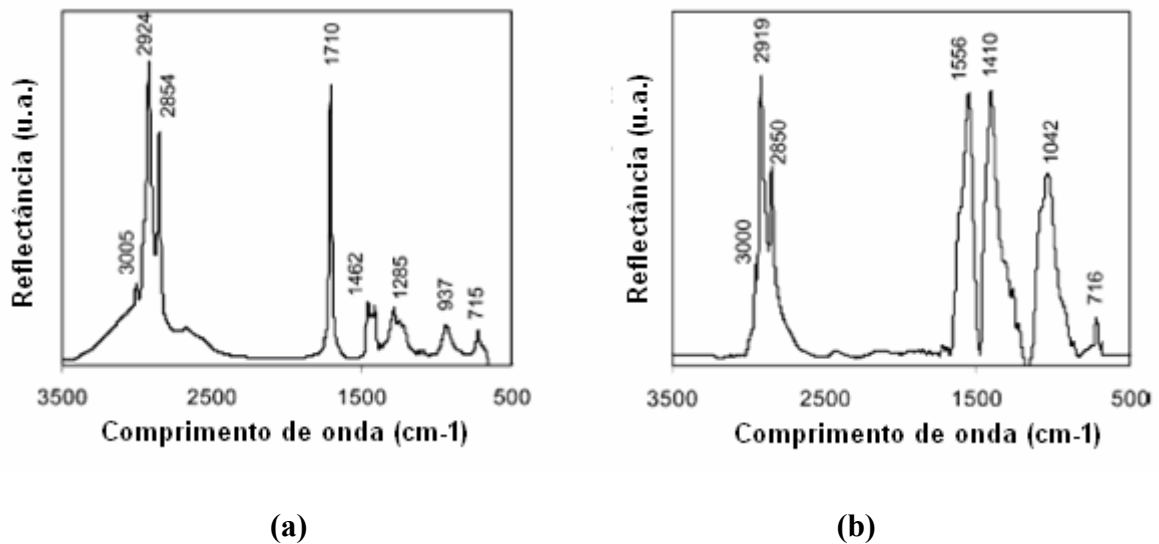


Figura 5 : Espectros de FTIR de : (a) Ácido oléico puro e (b) Nanopartículas de cobalto recobertas por ácido oléico Wu *et al.* (2004).

Os resultados experimentais realizados por este grupo constataram que a banda C=O, referente ao grupo carboxil, que está presente a 1710 cm^{-1} no espectro na região IR do ácido oléico puro, está ausente no espectro das nanopartículas de cobalto recobertas por ácido oléico. Em contraponto, duas bandas a 1556 e 1410 cm^{-1} são características de estiramentos assimétricos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$. Isto indica que o ácido oléico é quimissorvido na forma de carboxilato sobre as nanopartículas de Co, e os dois átomos de oxigênio no carboxilato estão coordenados simetricamente nos átomos de Co Wu, Fu (2004).

Quando o tamanho das partículas diminui, os efeitos de superfície das nanopartículas se tornam mais significativos devido a um aumento na fração de volume de átomos superficiais na partícula e é muito difícil isolar Co-NPs sem um surfactante, em parte porque as forças entre as partículas são grandes. De acordo com Wu, Fu (2004) em função do ácido

oléico ser amplamente utilizado como surfactante em sínteses coloidais, este estudo pode ser de grande auxílio para o entendimento das interações químicas entre o surfactante e as nanopartículas metálicas.

2.3 Reforma a Vapor do Etanol

O etanol, entre os combustíveis líquidos, representa uma fonte de hidrogênio considerável, pois pode ser produzido por meio de fontes de energia renováveis (biomassa), além de ser menos tóxico que o metanol e outros hidrocarbonetos Fatsikostas e Verykios (2005).

A reação global de reforma a vapor do etanol (1.1) produz 6 moles de hidrogênio por mol de etanol.



A termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol pode ser estudada segundo duas formas de fornecimento de calor, uma externa e outra interna Srisiriwat *et al.* (2006). Na reforma em que o calor é fornecido externamente, o combustível é queimado com o intuito de fornecer o calor necessário à reação de reforma. Quando este combustível é proveniente de gases não convertidos no processo de reforma, o processo é considerado economicamente viável. No caso da reforma em que o calor é fornecido internamente, o ar é co-alimentado com etanol e água e o calor é fornecido por combustão de uma fração de etanol. Ioannides e Neophytides (2000) observaram que as condições de trabalho mais favoráveis para a produção de hidrogênio, para ambas maneiras de fornecimento de calor, residem em trabalhar a uma pressão próxima a pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 900K e razão de alimentação água/etanol estequiométrica ($R=3$).

Garcia e Laborde (1991) analisaram a reforma do etanol considerando a existência de somente espécies gasosas em equilíbrio. Os autores observaram os efeitos de temperatura e pressão e razão de alimentação água/etanol. A faixa de temperatura considerada foi de 400 a 800K, a pressão de 1 a 9 atm e a razão de alimentação água/etanol foi de 10/1 a 1/10. Assim, os parâmetros de reação que produziram os melhores resultados foram; pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 650K e água em excesso.

Alguns estudos a respeito da reação de reforma a vapor mostram que ocorre desativação dos catalisadores, devido a formação e deposição de carbono. Estudos termodinâmicos destacam a necessidade de se trabalhar com uma razão água/etanol elevada, considerada uma condição desfavorável a formação de carbono. Entretanto, aumentando-se a quantidade de água no sistema, o custo operacional se eleva Garcia e Laborde (1991).

Considerando o alto custo acarretado na evaporação da água para a reação de reforma a vapor do etanol, uma razão água/etanol próxima do valor estequiométrico ($R=3$) parece ser adequada para a produção de hidrogênio. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores ativos para este processo representa um grande interesse no intuito de se obter máxima produção de hidrogênio com baixo custo operacional.

Liberatori (2004) realizou estudos da velocidade de decomposição do etanol em fase homogênea, isto é, sem a presença do catalisador, e seletividade de produtos, em função da temperatura.

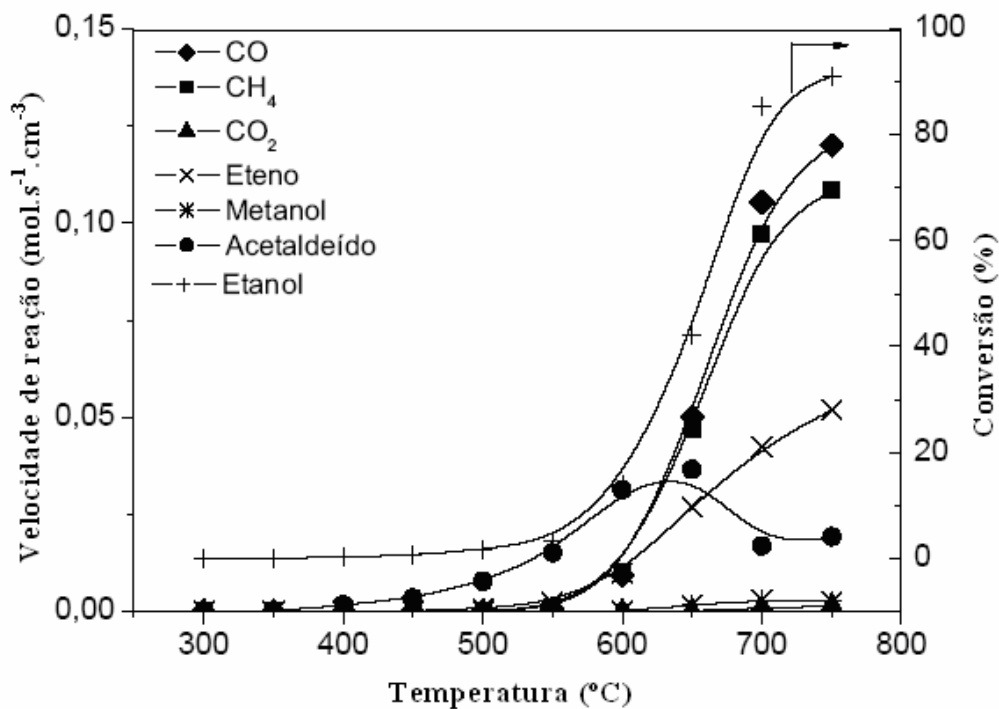


Figura 6 : Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar $H_2O/EtOH = 3$, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h e sem catalisador) Liberatori (2004).

A Figura 6 mostra que para temperaturas até 600°C tem-se predominantemente a reação de desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído. Acima de 550°C inicia-se a formação de CO e CH₄ (equimolarmente). Em aproximadamente 620°C, acetaldeído passa por

um máximo, que coincide com a inflexão nas curvas de CO e CH₄, o que sugere que a decomposição do acetaldeído proporciona a formação desses produtos. Dessa forma, ocorre a reação de decomposição do etanol em fase homogênea, através de reações em série:



Um estudo a respeito de diferentes razões água/etanol na alimentação do reator em uma transformação em fase homogênea também foi realizado. O resultado obtido neste estudo mostra que a decomposição do etanol em fase homogênea, em função da temperatura é praticamente independente da razão água/etanol na alimentação do reator Liberatori (2004). O autor observou a ocorrência da reação de desidratação do etanol, com a formação de eteno a temperaturas acima de 600°C. Além disso, os produtos CO e CH₄ são formados equimolarmente, ou seja, as reações de reforma do CH₄ ou de deslocamento gás-água em fase homogênea são desprezíveis em temperaturas abaixo de 600°C.

Em análises termodinâmicas do processo, o metano é o principal produto de reação a temperaturas moderadas, enquanto que elevadas temperaturas de reação e elevada razão molar água/etanol favorecem a produção de gás rico em hidrogênio Galvita *et al.* (2001)

Análises das concentrações de CO, CO₂, CH₄ e H₂ em relação a temperatura, provam que para todas as temperaturas as concentrações obedecem as seguintes equações Galvita, Semin (2001):

$$[\text{H}_2] = [\text{CH}_4] + [\text{CO}_2] \quad (2.1.2)$$

$$[\text{CH}_4] = [\text{CO}_2] + [\text{CO}] \quad (2.1.3)$$

Dessa forma, CH₄, CO e H₂ são os produtos primários da decomposição do etanol:



Já o CO₂ é um produto secundário, formado por meio da reação de Shift de deslocamento gás-água:



Uma outra reação pode ser observada:



2.4 Catalisadores

Dentre os catalisadores que apresentam atividade para a reação de reforma do etanol, aqueles a base de cobalto destacam-se pela elevada produção de hidrogênio Haga *et al.* (1997).

Batista *et al.* (2003) estudaram a reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Co suportados em sílica, alumina e magnésia utilizando uma razão água/etanol estequiométrica (3:1). Elevados níveis de conversão (>90%) foram obtidos para a reforma a vapor do etanol sobre todos os catalisadores estudados, o que sugere que o Co é um centro ativo para este processo catalítico Batista *et al.* (2003). O hidrogênio é o principal constituinte dos efluentes de reação, os quais também contém CO, CO₂ e CH₄. No caso do Co/Al₂O₃, uma quantidade significativa de etileno foi detectada no vapor gasoso, em decorrência da desidratação do etanol nos sítios ácidos da alumina. Co/SiO₂ resultou elevada quantidade de CH₄ como produto gasoso e Co/MgO a quantidade de CO produzida foi elevada Batista, Santos (2003). Os autores observaram que a decomposição do etanol determina a formação de CH₄ para todos os catalisadores. Uma quantidade considerável de carbono foi depositada sobre todos os catalisadores após 8-9hs de reação, sendo que uma quantidade maior foi encontrada para Co/Al₂O₃, sugerindo que os sítios ácidos da alumina podem promover a quebra das moléculas de etanol. Os autores demonstraram que a formação de coque é a principal razão para a queda da atividade do catalisador durante longos períodos de operação no interior do reator de reforma a vapor.

Por meio dos dados obtidos da literatura, pôde-se observar que os catalisadores de cobalto são ativos para a reação de reforma a vapor do etanol. Os catalisadores a base de cobalto acima citados foram todos preparados por métodos de impregnação tradicional de sais metálicos sobre os suportes (SiO₂, Al₂O₃ e MgO). Busca-se, portanto, uma maneira diferente de preparar catalisadores de cobalto. Neste trabalho será estudada a reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de cobalto, metal não nobre, preparados por impregnação de nanopartículas de cobalto, sintetizadas segundo Pundes, Krishnan (2001) sobre um suporte

neutro, com o intuito de investigar as propriedades de nanopartículas metálicas aplicadas à reforma a vapor do etanol.

O suporte escolhido influencia nas propriedades dos catalisadores, no sentido de melhorar a sua atividade, estabilidade e deposição de carbono, mas não determina propriamente as propriedades catalíticas do metal. Dessa forma, o suporte escolhido neste trabalho foi à sílica aerosil, devido a sua neutralidade, pois não deve modificar as propriedades eletrônicas do metal suportado e não apresenta acidez elevada, como a Al_2O_3 , que pode desidratar o etanol durante a reação.

3 Objetivo

Este resultado tem como objetivo preparar nanopartículas de cobalto suportadas em sílica, caracteriza-las e estudar o seu comportamento na reforma a vapor do etanol.

4 Materiais e Métodos

O método utilizado na preparação de nanopartículas de Co (Co-NPs) foi baseado na decomposição térmica de um composto carbonílico, o octacarbonil dicobalto na presença de surfactantes orgânicos, ácido oléico e óxido de trioctilfosfina. Após a síntese, as nanopartículas foram impregnadas em SiO₂ sob atmosfera inerte. Os catalisadores após serem ativados termicamente foram testados na linha de reforma a vapor do etanol.

4.1 Reagentes utilizados

4.1.1 Sólidos

- O suporte sílica utilizado foi uma sílica aerosil-90 Degussa, com 90 m²/g
- O precursor de cobalto octacarbonil dicobalto, Co₂(CO)₈ (1-5% hexano), da marca Alfa Aesar;
- O estabilizante óxido de trioctilfosfina (TOPO), da marca Alfa Aesar.

4.1.2 Líquidos

- Metanol (99,8%), da marca Merck;
- 1,2-diclorobenzeno (99%), da marca Aldrich;
- Octanol e octano , da marca Merck;
- Ácido oléico (97%), da marca Acros Organic;
- Etanol absoluto, da marca J.T. Baker.

4.1.3 Gases

Para os testes de atividade dos catalisadores , os gases utilizados foram o He (gás hélio) e o H₂ (gás hidrogênio), ambos com 99,997% de pureza, da marca A.G.A.

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Síntese nas Nanopartículas de Co

Considerando a simplicidade do processo de síntese e a disponibilidade de reagentes, optou-se por iniciar o estudo com a síntese de nanopartículas de Co, conforme a metodologia proposta por Puentes *et al.* (2001), método este baseado na decomposição térmica de um organometálico.

O sistema a ser utilizado na síntese, apresentado na Figura 7, consiste de um balão de três vias (100mL) acoplado a um condensador de refluxo e linhas de vácuo e N₂. Em uma das vias do balão encontra-se um termopar conectado a um controlador de temperatura.

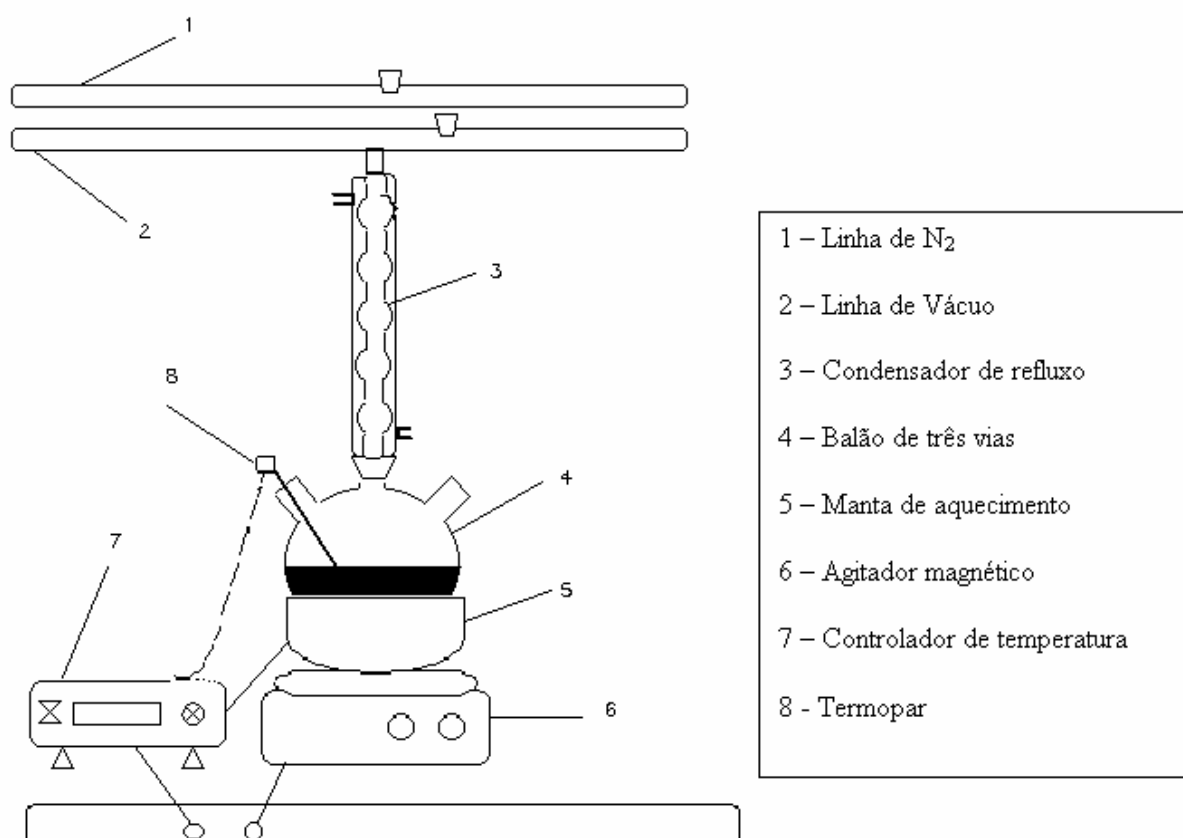


Figura 7 : Esquema utilizado na preparação de Co-NPs

Primeiramente, adicionou-se 100mg de óxido de trioctilfosfina (TOPO) e iniciou-se o aquecimento (até 80°C) para fundir o óxido. Em seguida foram feitas várias purgas com N₂ com o intuito de retirar a água do sistema. Foi feito um vácuo por todo sistema por 30 minutos.

No interior de uma câmara seca (Dry-Box) foram preparadas as seguintes soluções:

- **Solução 1:** Em 14,4 mL de 1,2-diclorobenzeno adicionou-se um certo volume de ácido oléico, que poderia variar, de acordo com a faixa de tamanho de partícula desejado (ver tabela 4.1);
- **Solução 2:** Adicionou-se 0,54g de octacarbonil dicobalto (Co₂(CO)₈) em 3 mL de 1,2-diclorobenzeno. O frasco foi agitado em um agitador de tubos.

Após os 30 minutos de vácuo no sistema reacional, o vácuo foi desligado e iniciou-se a passagem de N₂ pelo balão.

Adicionou-se a Solução 1 ao balão de síntese por uma das vias do balão, com o auxílio de uma seringa. A temperatura foi elevada até 180°C.

Adicionou-se a Solução 2 ao balão de síntese sob alta agitação de uma só vez. O balão foi isolado com lã de vidro e papel alumínio, mantendo a temperatura a 180°C, por 15 minutos.

Após o tempo de formação das partículas o aquecimento foi desligado.

Quando a temperatura do sistema chegou a aproximadamente 50°C adicionou-se lentamente cerca de 80 mL de etanol (ou metanol) em excesso ao balão, o qual foi borbulhado N₂ e em seguida, alíquotas foram retiradas e posteriormente centrifugadas a 3000 rpm por 6min, descartando-se o sobrenadante. As alíquotas foram todas retiradas e centrifugadas no mesmo frasco, com o objetivo de diminuir perdas de material.

Adicionou-se 3 mL de uma solução contendo 94% octano – 5% octanol – 1% ácido oléico no frasco contendo as partículas recém precipitadas e agitou-se bem. Após a preparação desta suspensão de nanopartículas elas foram impregnadas em SiO₂ sob atmosfera inerte (Dry-Box), segundo item 4.2.3.

Para a análise das partículas por TEM, adicionou-se 3 gotas de uma solução contendo ácido oléico:butanol (1:1 v/v) sobre as nanopartículas recém-sintetizadas e precipitadas.

4.2.2 Variação no tamanho das partículas

Com o intuito de se obter um controle na faixa de tamanhos de partículas em cada síntese, a razão ácido oléico/precursor foi modificada para cada amostra, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 : Tamanho esperado de partículas de Co, Volume de ácido oléico adicionado e razão ácido oléico/precursor

Legenda	Tamanho esperado de partículas de Co	V_{ácido oléico adicionado} (mL)	R_{ácido oléico/precursor}
CoG	Grande	0,1	0,2
CoM	Médio	0,2	0,4
CoP	Pequeno	0,4	0,8
CoP _{met}	Pequeno	0,4	0,8

4.2.3 Impregnação das nanopartículas no suporte

A suspensão de Co-NPs redispersas foi gotejada lentamente sobre 1 g de suporte sílica, em um vidro de relógio, misturando com espátula até a formação de um gel. Este material foi mantido sob atmosfera inerte em temperatura ambiente, durante uma noite para a secagem.

4.2.4 Preparação do catalisador 9%Co/SiO₂

Para a amostra de Co/SiO₂, utilizou-se o catalisador preparado conforme Rodrigues (2001), de forma a compor um catalisador com 9% de Co. O precursor foi obtido por impregnação incipiente a partir de soluções de nitrato de cobalto hexahidratado. Quantidade suficiente apropriada de nitrato de cobalto foi dissolvida em metanol, seguindo a relação de 5 mL de água para cada grama de suporte (sílica com 90 m²/g – aerosil-90, da marca Degussa). Adicionou-se a essa solução em um béquer de polietileno contendo o material do suporte. Misturou-se solução com a sílica até a formação de um gel homogêneo. Este gel foi submetido a secagem em estufa por 24 horas. Após esta secagem, os precursores foram

submetidos ao seguinte tratamento térmico, conforme o estudo realizado por Rodrigues e Bueno (2002): a amostra foi inicialmente submetida à secagem em atmosfera renovável de N_2 , com fluxo de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$, elevando-se a temperatura até 100°C com uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantendo-se nesta temperatura por 1 hora. Em seguida, realizou-se a etapa de decomposição do nitrato. Elevou-se a temperatura de 100°C até 400°C a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar sintético, com fluxo de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$, mantendo-se nesta temperatura por 1 hora. Após este tratamento térmico o catalisador deve passar por mais uma etapa de ativação para a redução do óxido de cobalto.

4.3 Ativação dos catalisadores

Os catalisadores metálicos foram submetidos a um tratamento térmico, também chamado de ativação, em hidrogênio. A ativação foi efetuada em fluxo de H_2 com vazão de $36 \text{ cm}^3/\text{min}$ segundo as condições da Tabela 3.

Tabela 3 : Tratamento térmico das amostras de nanocatalisadores de Co

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Velocidade de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Período (min)
98	2	30
200	2	60
350	10	120

Para resfriar a amostra manteve-se o fluxo de H_2 até 200°C , depois mudou-se o fluxo para He ou N_2 .

Já o catalisador convencionalmente preparado por impregnação foi submetido a uma redução, também chamada etapa de ativação, em hidrogênio. A ativação foi efetuada em fluxo de H_2 , com vazão de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ a 500°C por 3 horas, na velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ Rodrigues e Bueno (2002). A temperatura final de ativação foi baseada nas análises de redução a temperatura programada, realizada por Liberatori (2004).

4.4 Caracterização dos catalisadores

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Alta Resolução (HRTEM)

As análises de HRTEM foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). As nanopartículas anteriormente preparadas foram redispersas em uma mistura contendo 94% octano – 5% octanol – 1% ácido oléico e posteriormente agitadas em um ultrassom. Uma grade de carbono foi depositada sobre uma membrana de papel em uma Placa de Petri. Sobre a grade foram gotejadas delicadamente duas gotas do colóide de nanopartículas e submetidos a análise de TEM.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, da marca JEM 3010 URP, com filamento termo-iônico de LaB6 (alto brilho), voltagem e aceleração de 300KV, Peça Polar URP, 1,7Å de resolução pontual, câmera digital para aquisição de imagens com 1024X1024 pixels de resolução (Gatan 194SC) e Câmera de TV com intensificados de Imagem Gatan 622.

4.4.2 Análise Química Elementar

A composição química das amostras dos catalisadores preparados por impregnação de nanopartículas sobre o suporte sílica foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AA INTRALAB 1475 – EAA).

4.4.3 Área superficial total (S_{BET}) e volume de poros (V_P)

As amostras dos catalisadores foram inicialmente submetidas ao tratamento térmico apresentado na Tabela 3. As medidas de área superficial total e volume de poros das amostras foram realizadas no equipamento Quanta Chrome Nova 1200. Os dados foram obtidos pelo fluxo de uma mistura de 10% N_2 /He como gás de medida. Os cálculos foram feitos a partir dos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio a temperatura de -196°C .

4.4.4 Quimissorção de H_2

As medidas de área Metálica dos catalisadores estudados foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, em um aparelho QUANTACHROME INSTRUMENT , modelo AUTOSORB – 1 – C, GAS CHEMISORB SYSTEM)

Inicialmente, o reator de quartzo foi lavado com uma solução de água régia ($\text{1HNO}_3\text{:3HCl}$) recém-preparada , água deionizada e posteriormente foi seco em estufa (100°C). O reator foi montado com uma camada de lã de vidro, outra camada de catalisador (massa = 0,050g) e mais uma camada de lã de vidro com o intuito de proteger a amostra do vácuo que é feito durante a análise. O reator foi então encaixado na estação de análise e envolta por um forno elétrico ligado à um controlador de temperatura. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em H_2 , já no interior do reator de quimissorção, nas mesmas condições apresentadas anteriormente na Tabela 3. Após o tratamento térmico, a temperatura do reator foi baixada (sob vácuo) até a temperatura de quimissorção de H_2 (50°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$) e permaneceu nessa temperatura até o final da análise.

4.4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO)

Utilizando-se um micro-reator da célula DRIFT (célula utilizada na análise de reflectância difusa na região do infravermelho), os catalisadores foram submetidos a um processo de tratamento térmico, sob fluxo de mistura de $(72,5\%)\text{N}_2/ (27,5\%)\text{H}_2$, de acordo com a Tabela 3. Antes do tratamento térmico coletou-se um espectro de KBr, como referência. Iniciou-se o aquecimento referente a tratamento térmico da amostra e após concluído cada patamar de temperatura, a temperatura foi reduzida até a 25°C , sob fluxo de N_2 , e foi coletado o espectro da amostra.

Após a estabilização da temperatura da célula DRIFT em 25°C , foi realizado o estudo da adsorção de CO sobre os catalisadores por meio de pulsos de CO em fluxo de N_2 . Após cada pulso, aguardavam-se cinco minutos, para então ser realizada a aquisição dos espectros no infravermelho, repetindo a operação até a estabilização da intensidade das bandas do CO adsorvido.

4.5 Ensaios Catalíticos

As análises de atividade catalítica dos catalisadores, bem como a sua seletividade para os diversos produtos da reação de reforma a vapor do etanol, foram realizadas em um reator tubular de quartzo em leito fixo (dimensões do reator: comprimento = 23 cm e diâmetro interno = 0,8 cm), representado na Figura 8 (a), e a vazão de alimentação da mistura reacional água/etanol foi de 2 mL/h. O equipamento utilizado neste processo está representado na Figura 8 (b).

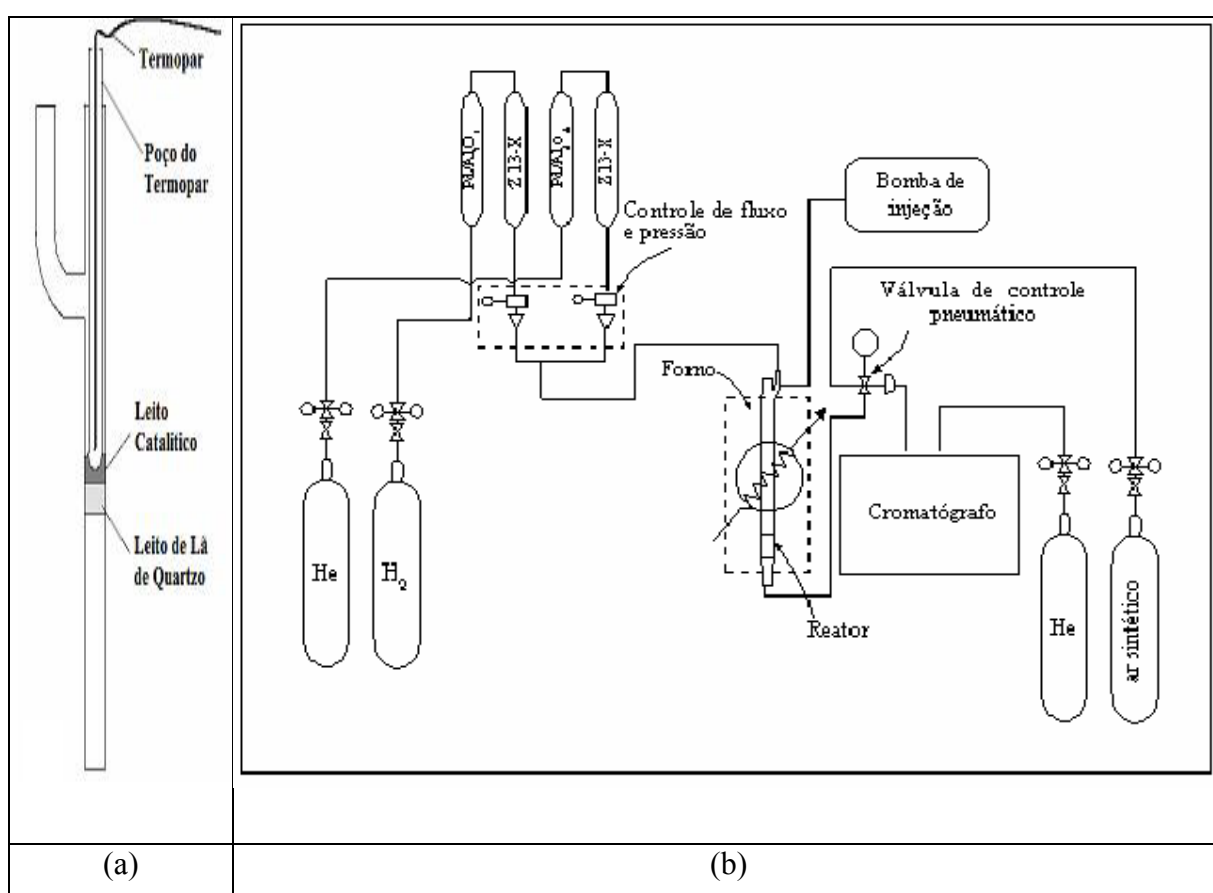


Figura 8 : (a) Esquema de montagem do reator e (b) Equipamento utilizado nos testes de atividade catalítica e seletividade de produtos de reação

O equipamento apresentado na Figura 8 (b) possui um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo mássico, um medidor de pressão, um forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian 3600 CX acoplado a uma “Workstation”. A mistura de reagentes (etanol e água) foi alimentada ao reator com o auxílio de uma bomba de injeção (KD Scientific – Model 100) acoplada ao reator, com o ajuste da vazão desejada. A composição dos produtos de saída foi analisada em linha por cromatografia

gasosa, empregando uma coluna de 4,5 m de Carbowax 20M com 20% de chromosorb-W depositado (80/100 mesh), e utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD).

4.5.1 Procedimento Experimental

Os catalisadores preparados foram utilizados na reação de reforma a vapor do etanol, no equipamento representado na Figura 8 (b) Os testes foram realizados a uma pressão próxima à pressão atmosférica, segundo o procedimento experimental descrito abaixo:

- Limpeza do reator com água régia (3 mL HCl: 1 mL HNO₃) , seguido de lavagem com água deionizada e secagem em estufa;
- Carregamento do reator com 160 mg de amostra tanto para os ensaios de atividade para reação de reforma a vapor do etanol quanto para os de hidrogenólise do etanol;
- Ativação dos catalisadores em H₂ (36 cm³/min), conforme foi descrito em 4.3;
- Aquecimento do reator até a temperatura de operação das análises: faixa de 250 a 600°C
- Gás de arraste:
 - He (10 cm³/min), para a reação de reforma a vapor do etanol;
 - H₂ (10 cm³/min), para a reação de hidrogenólise do etanol.
- Alimentação do reator*:
 - (H₂O: EtOH)* = 6:1, para a reação de reforma a vapor do etanol;
 - (H₂O: EtOH)* = 0:1, para a reação de hidrogenólise do etanol.

*A bomba de vazão foi ajustada para alimentar o reator em 2mL/h;

A determinação da composição dos produtos da reação foi realizada por análise cromatográfica.

4.5.1.1 Análise Cromatográfica

4.5.1.1.1 Condições operacionais do cromatógrafo

As condições operacionais do cromatógrafo incluem:

- Gás de arraste: He ;
- Gás para giro da válvula do injetor: Ar sintético
- Vazão dos gases de arraste: 30 mL/min;
- Temperatura da coluna: 54°C por 3,5 min, seguido de aquecimento com rampa de 30°C/min até 110°C, mantido neste patamar por 7 min;
- Temperatura do injetor: 170°C;
- Temperatura do detector de condutividade térmica (TCD): 150°.

4.5.2 Análise dos efluentes do reator

Os dados obtidos no decorrer das reações de reforma e hidrogenólise do etanol foram trabalhados segundo as seguintes variáveis:

- Número de moles;
- Conversão do etanol;
- Distribuição de produtos;

4.5.2.1 Número de moles

O número de moles de cada componente no volume da mistura gasosa analisado foi obtido utilizando-se a expressão 4.4.2.1:

$$\text{Moles}_i = A_i / \text{RTR}_i \quad (4.4.2.1)$$

Em que:

Moles_i = número de mols da espécie i;

A_i = Área do pico correspondente à espécie i no cromatograma;

RTR_i = Fator de resposta térmica relativa da espécie i, (mol⁻¹).

4.5.2.2 Conversão do Etanol

O grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j foi calculado mediante a relação apresentada em 4.4.2.2:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{\sum_j (v_j \text{ Mols } j)}{\sum_i (v_i \text{ Mols } i)} \quad (4.4.2.2)$$

Em que:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j ;

i = refere-se a todas as espécies presentes na corrente de saída, exceto H_2 ;

j = refere-se a todos os produtos da reação, excluindo o etanol e H_2 ;

v_i = número de moles de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i ;

v_j = número de moles de etanol necessários para a formação de um mol da espécie j .

4.5.2.3 Distribuição dos produtos

A distribuição dos diferentes produtos da reação determinada pela equação 4.5.2.3:

$$\text{Distribuição de produtos}_k = \frac{v_k \text{ Mols } k}{\sum_k (v_k \text{ Mols } k)} \quad (4.4.2.3)$$

Em que:

Distribuição de produtos_k = distribuição de produtos da reação em termos de conversão para cada produto k ;

k = refere-se a todos os produtos da reação, exceto H_2 .

5 Resultados e Discussão

Os resultados deste trabalho estão divididos em duas partes:

1. A primeira parte apresenta os resultados referentes à caracterização das nanopartículas e catalisadores de cobalto;
2. Na segunda parte, constam os resultados de atividade catalítica destas nanopartículas suportadas em SiO_2 nas reações de reforma a vapor e hidrogenólise do etanol.

5.1 Caracterização

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O primeiro método escolhido para caracterizar tanto as nanopartículas, como também os catalisadores foi a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

5.1.1.1 Nanopartículas

As amostras de nanopartículas recém-sintetizadas foram nomeadas CoG, CoM, CoP, CoP_{met}, segundo a razão ácido oléico/precursor empregada na síntese das mesmas, de acordo com a Tabela 2.

A Figura 9 apresenta os resultados de TEM da amostra CoG.

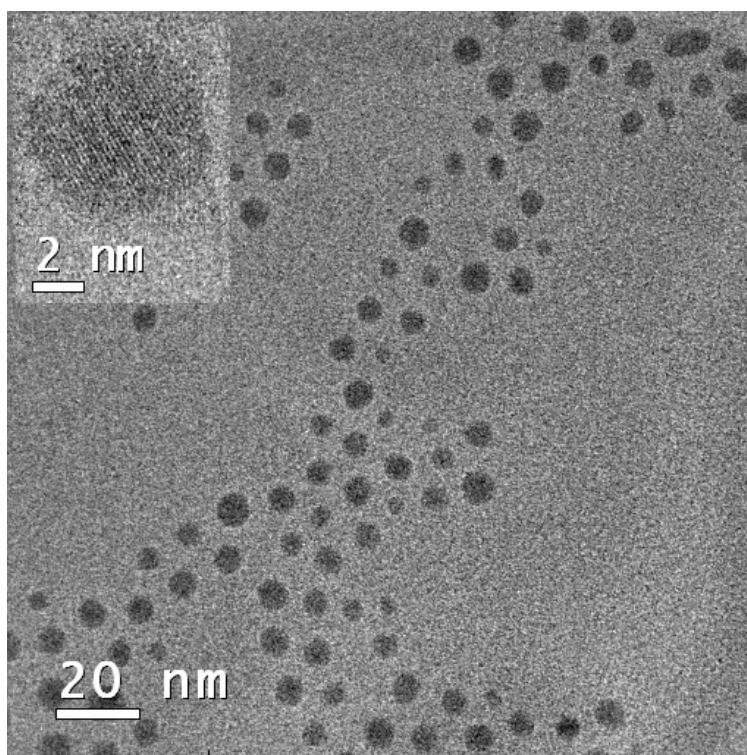


Figura 9 : Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoG

Na Figura 9 observa-se que as nanopartículas CoG apresentam uma distribuição de tamanho de partículas larga, em que podem ser observada partículas de tamanhos entre 4 e 17 nm. A menor quantidade de ácido oléico utilizado na síntese contribuiu para a formação de

partículas maiores, já que o ácido oléico recobre a superfície das partículas e, portanto, regula o seu crescimento. No detalhe em HRTEM, é possível ver os planos cristalinos, com periodicidade de 2.0 \AA , sugerindo a presença de partículas metálicas ((Murray *et al.*, 2001).

Na Figura 10 são apresentadas imagens de TEM de nanopartículas (CoG) de cobalto antes e após a separação por precipitação. Na Figura 10(a) observa-se que as partículas obtidas nesta síntese apresentam uma distribuição de tamanhos larga. Sendo assim, realizou-se uma etapa posterior a síntese, a precipitação seletiva de tamanhos de partículas. As partículas que precipitaram na primeira etapa, ou seja as de maior tamanho, foram descartadas, o sobrenadante foi submetido a um novo processo de precipitação, com adição de mais etanol e a fração de partículas precipitada nesta etapa foi, então, separada para análise. (Figura 10 (b)).

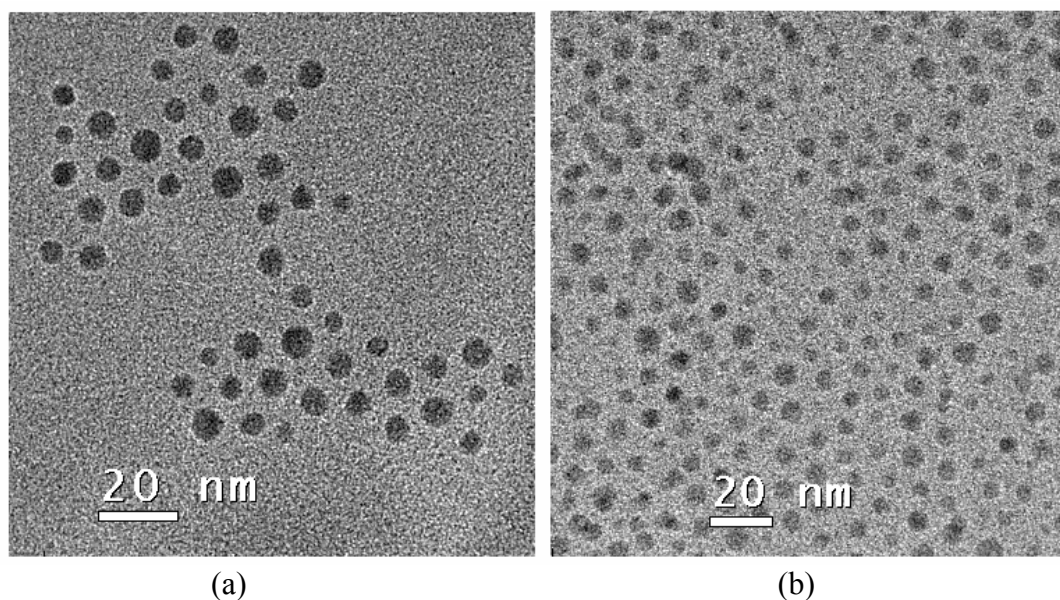


Figura 10 : Imagens de TEM de nanopartículas (CoG) de cobalto: (a) antes da separação por precipitação e (b) após a separação por precipitação.

Para melhor avaliar a separação por precipitação seletiva das partículas apresentadas na Figura 10, realizou-se uma análise de distribuição de tamanhos, representada na Figura 11.

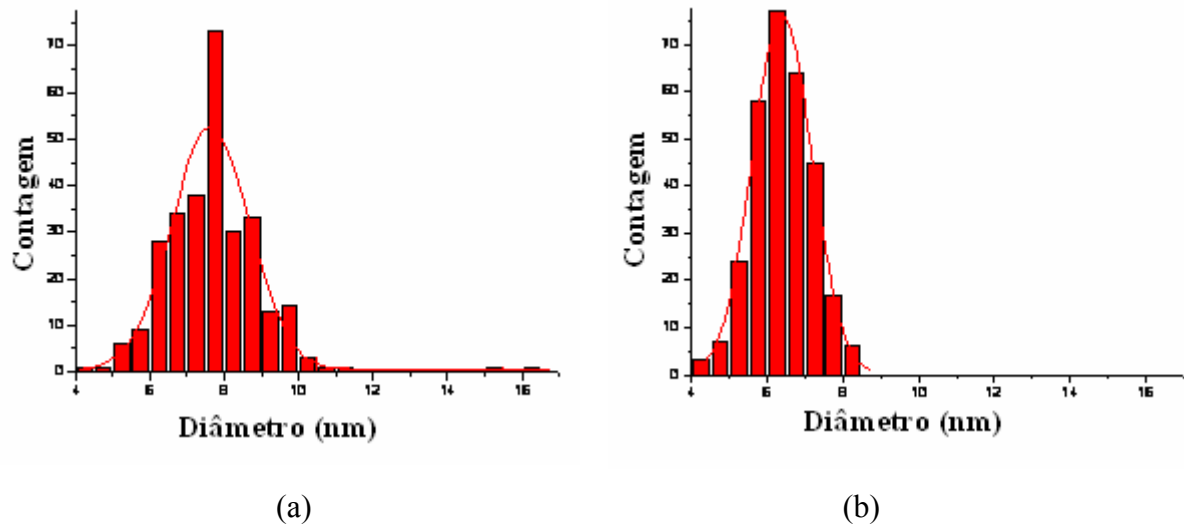


Figura 11 : Distribuição de tamanho das nanopartículas CoG: (a) antes da separação e (b) após a separação.

A Figura 11 (a) apresenta a distribuição de tamanho do diâmetro das nanopartículas antes da separação por precipitação. As partículas apresentam um diâmetro médio de 7,5 nm. Observa-se neste resultado uma larga distribuição de tamanhos no diâmetro das partículas obtidas nesta síntese (CoG). Isso sugere que o volume de ácido oléico não está em quantidade suficiente, permitindo o crescimento das partículas com diâmetros maiores, sem controle estreito no tamanho das mesmas.

Na Figura 11 (b) observa-se que o processo de separação das nanopartículas de cobalto por precipitação seletiva resultou um tamanho médio de 6,4 nm. Este resultado foi também representado em termos de distribuição acumulativa, na Figura 12.

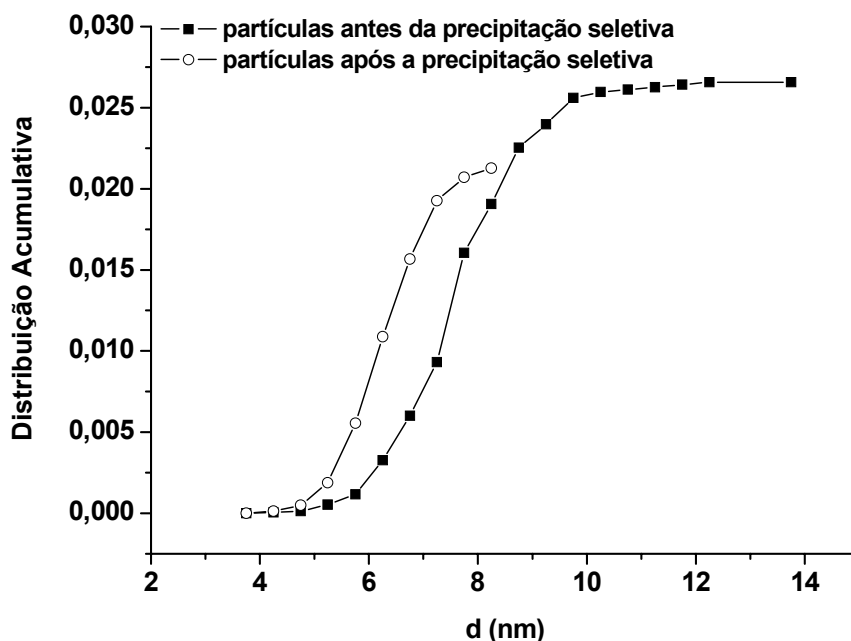
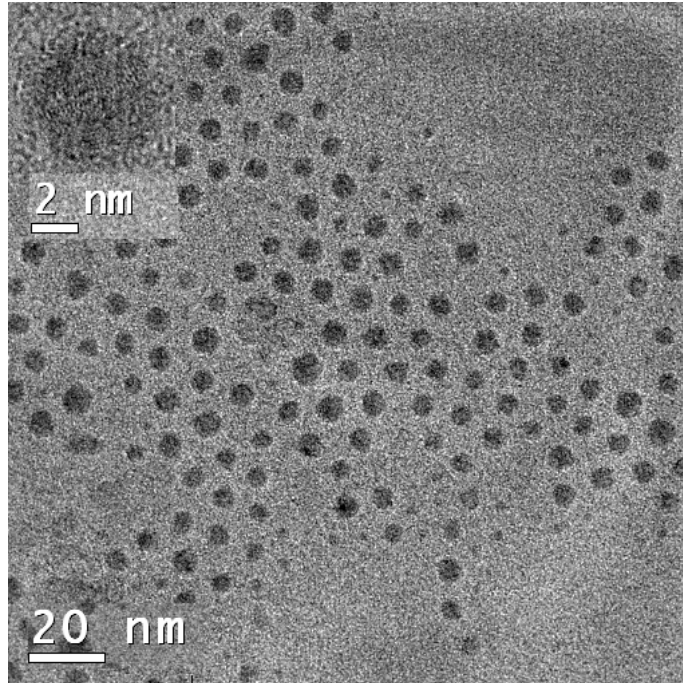


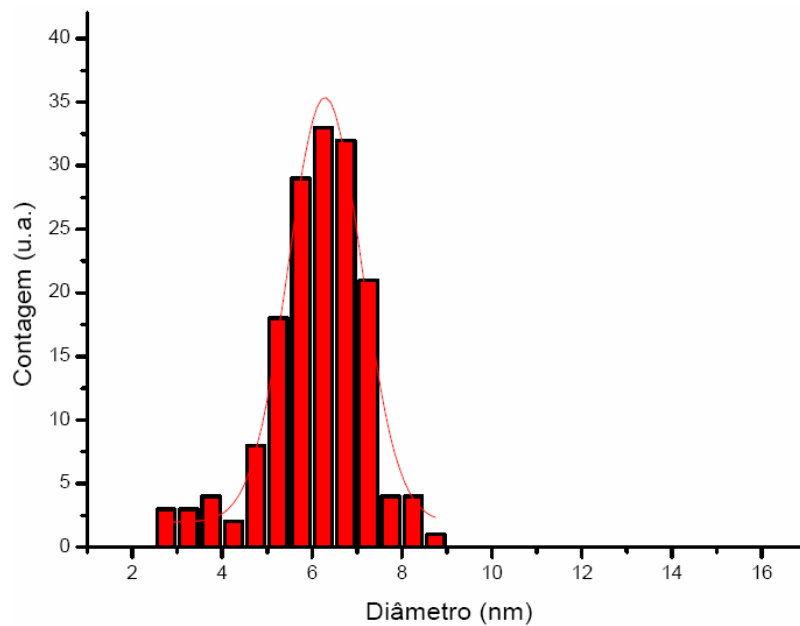
Figura 12 : Distribuição acumulativa de diâmetro das nanopartículas CoG antes e após a separação por precipitação

Observa-se na Figura 12 que a separação por precipitação leva a um pequeno estreitamento na faixa de tamanho das nanopartículas, permanecendo ainda a medida de diâmetro em um valor entre 4 e 8 nm. Estes resultados (Figuras 11 e 12) sugerem que, sendo o cobalto um material magnético (Murray *et al.*, 2001), as partículas com diâmetro menor podem ter sido arrastadas pelas maiores e permanecido no precipitado final, dificultando assim a separação por precipitação seletiva. Dessa forma, esta rota que foi utilizada para o fracionamento da amostra CoG não será utilizada neste trabalho para as amostras subsequentes (CoM, CoP e CoP_{met}) como fonte de informações, visto que não conseguiu separar as diferentes porções de tamanhos de partículas para a amostra que possui a distribuição de tamanhos mais larga.

A Figura 13 apresenta os resultados de TEM da amostra CoM.



(A)



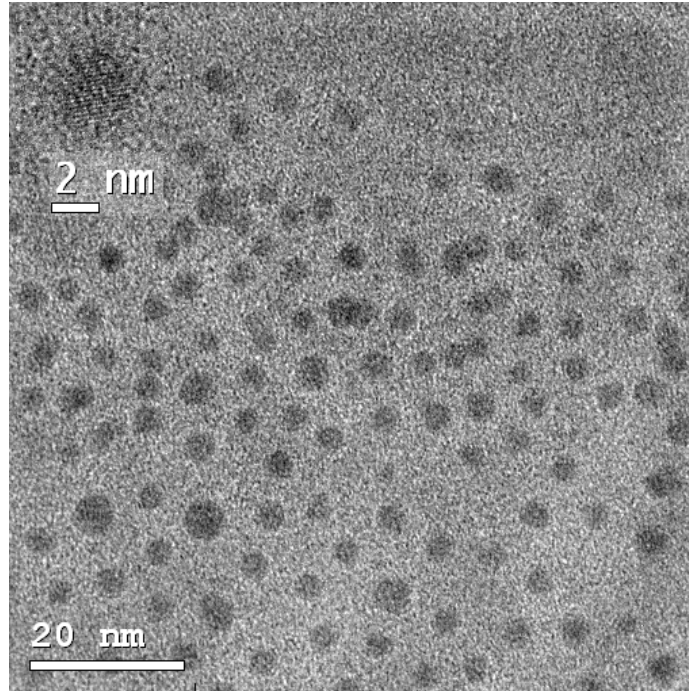
(B)

Figura 13 : (A) Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoM e (B) Histograma com a distribuição de tamanhos de partículas

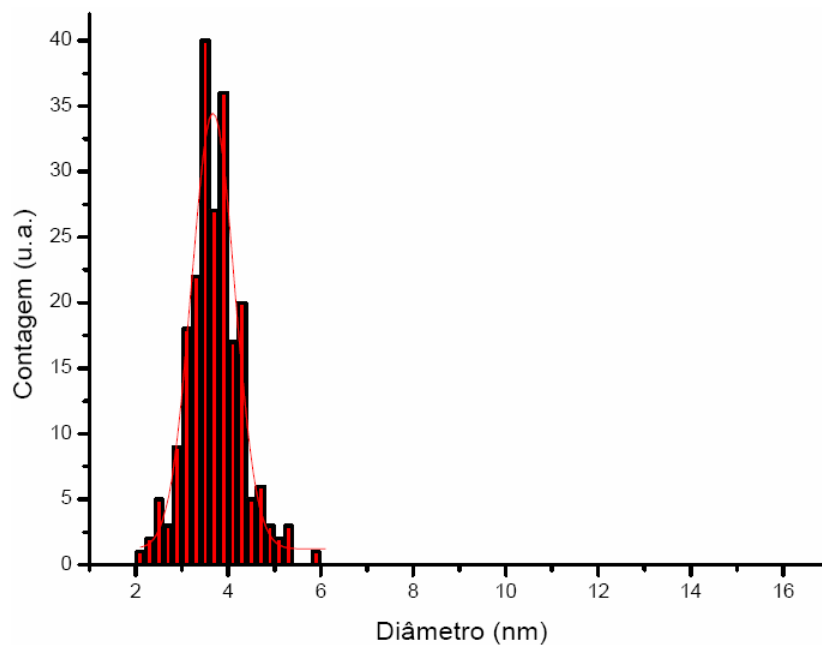
Na Figura 13 (A) observa-se que o aumento da razão ácido oléico/precursor durante a síntese, resultou em nanopartículas CoM com uma distribuição de tamanhos um pouco mais estreita que CoG, com tamanho médio das partículas em torno de 6 nm. Ou seja, foi utilizada uma razão ácido oléico/precursor de 0,4 durante a síntese das partículas, que produziu

partículas bem dispersas e não aglomeradas com tamanhos na faixa de 2,5 a 9 nm, de acordo com o apresentado na Figura 13 (B). Na Figura 13 (A) a partir de imagens HRTEM pode-se observar que, neste caso, as partículas parecem ser policristalinas, pois é possível verificar mais de um domínio cristalino na mesma partícula

A Figura 14 apresenta os resultados de TEM da amostra CoP.



(A)

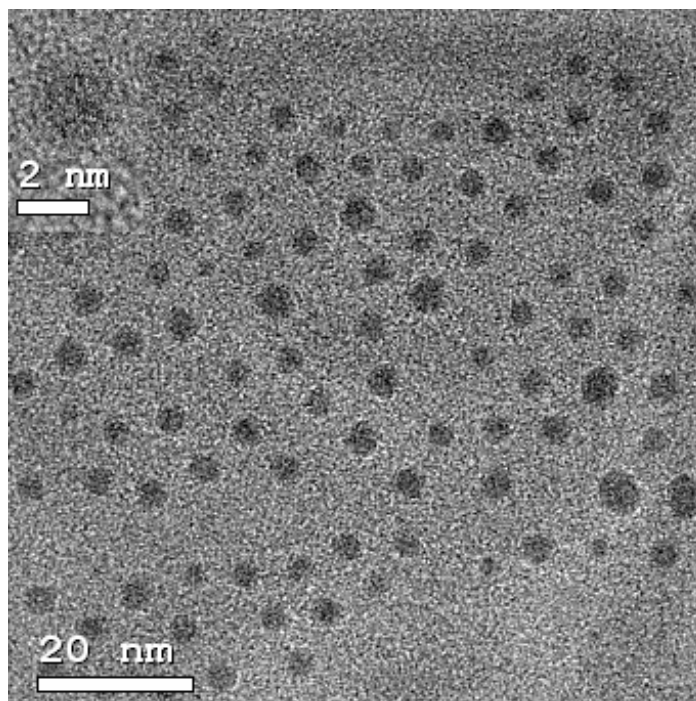


(B)

Figura 14 : (A) Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoP e (B) Histograma com a distribuição de tamanhos de partículas

Nas Figuras 14 (A) e (B) observa-se que as nanopartículas de cobalto foram formadas com uma distribuição de tamanhos ligeiramente mais estreita que CoM e um diâmetro médio entre 3 e 4 nm. Este resultado sugere que o estabilizador orgânico utilizado na síntese das nanopartículas – o ácido oléico (razão ácido oléico/precursor = 0,8) – contribui para um melhor controle no crescimento das partículas.

Para todas as partículas apresentadas anteriormente: CoP, CoM e CoG, foi utilizado o solvente etanol como agente precipitante das partículas. Com o intuito de testar um outro solvente acompanhando o comportamento das partículas, escolheu-se um dos tamanhos, CoP, ou seja a razão ácido oléico/precursor de 0,8 e o solvente metanol para a precipitação das Co-NPs. A amostra que utilizou o metanol como agente precipitante recebeu o nome de CoP_{met} e também foi caracterizada por TEM, apresentada na Figura 15.



(A)

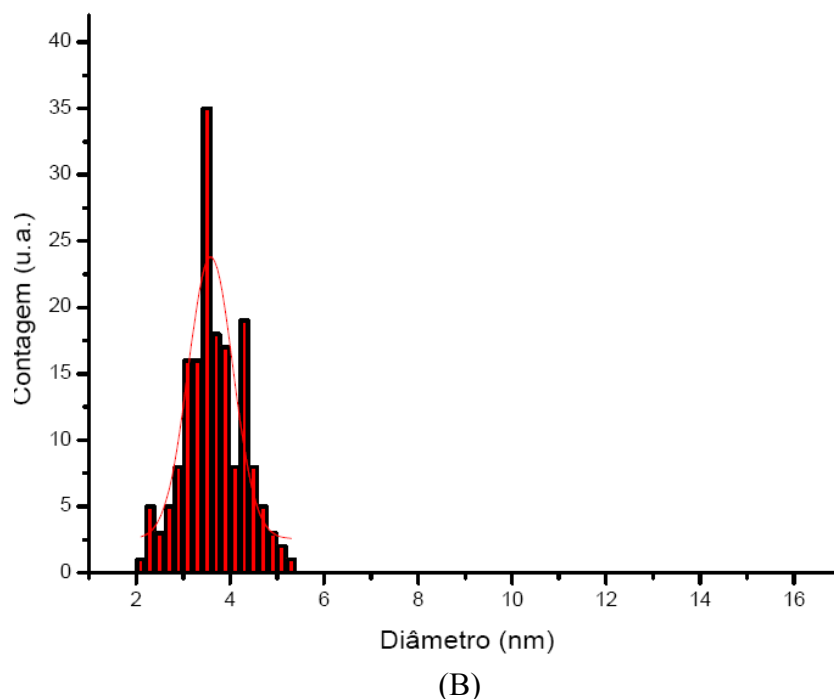


Figura 15 : (A) Imagem de TEM de nanopartículas de Cobalto CoP_{met} e (B) Histograma com a distribuição de tamanhos de partículas

A micrografia apresentada na Figura 15 (A) mostra nanopartículas de Co bem dispersas e não aglomeradas. A Figura 15 (B) apresenta um histograma com a distribuição de tamanhos de partículas em que o diâmetro médio das partículas CoP_{met} é semelhante ao obtido para CoP, ou seja 3nm , sugerindo que o tamanho das nanopartículas não é influenciado quando se modifica o solvente na etapa posterior a síntese das mesmas.

Assim, as faixas de tamanho de partículas obtidas a partir da caracterização das amostras de Co-NPs por TEM estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 : Faixa de tamanho de partículas e d_m das amostras de Co-NPs

Amostra	$R_{\text{ácido oléico/precursor}}$	Faixa de tamanho de partículas /nm	$d_m (\pm \delta) / \text{nm}$
CoG	0,2	4 - 17	7,8 (\pm 1,3)
CoM	0,4	2,5 - 9	6,1 (\pm 1,1)
CoP	0,8	2 - 6	3,6 (\pm 0,6)
CoP_{met}	0,8	2 – 5,5	3,2 (\pm 0,6)

Por meio dos dados obtidos por TEM foi observado que quando uma menor razão ácido oléico/precursor ($R_{\text{ácido oléico/precursor}} = 0,2$) foi empregada na síntese das partículas uma

distribuição de tamanhos mais larga foi obtida, em função de uma menor proteção oferecida à elas. Por outro lado, quando essa razão foi de 0,4 e 0,8 a faixa de tamanhos de partículas encontrada tanto para a amostra CoM, como para as amostras CoP e CoP_{met} foram semelhantes.

De acordo com resultados obtidos de análises HRTEM das Co-NPs pode-se sugerir que a estrutura do Co predominante nas mesmas é a estrutura epsilon (ϵ), visto que a periodicidade encontrada para as partículas estava próxima de 2Å valor associado a esta estrutura segundo Puentes *et al.* (2001). Não se descarta a possibilidade de co-existir uma mistura de fases hcp e ϵ -Co, obtidas tanto por Puentes *et al.* (2001) como por Murray *et al.* (2001), já que a distância entre os planos da partícula de Co possui valores muito próximos nestas duas estruturas.

5.1.1.2 Catalisadores

Após a impregnação das nanopartículas no suporte, SiO₂, os catalisadores CoG/SiO₂ também foram caracterizados por TEM, como mostra a Figura 16 e 17.

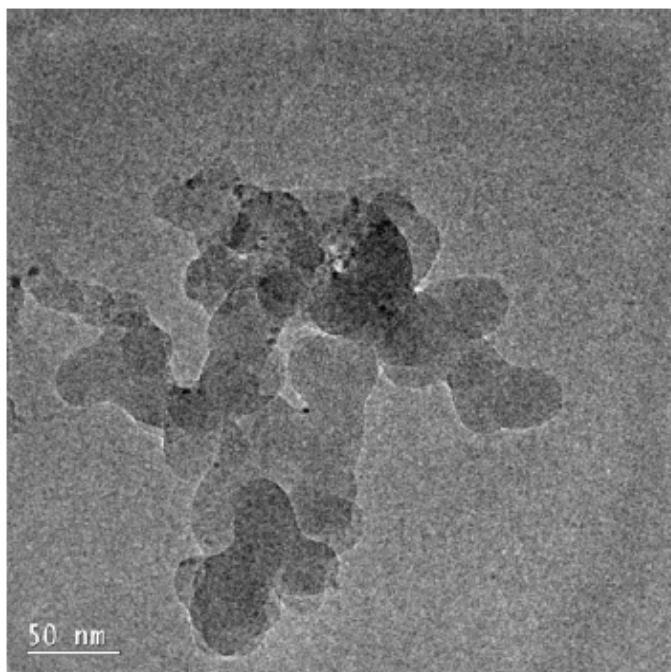


Figura 16 : Imagem de TEM do catalisador de Co/SiO₂

A Figura 16 apresenta uma imagem de TEM de nanopartículas sintetizadas utilizando-se uma razão ácido oléico/precursor de 0,2 e posteriormente impregnadas em SiO₂,

confirmando que o método de impregnação leva a uma boa dispersão das partículas no suporte.

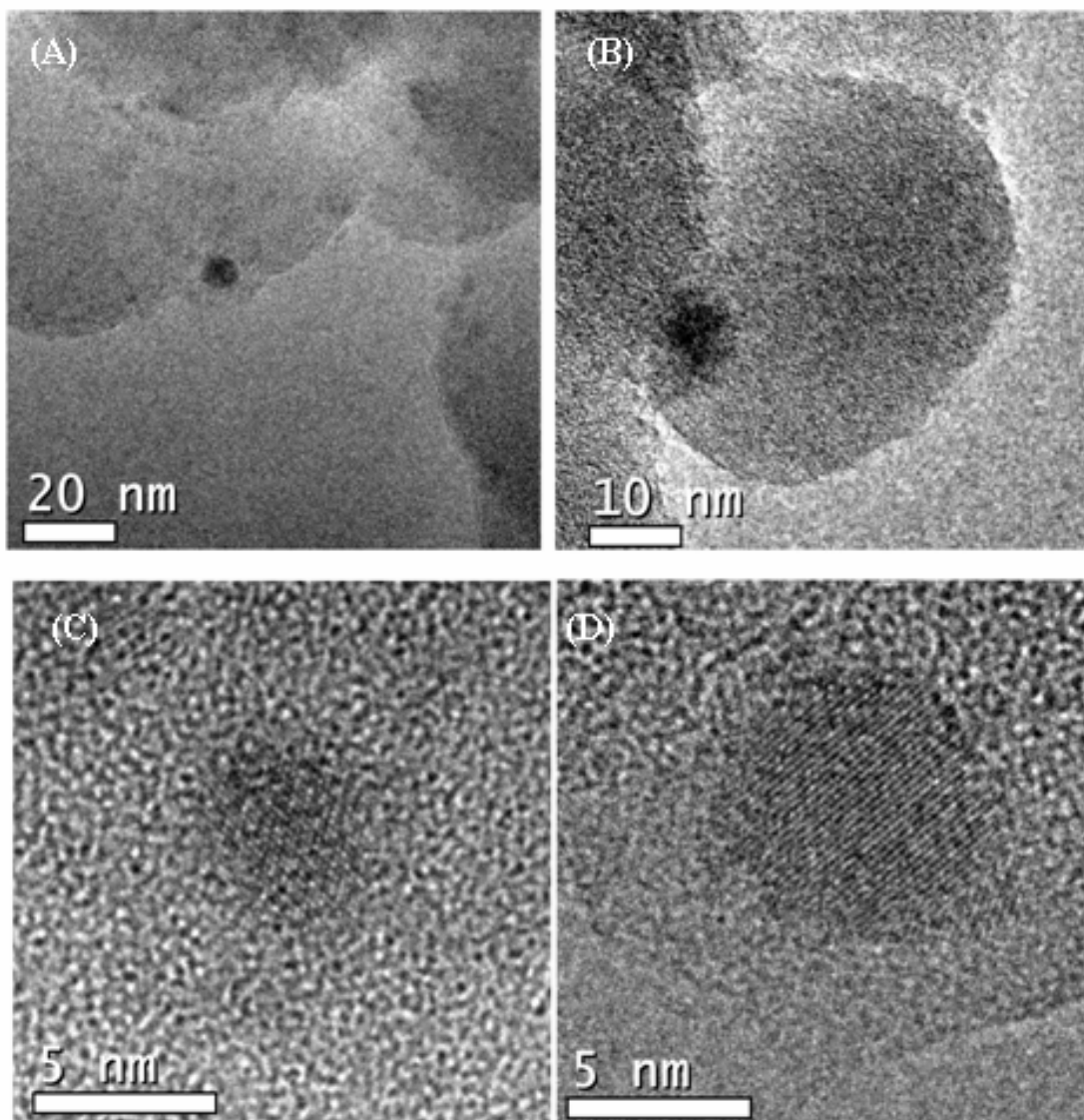


Figura 17 : Imagens de TEM do catalisador CoG/SiO₂

De maneira geral, observou-se que as partículas ficaram bem dispersas no suporte. Nas Figuras 17(A) e 17(B) observa-se que não houve a formação de grandes aglomerados de nanopartículas na SiO₂. Nas Figuras 17(C) e 17(D) pode-se verificar a presença de partículas individuais no suporte SiO₂. Nestes experimentos as amostras foram utilizadas como sintetizadas, isto é, sem passar pela etapa de precipitação seletiva e os resultados mostram que as partículas não sofreram crescimento após a etapa de impregnação no suporte. Também é possível perceber que a cristalinidade das partículas não foi modificada e que não houve

oxidação das partículas. Dessa maneira, pode-se concluir que o processo de impregnação das nanopartículas metálicas sobre o suporte SiO₂ foi eficiente.

Observa-se por meio dos resultados de HRTEM (Nas Figuras 9, 13, 14, 15 (correspondentes às partículas) e 17 (correspondente ao catalisador)) que não foi observada a presença de uma borda ao redor das partículas, associada à camada de óxido que envolve as partículas. Além disso, não foram obtidos resultados de periodicidade dos planos das partículas superiores a 2Å associados às espécies de cobalto oxidadas de acordo com (1994). Dessa forma, sugere-se que as Co-NPs aqui estudadas mantiveram sua estrutura metálica antes e após a impregnação no suporte.

5.1.2 Análise Química

A Tabela 5 apresenta os resultados de Análise Química das amostras dos catalisadores cujas Co-NPs foram preparadas com diferentes razões ácido oléico/precursor.

Tabela 5 : %Co nas amostras de catalisadores

Amostra	% Co
CoG/SiO ₂	9,1
CoM/SiO ₂	9,8
CoP/SiO ₂	9,4
CoP _{met} /SiO ₂	9,6

Os resultados de Análise Química apresentados na Tabela 5 mostram que independente da razão ácido oléico/precursor utilizada na síntese das partículas, o teor metálico de cobalto contido nas partículas que foram precipitadas (tanto com etanol, como metanol) e, posteriormente impregnadas na SiO₂, foi praticamente o mesmo (~9%), o que implica na eficiência da etapa de precipitação das nanopartículas metálicas, após a síntese, utilizando tanto etanol como metanol.

5.1.3 Área Superficial Total, Volume de Poros e Quimissorção de H₂

A Tabela 6 apresenta os resultados de Área Superficial Total, Volume de Poros e V_m de H₂ quimissorvido para amostras de catalisadores CoG, CoM, CoP e CoP_{met}.

Tabela 6 : S_{BET}, V_P e V_m de H₂ quimissorvido dos catalisadores de Co

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	V_m de H ₂ quimissorvido (μm/g)
SiO ₂	87	0,11	---
CoG/SiO ₂	40	0,08	60
CoM/SiO ₂	54	0,10	64
CoP/SiO ₂	81	0,13	32
CoP _{met} /SiO ₂	79	0,12	82

Sabe-se que a diminuição da razão ácido oléico/precursor durante a síntese das partículas favorece o aumento do tamanho de partículas em decorrência de uma menor proteção oferecida à elas, de acordo com os resultados de TEM das amostras estudadas. Observa-se que as amostras CoP/SiO₂ e CoP_{met}/SiO₂ possuem valores de Área Superficial Específica próximos ao encontrado para o suporte SiO₂. Por outro lado, para as amostras CoM/SiO₂ e CoG/SiO₂ foram obtidos valores inferiores ao encontrado para o suporte SiO₂. Isto pode ser associado, possivelmente à aglomeração da SiO₂, durante a etapa de secagem das amostras.

Embora os catalisadores CoP/SiO₂ e CoP_{met}/SiO₂ tenham sido sintetizados empregando-se a mesma razão ácido oléico/precursor, a amostra CoP_{met}/SiO₂ apresentou um resultado de V_m de quimissorção de H₂ superior a amostra CoP/SiO₂, o que sugere que a amostra CoP_{met}/SiO₂ tenha mais sítios de Co acessíveis ao H₂. Já para os catalisadores CoM/SiO₂ e CoG/SiO₂ foram obtidos valores de V_m de quimissorção de H₂ semelhantes entre si.

5.1.4 Espectroscopia na região de Infravermelho do CO adsorvido

Na Figura 18 são apresentados os espectros de FTIR referentes ao tratamento térmico em H₂ segundo condições descritas na Tabela 3 realizado para as amostras (A) CoP/SiO₂, (B) CoP_{met}/SiO₂ e (C) CoM/SiO₂. Estes ensaios foram realizados com o intuito de observar a presença de resíduos de ácido oléico nos catalisadores.

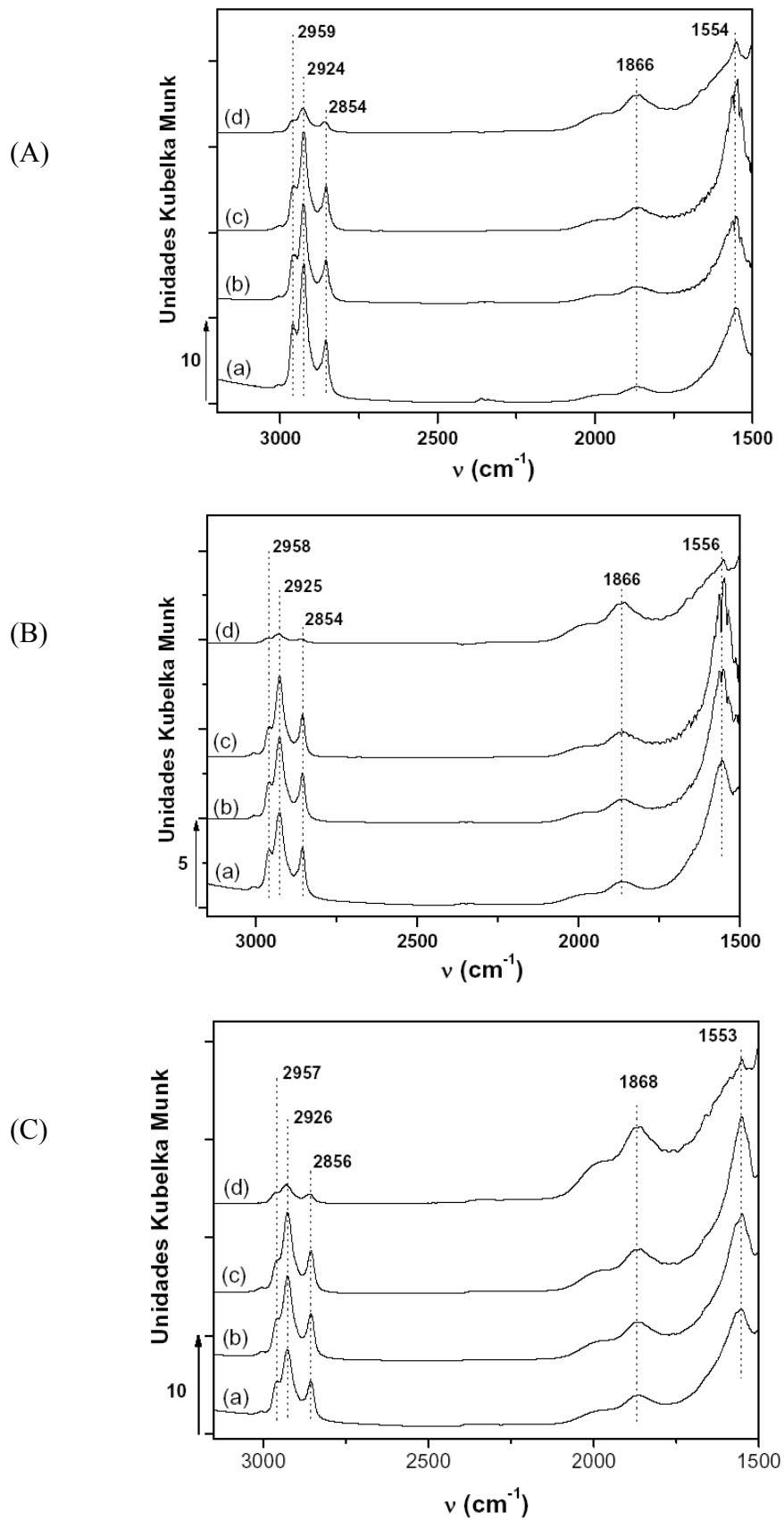


Figura 18 : Espectros FTIR do tratamento térmico realizado para as amostras: (A) CoP/SiO_2 , (B) $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ e (C) CoM/SiO_2 nas seguintes temperaturas: (a) 25°C , (b) 100°C , (c) 200°C e (d) 350°C .

De acordo com Wu *et al.* (2004) atribui-se a banda localizada na região de 2958 cm^{-1} ao estiramento C – H em C=C – H, referente à insaturação presente na molécula do ácido oléico. Em 2924 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} aparecem bandas associadas a estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, referentes aos grupamentos $-\text{CH}_2-$ do ácido oléico. A banda localizada em 1556 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento COO^- , do grupo carboxila deste surfactante.

O ácido oléico residual, ainda presente nos catalisadores a 350°C , sugere a dependência das condições de preparo dos catalisadores, pois além da razão ácido oléico/precursor utilizada na preparação das partículas, este surfactante é também adicionado durante a etapa de redispersão das mesmas, antes da impregnação. O ácido oléico pode então recobrir tanto as partículas como o suporte.

Segundo a Figura 18, observa-se que embora a razão ácido oléico/precursor empregada na preparação das amostras CoP/SiO_2 e $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ tenha sido a mesma, o catalisador CoP/SiO_2 , apresentado na Figura 18 (a) possui uma maior quantidade de resíduo. Dessa forma, a menor quantidade de H_2 quimissorvido nos sítios ativos deste catalisador, pode portanto, estar relacionada a um efeito de recobrimento de sua superfície pelo ácido oléico. Interessante que na síntese da amostra CoM/SiO_2 utilizou-se uma razão ácido oléico/precursor menor que a empregada na preparação de CoP/SiO_2 , no entanto, CoM/SiO_2 , apresentado na Figura 18 (c), possui uma quantidade menor de resíduo de surfactante.

Foram realizados ensaios de DRIFTS do CO adsorvido para estas amostras e os resultados estão apresentados na Figura 19.

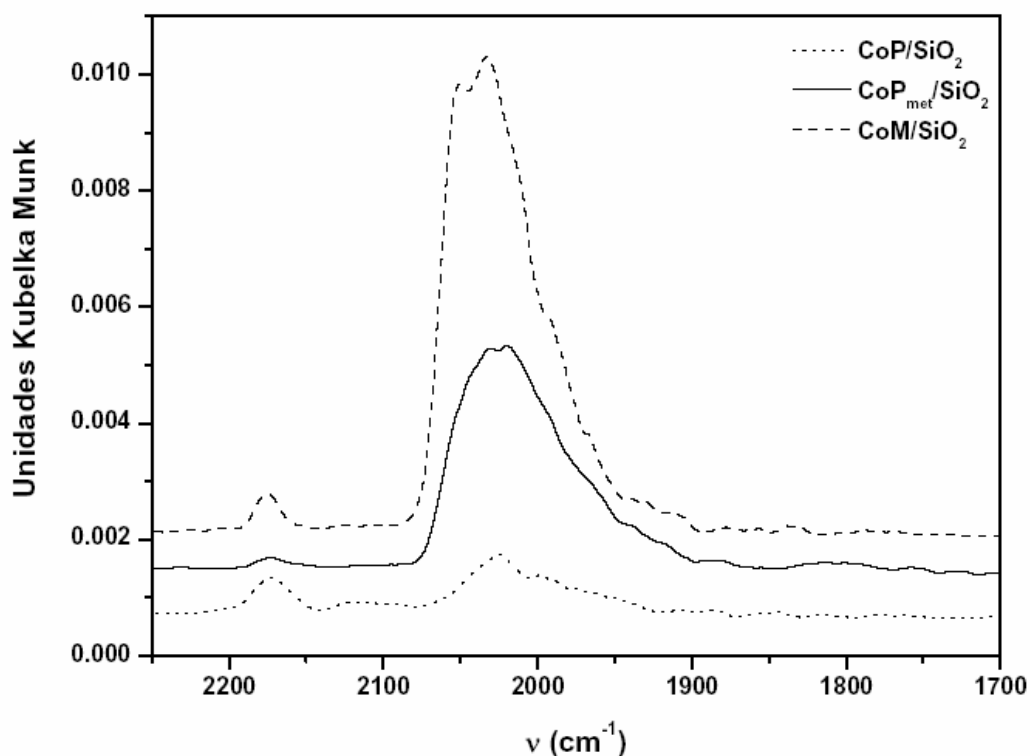


Figura 19 : Espectro DRIFT de CO adsorvido sobre os catalisadores: CoP/SiO_2 , $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ e CoM/SiO_2

A Figura 19 apresenta um espectro de CO adsorvido sobre os catalisadores estudados. De acordo com a literatura, a banda na região de 2024 cm^{-1} pode ser associada ao CO adsorvido na forma linear sobre catalisadores de Co Heal *et al.* (1974). Os resultados de FTIR-CO apresentados na Figura 19 revelam que as amostras apresentam a banda do CO linearmente adsorvido na mesma posição, independente das condições de síntese, sugerindo similar densidade eletrônica dos sítios de Co.

Observa-se ainda que embora tenha sido empregada a mesma razão ácido oléico/precursor nas amostras CoP/SiO_2 e $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$, a banda referente ao CO adsorvido na forma linear apresenta-se menos intensa para o catalisador CoP/SiO_2 , sugerindo que a presença de uma maior quantidade de resíduos neste catalisador, esteja bloqueando sítios acessíveis a adsorção de CO.

Já para as amostras $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ e CoM/SiO_2 a banda referente ao CO linearmente adsorvido é mais intensa do que para CoP/SiO_2 , o que sugere a presença de mais sítios acessíveis ao CO nesses catalisadores. Entretanto, estes espectros foram obtidos por meio de

reflectância difusa e a diferença entre tais intensidades para as amostras $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ e CoM/SiO_2 não são conclusivas quanto a acessibilidade de sítios.

5.2 Testes Catalíticos

Este item apresenta os resultados de atividade catalítica para a reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Co, preparados através de impregnação de nanopartículas de Co em SiO_2 .

5.2.1 Reforma a Vapor do Etanol

Na Figura 20 estão apresentados os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador CoP/SiO_2 .

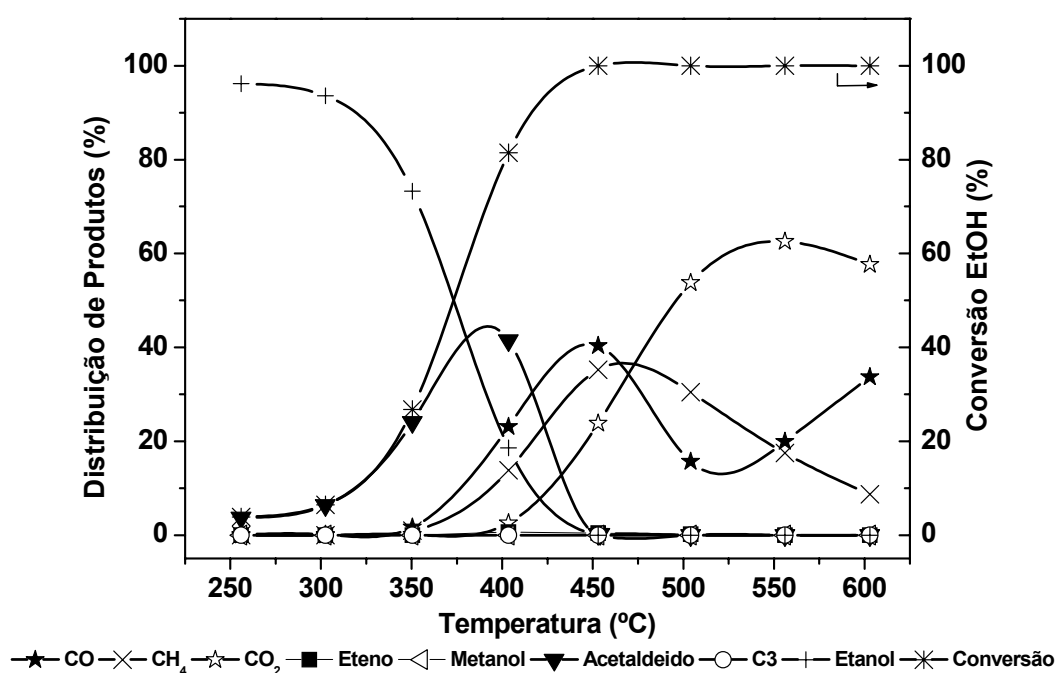


Figura 20 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP/SiO_2

Na Figura 20 pode-se observar que na região de baixa temperatura ($\leq 350^\circ\text{C}$) tem-se apenas a reação de desidrogenação do etanol, com formação de acetaldeído, segundo a reação (5.1):



Com o aumento da temperatura o acetaldeído passa por um máximo (42%) em temperaturas próximas a 380°C , coincidindo com a inflexão de CO e CH_4 , sugerindo a ocorrência da reação de decomposição do acetaldeído (reação 5.2).



Com o aumento da temperatura em torno de 400°C tem-se o início da formação de CO_2 . Considerando-se que nestas condições de reação, utilizando-se elevada razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 6$, não foi observada desativação do catalisador e portanto, a formação de CO_2 não pode ser atribuída ao desproporcionamento do CO. Este resultado sugere que nesta região de temperatura tem-se a ativação da água, iniciando-se assim, as reações de oxidação das espécies CO e/ou CH_x .

Na Figura 20 verifica-se que em baixa temperatura, em torno de 400°C , a formação de CO e CH_4 não é equimolar, como seria esperado de acordo com a reação 5.2. Dessa forma, considerando que a razão $\text{CH}_4/\text{CO} < 1$, seria razoável supor que nesta temperatura de reação inicia-se a ativação da água e posterior reforma de espécies CH_x , resultantes da decomposição do etanol. Nesta temperatura a conversão do etanol é de 100% e $(\text{CO} + \text{CH}_4) \sim 74\%$. Isto significa que aproximadamente 26% do etanol encontra-se convertido a CO_2 . Em temperaturas acima de 450°C , verifica-se um decréscimo na formação de CO e CH_4 , indicando que nesta região predominam as reações de deslocamento gás-água (reação 5.3) e reforma do metano (reação 5.4).



Em temperaturas próximas a 530°C tem-se um máximo na formação de CO₂, acompanhado por um mínimo na formação de CO, possivelmente devido a um deslocamento de equilíbrio da reação 5.3.

O catalisador preparado com Co-NPs precipitadas com metanol também teve a atividade catalítica testada para a reforma a vapor do etanol. Os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para as reações de reforma sobre CoP_{met}/SiO₂ estão apresentados na Figura 21.

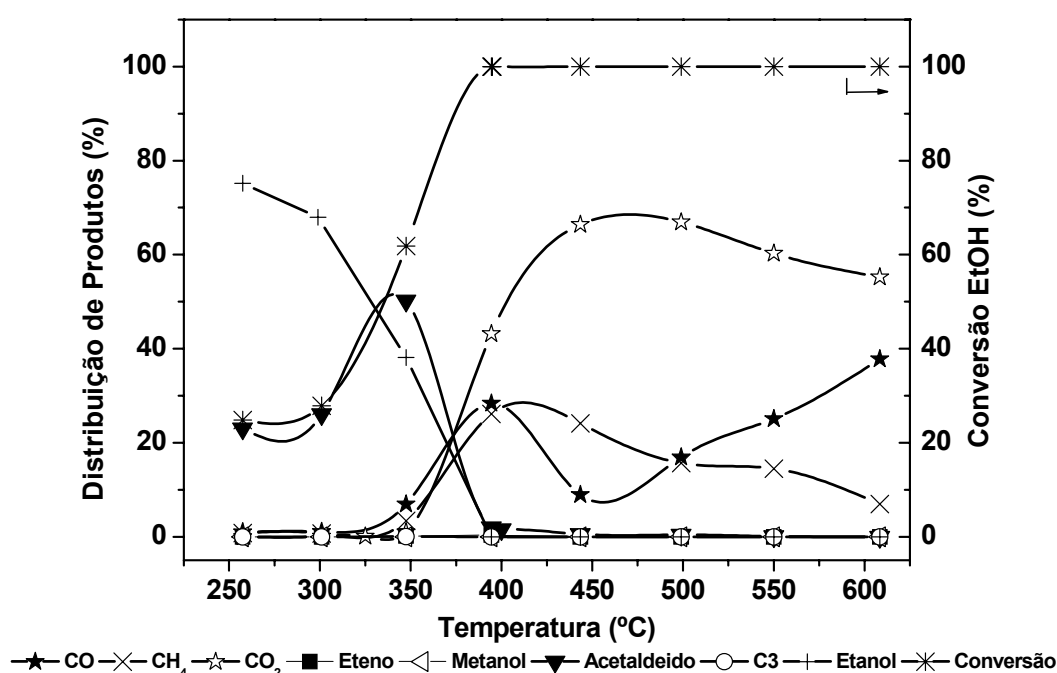


Figura 21 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP_{met}/SiO₂

Na Figura 21 observa-se que na região de baixa temperatura ($\leq 310^\circ\text{C}$) tem-se apenas a reação de desidrogenação do etanol, com formação de acetaldeído, segundo a reação 5.1. O aumento da temperatura favorece a ocorrência desta reação, em que o máximo de acetaldeído (42%) foi obtido em temperaturas próximas a 350°C. Similar ao obtido para o catalisador CoP/SiO₂, a velocidade de decomposição do acetaldeído torna-se pronunciada, em aproximadamente 350°C, segundo a reação 5.2. Por outro lado, a ativação da água ocorreu em aproximadamente 350°C, temperatura inferior ao que foi observado para o catalisador CoP/SiO₂ (400°C), favorecendo assim as reações de oxidação das espécies CO e/ou CH_x. A

formação de CO_2 inicia-se nesta faixa de temperatura sugerindo, desta forma, a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (reação 5.3).

Em torno de 350°C observa-se que a formação de CO não é equimolar à de CH_4 , prevista segundo a reação 5.2. Considerando a razão $\text{CH}_4/\text{CO} < 1$, sugere-se que a 350° inicia-se a ativação da água e conseqüentemente, a reforma das espécies CH_x (reação 5.4), resultantes da decomposição do etanol.

Em temperaturas próximas a 450°C tem-se um máximo na formação de CO_2 , acompanhado por um mínimo na formação de CO , possivelmente devido a um deslocamento de equilíbrio da reação 5.3.

A conversão do etanol atinge 100% para este catalisador em temperaturas próximas a 400°C , quando a seletividade para o CO_2 atinge 42%. Para o catalisador CoP/SiO_2 o etanol é totalmente convertido a 450°C , sendo que o CO_2 formado corresponde a 23%.

Considerando-se a razão $(\text{CO} + \text{CO}_2)/\text{CH}_4$ para ambos os catalisadores, observa-se que $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ apresenta uma maior tendência para promover reações de reforma, em comparação a CoP/SiO_2 , ou seja, tanto a reação de deslocamento gás-água (reação 5.3), como a de reforma das espécies CH_x (reação 5.4), são favorecidas sobre $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$, de acordo com a Figura 22.

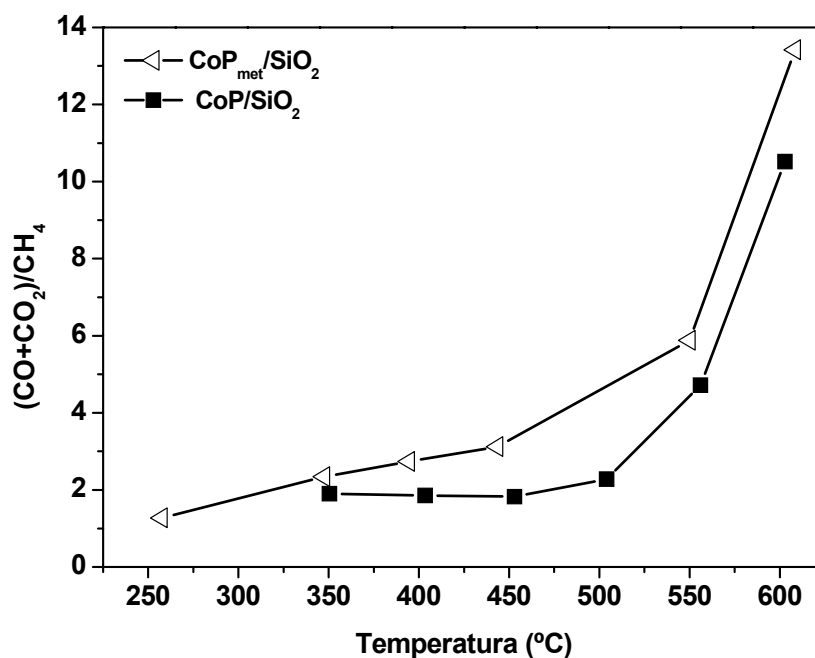


Figura 22 : Seletividade de produtos para as reações de reforma sobre os catalisadores CoP/SiO_2 e $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$

Os resultados obtidos para $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ sugerem maior atividade deste catalisador tanto para a desidrogenação do etanol a baixas temperaturas, quanto para a reação de deslocamento gás-água, quando comparado a CoP/SiO_2 .

Embora a amostra CoP/SiO_2 tenha sido sintetizada com elevada razão ácido oléico/precursor, os resultados de quimissorção de H_2 e adsorção de CO para esta amostra sugerem que este catalisador possui uma menor porção de sítios metálicos acessíveis, resultados consistentes com a menor atividade catalítica de CoP/SiO_2 frente à $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$. Assim, a mudança do solvente na etapa de precipitação, de etanol para metanol sugere mudanças na estrutura superficial do catalisador, que afetam significativamente a atividade e seletividade do catalisador.

Na Figura 23 estão apresentados os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador CoM/SiO_2 .

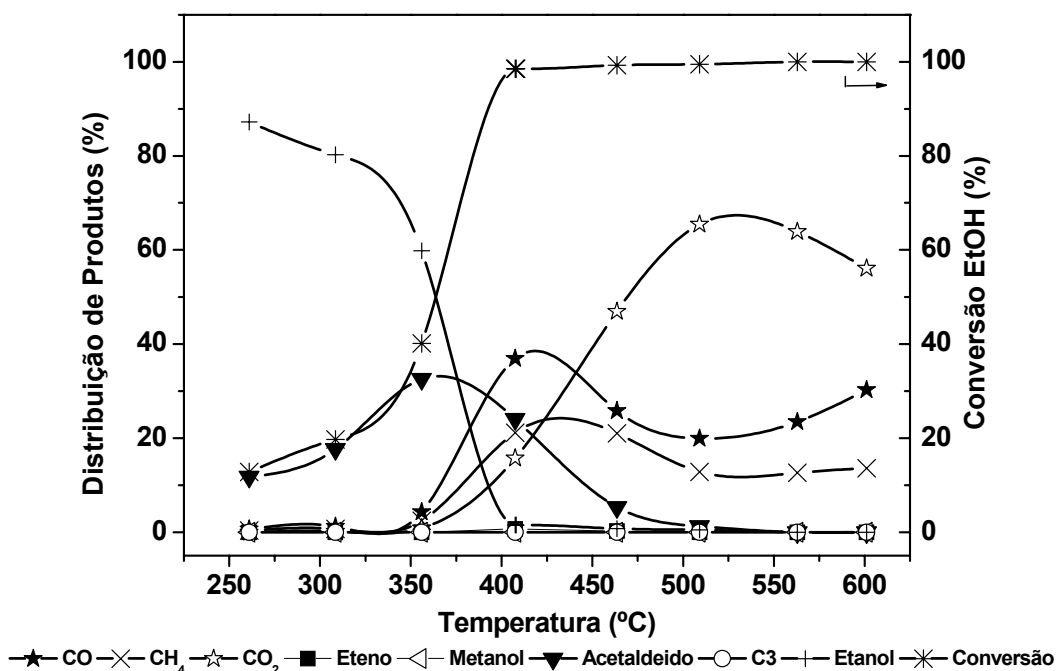


Figura 23 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoM/SiO_2

Na Figura 23 tem-se que a conversão do etanol a temperaturas abaixo de 350°C está associada a reação de desidrogenação do etanol (reação 5.1), produzindo acetaldeído. Este subproduto sofre aumento de sua seletividade com o aumento da temperatura, atingindo um máximo de 32% em temperaturas próximas a 350°C . Este fato coincide com a inflexão das

curvas de CO e CH₄, sugerindo que estes produtos estejam sendo formados via decomposição do acetaldeído, de acordo com a reação 5.2.

O aumento da temperatura da reação promove a ativação da água em aproximadamente 350°C, favorecendo a oxidação das espécies CO e/ou CH_x. A formação de CO₂ inicia-se nesta faixa de temperatura, sugerindo desta forma, a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (reação 5.3). Em temperaturas próximas a 350°C observa-se que a formação de CO é ligeiramente menor à de CH₄. Considerando a razão CH₄/CO < 1, sugere-se que a 350°C inicia-se a ativação da água e, conseqüentemente a reforma das espécies CH_x (reação 5.4), resultantes da decomposição do etanol.

Interessante que, embora se sugira que o tamanho das partículas que compõem este catalisador seja maior que CoP/SiO₂, os resultados de reação para CoM/SiO₂ indicam maior atividade para a reação de reforma a vapor do etanol. Esta afirmação pode ser verificada em função da maior atividade deste catalisador tanto para a desidrogenação do etanol, quanto para a reação de deslocamento gás-água. Além disso, os resultados de quimissorção de H₂ e adsorção de CO sugerem a presença de uma maior quantidade de sítios ativos do cobalto acessíveis, devido a um menor recobrimento da superfície do catalisador pelo ácido oléico.

Para melhor visualização da atividade dos catalisadores CoP/SiO₂ e CoM/SiO₂ quanto as reações de reforma apresenta-se a seguir, na Figura 24 dados referentes a razão (CO + CO₂)/CH₄ para tais amostras.

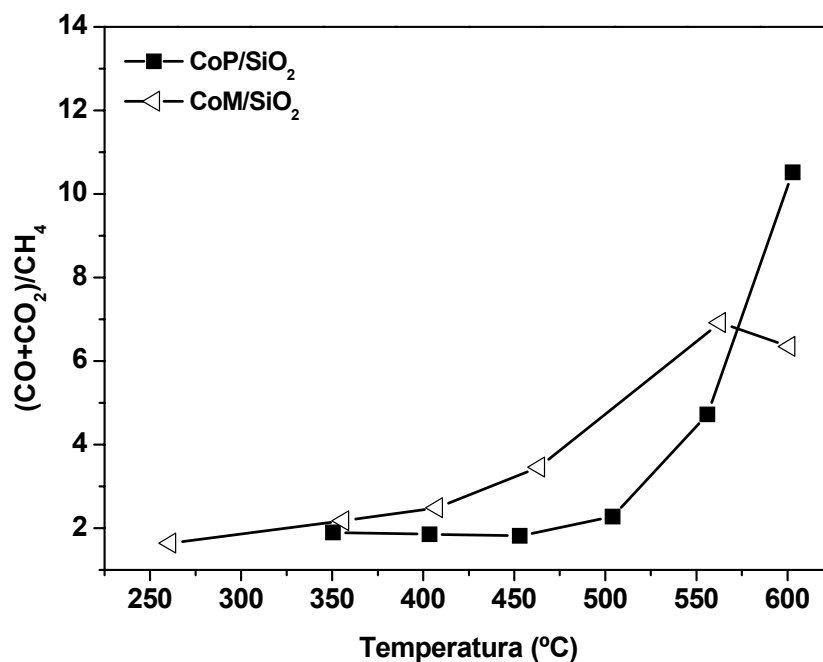


Figura 24 : Seletividade de produtos para as reações de reforma sobre os catalisadores CoP/SiO₂ e CoM/SiO₂

Considerando-se a razão $(CO + CO_2)/CH_4$ para ambos os catalisadores, observa-se que CoM/SiO₂ apresenta uma maior tendência a sofrer reações de reforma, em comparação a CoP/SiO₂, ou seja, tanto a reação de deslocamento gás-água (reação 5.3), como a de reforma das espécies CH_x, são favorecidas sobre CoM/SiO₂.

Na Figura 25 estão apresentados os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador CoG/SiO₂.

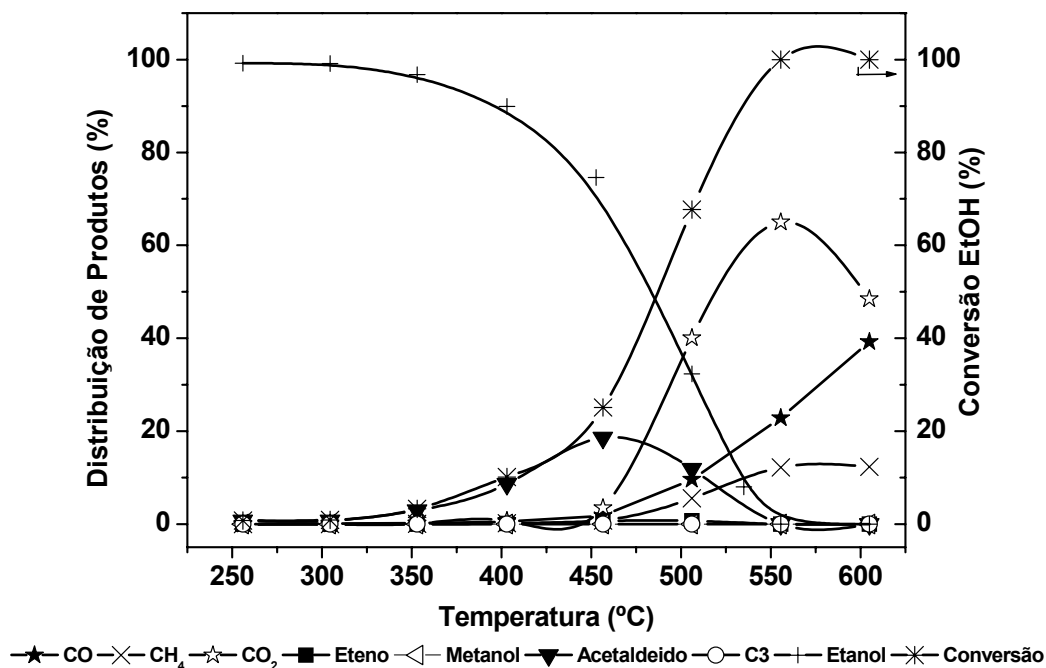


Figura 25 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoG/SiO₂

Na Figura 25, de maneira similar aos demais catalisadores, tem-se que abaixo de 450°C predomina a reação de desidrogenação do etanol (reação 5.1). O aumento de temperatura favorece a formação de CO e CH₄, sugerindo que estes produtos estejam sendo formados via decomposição do acetaldeído, segundo a reação 5.2.

O aumento da temperatura da reação promove a ativação da água em aproximadamente 450°C, favorecendo as reações de oxidação das espécies CO e/ou CH_x. A formação de CO₂ inicia-se nesta faixa de temperatura, sugerindo desta forma, a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (reação 5.3).

Em torno de 450°C observa-se que a formação de CO é ligeiramente menor à de CH₄, de maneira similar aos catalisadores CoP/SiO₂, CoP_{met}/SiO₂ e CoM/SiO₂. Assim, sugere-se que a 450°C inicia-se a ativação da água e, conseqüentemente, ocorre a reforma das espécies CH_x (reação 5.4).

Dessa forma, pôde-se observar que o catalisador CoG/SiO₂ apresenta uma menor conversão para a reação de reforma a vapor do etanol, quando comparado àqueles constituídos por partículas menores.

Um catalisador convencionalmente preparado segundo Rodrigues *et al.* (2001), mas com um teor de 9% de Co impregnado sobre SiO₂, também foi testado na reação de reforma a vapor do etanol. Destaca-se o fato desta amostra não possuir nenhum surfactante para a proteção das partículas que o compõem. O resultado obtido para este catalisador na reação de reforma a vapor do etanol está apresentado na Figura 26.

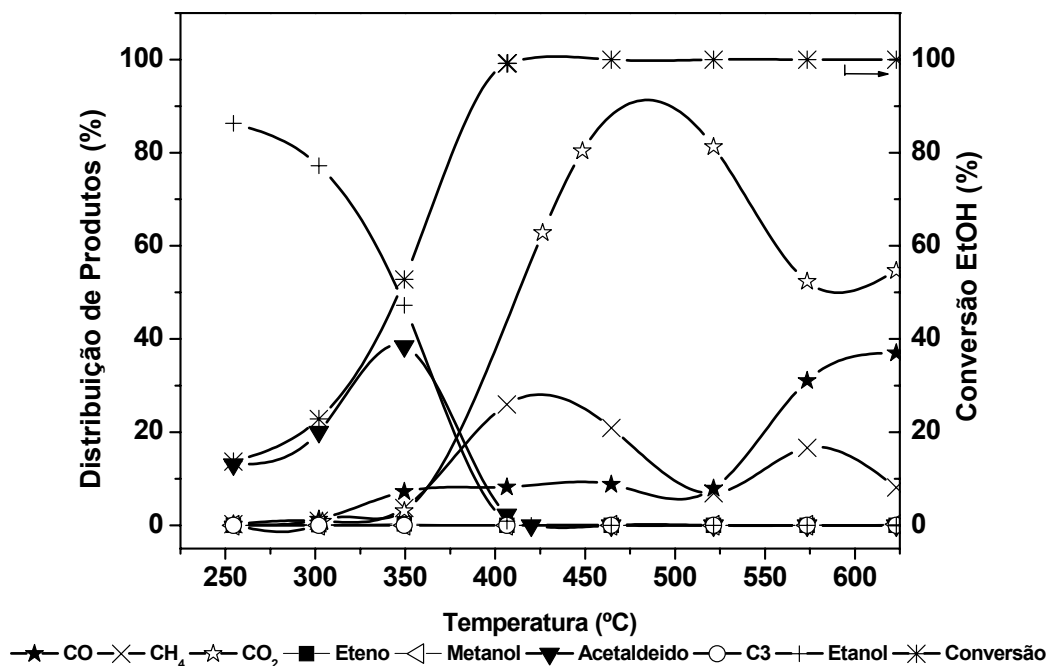


Figura 26 : Efeito da temperatura de reação na reforma a vapor do etanol e distribuição de produtos para o catalisador tradicional 9%Co/SiO₂

De maneira similar aos catalisadores preparados com nanopartículas e ácido oléico, o catalisador apresentado na Figura 26 mostra conversão inicial a temperaturas abaixo de 300°C, associada à desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído (reação 5.1). Este subproduto sofre elevação de sua seletividade com o aumento da temperatura e se decompõe em CO e CH₄, de acordo com a reação 5.2.

Interessante observar que a temperatura de ativação desta amostra (350°C) foi a mesma que para os catalisadores CoP_{met}/SiO₂ e CoM/SiO₂, bem como o comportamento de atividade catalítica similar à estes dois catalisadores.

Na Figura 26 verifica-se que em aproximadamente 350°C, a formação de CO e CH₄ não é equimolar, de acordo com o esperado para a reação 5.2. Ou seja, nesta temperatura, tem início a ativação da água e posterior reforma das espécies CH_x (reação 5.4), resultantes da

decomposição do etanol. Ainda nesta faixa de temperatura, observa-se que se inicia a formação de CO_2 , que pode ser associada à reação de deslocamento gás-água (reação 5.3).

Observando os resultados apresentados na Figura 26 pode-se notar propriedades catalíticas semelhantes deste catalisador em relação aos catalisadores preparados com nanopartículas: $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ e CoM/SiO_2 , destacando-se tanto para a ativação da H_2O , que ocorre na mesma temperatura para os três catalisadores (350°C), como para a atividade para a reação de deslocamento gás-água, produzindo CO_2 em elevada seletividade. Chama-se a atenção para o fato de que o catalisador $9\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ não foi preparado com ácido oléico, ou seja, não se tem um controle no tamanho das partículas formadas pela presença de um surfactante, mas destaca-se que a atividade catalítica é semelhante a dos catalisadores preparados com Co-NPs.

5.2.2 Decomposição (Hidrogenólise) do Etanol

Em busca de uma melhor compreensão a respeito do comportamento destes catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol, foram realizados ensaios de atividade destas amostras na hidrogenólise (ou decomposição) do etanol retirando-se o reagente água, na alimentação do reator, buscando-se desta forma simplificar as reações. Para tal utiliza-se uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 0:1$ e H_2 como gás de arraste no reator.

Na Figura 27 estão apresentados os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para a reação de decomposição do etanol sobre o catalisador CoP/SiO_2 .

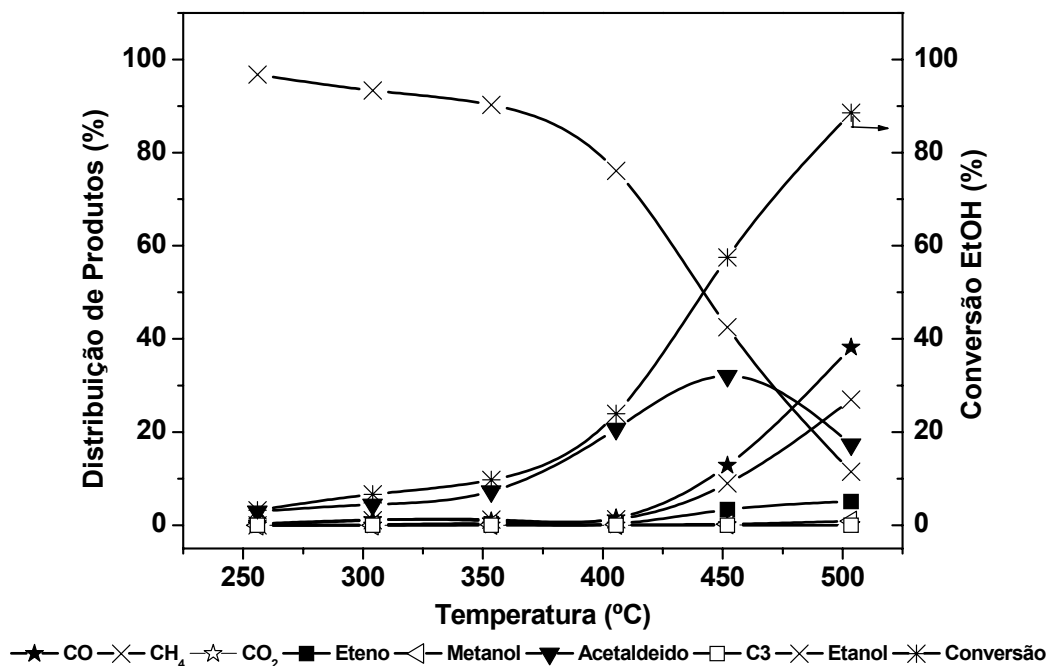


Figura 27 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP/SiO₂

Na Figura 27 observa-se que na região de baixa temperatura ($\leq 400^{\circ}\text{C}$) tem-se apenas a reação de desidrogenação do etanol, com formação de acetaldeído, segundo a reação (5.1), semelhante ao observado para este catalisador aplicado na reação de reforma a vapor.

Com o aumento da temperatura o acetaldeído passa por um máximo (32%) em temperaturas próximas a 450°C . A formação de CO e CH₄ inicia-se em aproximadamente 400°C , sugerindo a ocorrência da reação de decomposição do acetaldeído (5.2).

Na Figura 27 verifica-se que a 400°C a formação de CO e CH₄ não é equimolar, como previsto segundo a reação 5.2. Assim, sendo $\text{CH}_4/\text{CO} < 1$, seria razoável supor que nesta temperatura esteja ocorrendo a desidrogenação do radical CH_x, depositando C* na superfície do catalisador. Em torno desta temperatura observa-se também a presença do produto eteno, que atinge seletividade de 5% em cerca de 500°C . Dessa forma, pode-se sugerir a presença de espécies de cobalto oxidadas que reagem com a SiO₂, formando silicatos que desidratam o etanol, segundo a reação 5.5:



Nota-se que a 500°C o etanol possui aproximadamente 90% de conversão e que somente a temperaturas acima desta o etanol seria totalmente decomposto. No entanto, para a reação de reforma a vapor sobre o catalisador CoP/SiO₂, segundo a Figura 20, a conversão total do etanol ocorre próximo de 450°C, bem como a decomposição total do acetaldeído. Já para a reação de decomposição (hidrogenólise) do etanol sobre este catalisador estes eventos seriam observados apenas a temperaturas mais elevadas, ou seja, acima de 500°C. Observa-se portanto, que o catalisador CoP/SiO₂ apresenta atividade baixa tanto para a reação de reforma a vapor do etanol como para a decomposição do etanol.

Na Figura 28 estão apresentados os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para a reação de decomposição do etanol sobre o catalisador CoP_{met}/SiO₂.

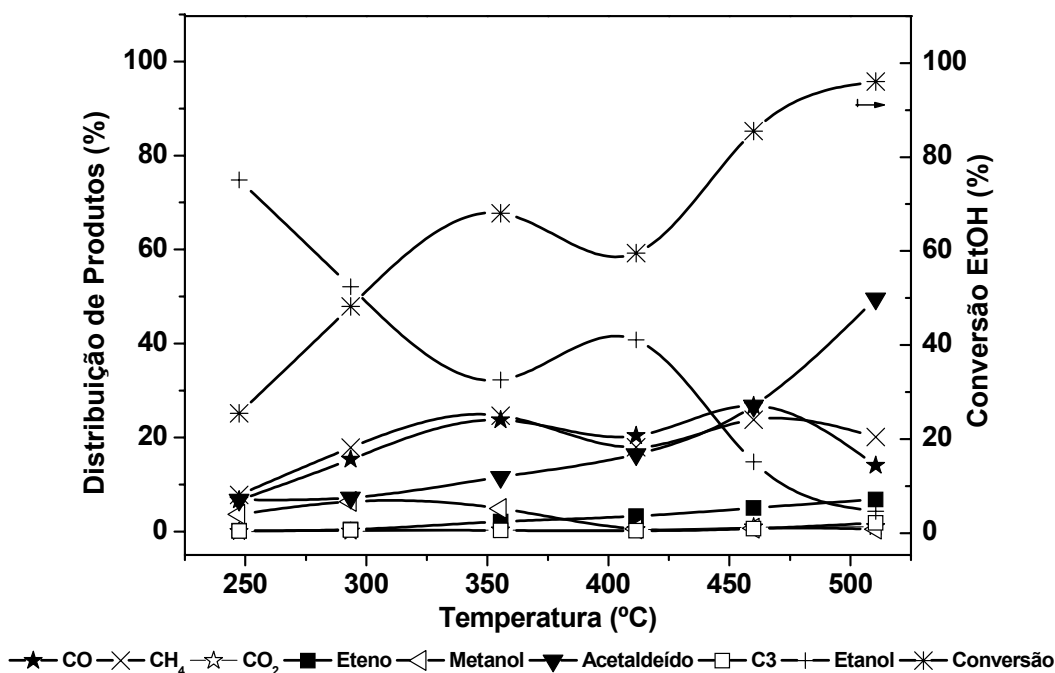


Figura 28 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para o catalisador CoP_{met}/SiO₂

O catalisador CoP_{met}/SiO₂ quando aplicado à reação de decomposição do etanol (Figura 28) apresenta seletividade elevada para os produtos CO e CH₄ a baixa temperatura, cerca de 250°C, em relação CoP/SiO₂. Observa-se a partir de 360°C uma queda na conversão do etanol, indicando desativação do catalisador próximo a esta temperatura. Este fato pode estar associado a oxidação (parcial) do Co a CoO pela água presente no meio reacional. A oxidação do Co modifica a superfície do catalisador, podendo resultar a desativação do

mesmo. O aumento da temperatura favorece a redução deste CoO a Co metálico e a oxidação do etanol, produzindo acetaldeído, sugerindo o equilíbrio oxidação-redução.

Entretanto, para a reação de reforma a vapor do etanol sobre $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ observa-se que o catalisador sofreu uma leve desativação a baixa temperatura ($<350^\circ\text{C}$) e apresenta predominantemente atividade para a desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído (reação 5.1). Isto sugere que a presença da água no meio reacional resulta modificações nas propriedades superficiais do catalisador, possivelmente devido a oxidação da superfície metálica do Co. Com o aumento da temperatura este catalisador se reduz, e pode-se observar o início das reações de decomposição do acetaldeído, resultando nos produtos de reação CO e CH_4 , de acordo com a Figura 21.

Os catalisadores CoP/SiO_2 e $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ apresentaram um perfil de atividade semelhante quando aplicados à reação de reforma a vapor do etanol. Porém, quando se realiza a reação de decomposição do etanol sobre estes catalisadores, obtêm-se comportamentos diferentes para estas amostras. Estes catalisadores foram preparados com a mesma razão ácido oléico/precursor, assim, sugere-se que estes catalisadores sejam formados por nanopartículas com diâmetros médios semelhantes de acordo com resultados de TEM, mas que possuem frações de sítios de cobalto acessíveis diferentes entre si, segundo a Tabela 6. Os resultados de adsorção de CO para estes catalisadores sugerem que a amostra $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$ possui uma maior fração de sítios do Co acessíveis em relação a CoP/SiO_2 , resultados consistentes com os dados de reação obtidos para estes catalisadores.

Na Figura 29 estão apresentados os resultados de distribuição de produtos em função da temperatura para a reação de decomposição do etanol sobre os catalisadores CoM/SiO_2 e CoG/SiO_2 .

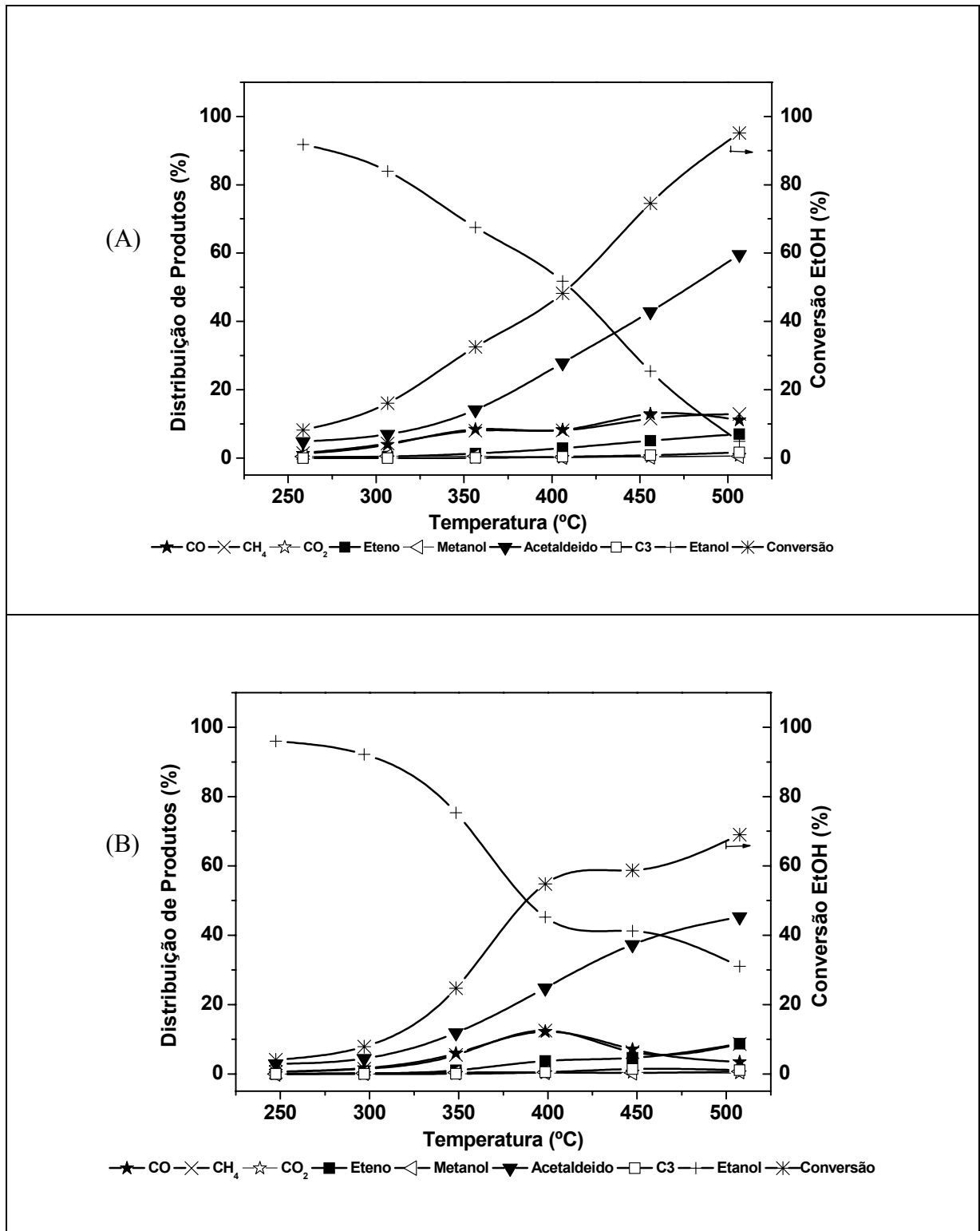


Figura 29 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para os catalisadores: (A) CoM/SiO₂ e (B) CoG/SiO₂

Na Figura 29 observa-se um perfil semelhante para os dois catalisadores (CoM/SiO₂ e CoG/SiO₂) para a reação de hidrogenólise (decomposição) do etanol.

Na região de baixa temperatura (<350°C) observa-se que os catalisadores são ativos para a desidrogenação do etanol (reação 5.1), mas também se observa a formação de CH₄ e CO, sugerindo a decomposição do acetaldeído, segundo reação de hidrogenólise 5.2.

Em temperaturas mais elevadas os catalisadores são ativos predominantemente para reações de desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído em elevada seletividade. Isto sugere que a temperaturas acerca de 400°C os catalisadores tenham sofrido oxidação.

Quando a reação de decomposição do etanol é realizada sobre o catalisador preparado por impregnação, segundo Rodrigues *et al.* (2001), observa-se um comportamento semelhante ao obtido para o catalisador CoP_{met}/SiO₂, segundo a Figura 30.

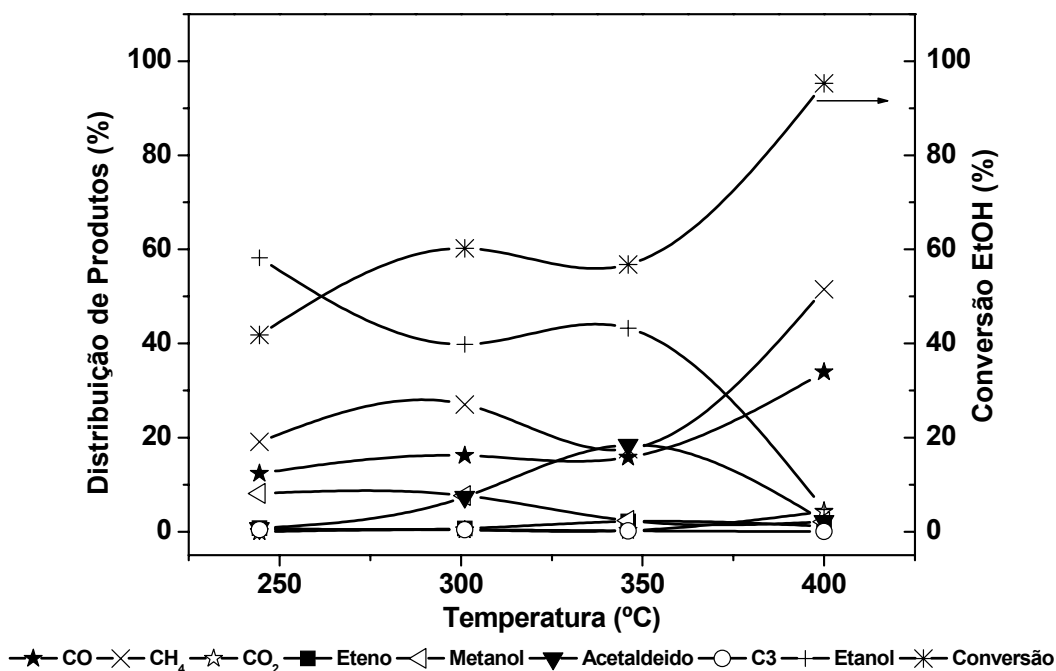


Figura 30 : Efeito da temperatura de reação na decomposição do etanol e distribuição de produtos para o catalisador 9%Co/SiO₂

Inicialmente, observa-se na Figura 30 que o catalisador 9%Co/SiO₂ é ativo para reações de decomposição do acetaldeído (reação 5.2), visto que a baixas temperaturas (<300°C) são formados os produtos CO e CH₄, semelhante a CoP_{met}/SiO₂.

A partir de 300°C tem-se uma queda na conversão do etanol, indicando desativação do catalisador próximo a esta temperatura. Este fato pode ter ocorrido em função da oxidação (parcial) do Co pela água presente no meio reacional. O óxido de cobalto é reduzido com o

aumento de temperatura, acompanhado pela oxidação do etanol, produzindo acetaldeído, sugerindo o equilíbrio oxidação-redução.

Em trabalhos recentes (Liberatori *et al.* (2007)) verificou-se que para os catalisadores de Ni, quando aplicados na reação de hidrogenólise do etanol, são eficientes para a decomposição do acetaldeído, visto que na faixa de 250 a 300°C o acetaldeído aparece em seletividades baixas, coincidindo com as elevadas quantidades de CO e CH₄ produzidas. Isto indica a ocorrência de reação de decomposição/hidrogenólise do acetaldeído nesta faixa de temperatura. A partir de 275°C a seletividade para o CH₄ aumenta e a do CO diminui, sugerindo que nesta temperatura inicia-se a reação de hidrogenação do CO a CH₄, sendo que a seletividade para o CH₄ atinge cerca de 80%, em temperaturas próximas a 450°C. No entanto, os testes de atividade para esta reação sobre estes catalisadores demonstraram queda na conversão do etanol, provocada pela H₂O produzida na hidrogenação do CO.

Dessa forma, pode-se sugerir que o Ni apresenta forte atividade para hidrogenólise do etanol, possibilitando a quebra da molécula em CO e CH₄, inicialmente equimolares. O aumento da temperatura favorece a reação de hidrogenação do CO a CH₄. Já o comportamento do Co é diferente. Ele é ativo para promover a quebra da ligação C-C, com a formação dos radicais, precursores de CO e CH₄. Porém, apresenta uma menor atividade, em relação ao Ni, para a reação de hidrogenólise a baixa temperatura, e não se observou atividade para a hidrogenação do CO, apresentando baixa seletividade para o produto de reação CH₄. Para os catalisadores de Co constituídos por nanopartículas de tamanho maior observou-se atividade predominantemente para a desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído em elevada seletividade.

5.2.3 Mecanismo

Os produtos de decomposição formados sobre os catalisadores de Co preparados com Co-NPs são predominantemente CO, CH₄ e CO₂, porém, a sua seletividade varia para cada catalisador, de acordo com as Figuras 20 a 30.

A Figura 31 apresenta um mecanismo sugerido para as reações que compõem a reforma a vapor do etanol.

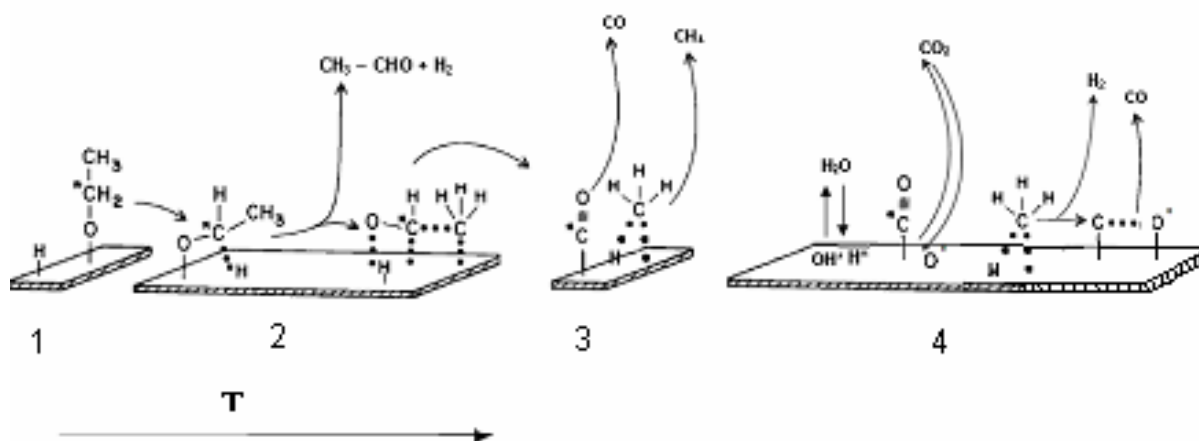


Figura 31 : Mecanismo sugerido para as reações de reforma a vapor do etanol

A baixa temperatura, a molécula de etanol adsorve na superfície do catalisador (etapa 1) e sofre desidrogenação (reação 5.1), produzindo acetaldeído, que pode ser liberado como produto gasoso ou adsorvido na superfície do catalisador (etapa 2). Para a reação de reforma a vapor do etanol observa-se que inicialmente os catalisadores de Co apresentam uma leve desativação a baixa temperatura. Isto sugere que o cobalto está sendo oxidado pela água, presente no meio reacional, produzindo CoO na superfície. O aumento da temperatura favorece a redução da superfície das partículas, ou seja o CoO vai a Co metálico e o etanol é oxidado, produzindo acetaldeído, sugerindo o equilíbrio oxidação-redução.

O cobalto, por sua vez, proporciona a quebra da ligação C-C do acetaldeído adsorvido e promove a formação de dois radicais, denominados formil (CH_yO) e metil (CH_x) de reatividade distintas (etapa 3). O radical formil pode formar CO e o radical metil CH_4 , que podem ser liberados como produtos gasosos.

O aumento da temperatura favorece a ativação da água, presente no meio reacional e promove a oxidação das espécies CH_yO e CH_x adsorvidas na superfície do catalisador. Isto indica a ocorrência das reações de reforma das espécies CH_x e CH_yO , produzindo CO e CO_2 , respectivamente, como efluentes gasosos (etapa 4). Somente sobre o Co reduzido ocorre a ativação da água para as reações de reforma, em aproximadamente 350°C de acordo resultados de reação das amostras $\text{CoP}_{\text{met}}/\text{SiO}_2$, CoM/SiO_2 e $9\%\text{Co}/\text{SiO}_2$. Algumas diferenças nos dados de reação indicam a possibilidade de ocorrência de oxidação de espécies Co na superfície, como observado para CoG/SiO_2 . Também chama a atenção que a presença de resíduos de ácido oléico na superfície, como resultado obtido para CoP/SiO_2 , podem recobrir sítios ativos do catalisador, resultando um catalisador menos ativo para as reações de reforma.

Em temperaturas próximas a ativação da água ocorre a desidrogenação do radical metil, produzindo H_2 para o meio, resultando na formação de C^* na superfície do catalisador desfavorecendo, portanto, a dessorção de CH_4 como produto gasoso. Wei e Iglesia (2004) realizaram estudos a respeito de catalisadores de Ni aplicados na reforma do metano e propuseram que o metano se decompõe formando carbono adsorvido (C^*) via estágios de abstração de H elementar. A ativação da água, resultando em espécies O^* podem remover as espécies de C^* adsorvidas por meio da reação $O^* + C^* \Leftrightarrow CO + 2^*$. Sendo assim, de acordo com os resultados apresentados para os catalisadores preparados com nanopartículas de Co, tem-se que o CO_2 começa a ser produzido a partir de cerca de 350-400°C, seguido de uma leve diminuição nas seletividades de CO e CH_4 . Assim, é razoável supor que acima desta faixa de temperatura a decomposição das espécies do tipo CH_x para formar C^* é favorecida, assim como a ativação da água na mesma região de temperatura favorece a oxidação das espécies adsorvidas $-CO$ e $-C^*$ produzindo CO_2 e CO, respectivamente.

Por outro lado, quando realiza-se a decomposição do etanol sobre os catalisadores preparados com Co-NPs um comportamento diferente é observado. Os resultados de reação indicam que os catalisadores apresentam-se reduzido a baixas temperaturas (<350°C) e, portanto mostram atividade elevada para decompor o etanol, com a formação dos produtos CO, CH_4 e H_2 . Entretanto, algumas amostras apresentaram queda na conversão do etanol acima de 350°C, sugerindo oxidação do Co, modificando a superfície do catalisador. Porém, os resultados de reação sugerem que o aumento da temperatura favorece a redução do óxido a Co metálico e a oxidação do etanol, produzindo acetaldeído.

6 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- A preparação de catalisadores à base de Co através da adição de uma suspensão de nanopartículas de Co sobre o suporte SiO₂, levou a formação de um material ativo para a reação de reforma a vapor do etanol;
- Os resultados de quimissorção de H₂ e adsorção de CO obtidos para os catalisadores de Co estudados, mostraram que o número de sítios acessível não depende somente do tamanho das partículas, mas das condições de síntese das amostras tais como a quantidade de ácido oléico e solvente utilizado na etapa de precipitação;
- A preparação de partículas utilizando-se uma maior razão ácido oléico/precursor e etanol como solvente na precipitação, proporcionou a formação de partículas com menor tamanho. Porém os resultados de FTIR indicam um maior recobrimento da superfície deste catalisador pelo ácido oléico. Entretanto, quando utilizou-se metanol na precipitação das partículas, o catalisador exibiu maior atividade catalítica, possivelmente associada a uma maior remoção do ácido oléico pelo metanol;
- Os resultados de reação para a Reforma a Vapor do Etanol indicam uma leve desativação dos catalisadores em T<350°C, sugerindo oxidação do Co pela água presente no meio reacional e os catalisadores apresentam atividade apenas para desidrogenar o etanol, produzindo acetaldeído. O aumento de temperatura favorece a redução do óxido de cobalto, e os catalisadores passam a ser ativos para as reações de reforma, sugerindo que a ativação da H₂O ocorre apenas sobre o cobalto metálico;
- Os resultados de reação para a decomposição do etanol indicam que o cobalto está reduzido a baixas temperaturas (<350°C), pois apresenta atividade tanto para a desidrogenação do etanol a acetaldeído, como para a sua quebra em CO e CH₄;
- O mecanismo sugerido para a Reforma a Vapor do Etanol sugere que em T<350°C os catalisadores são ativos para a desidrogenação do etanol com produção de acetaldeído, indicando a presença de espécies de Co oxidadas. A partir de 350°C inicia-se a formação dos produtos CO e CH₄, indicando a ocorrência da reação de hidrogenólise do acetaldeído. Após a ativação da água ocorre a reforma das espécies formadas da decomposição do etanol sugerindo a presença de espécies de Co reduzidas.

7 Sugestões para trabalhos futuros

- Caracterização das nanopartículas de Co e catalisadores por DRX;
- Identificação das fases cristalinas do Co, presentes nas amostras de catalisadores;
- Caracterizar a mudança da superfície da partícula quando se utiliza etanol e metanol na etapa de precipitação das nanopartículas;
- Correlacionar diferenças de estruturas dos nanocatalisadores em seus diferentes tamanhos partículas às suas respectivas atividades catalíticas.

8 Referências

- ALIVISATOS, A. P.; HARRIS, A. L.; LEVINOS, N. J.; STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E. Electronic states of semiconductor clusters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical-spectrum. **Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 7, p. 4001-4011, 1988.
- BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 1, p. 99-103, 2003.
- BRUS, L. Electronic wave-functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, 1986.
- BRUST, M.; KIELY, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2-3, p. 175-186, 2002.
- DASSENROY, F.; CASANOVE, M. J.; LECANTE, P.; VERELST, M.; SNOECK, E.; MOSSET, A.; ELY, T. O.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B. Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers: From a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 18, p. 8137-8145, 2000.
- FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of bio-ethanol over Ni- and Ru-based catalysts. in Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibitions *IHEC 2005*. 2005. Turkey.
- GALVITA, V. V.; SEMIN, G. L.; BELYAEV, V. D.; SEMIKOLENOV, V. A.; TSIKARAS, P.; SOBYANIN, V. A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 220, n. 1-2, p. 123-127, 2001.
- GARCIA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen-production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, n. 5, p. 307-312, 1991.
- HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. **Catalysis Letters**, v. 48, n. 3-4, p. 223-227, 1997.
- HEAL, M. J.; LEISEGANG, E. C.; TORRINGTON, R. G. A simple variable temperature infrared in situ cell for gas-solid surface studies. **Journal of Physics E: Science Instruments**, v. 7, n. 5, p. 352-354, 1974.
- HULL, A. W. **X ray crystal analysis of thirteen common metals**, v.12. 1921. 23 p.
- IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 2, p. 150-156, 2000.

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffractions Standards, International Center on Diffraction Data. Pennsylvania, USA, 1994

KOBAYASHI, Y.; HORIE, M.; KONNO, M.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, B.; LIZ-MARZAN, L. M. Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420-7425, 2003.

LEITE, E. R. Nanocrystals assembled from the bottom up. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n., p. 537-554, 2004.

LESLIE-PELECKY, D. L.; BONDER, M.; MARTIN, T.; KIRKPATRICK, E. M.; LIU, Y.; ZHANG, X. Q.; KIM, S. H.; RIEKE, R. D. Using high temperature chemical synthesis to produce metastable nanostructured cobalt. **Chemical Materials**, v. 10, n., p. 3732-3736, 1998.

LIBERATORI, J. W. C. **Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e Co suportados**. 2004. 109 f. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

LIMA, M. I., Nanotecnologias. 2004, CNI, SENAI: Brasília.

MARGEAT, O.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; LECANTE, P.; BENFIELD, R. E. Chemical control of structural and magnetic properties of cobalt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 1, p. 107-111, 2005.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. **Journal of Americal Chemical Society**, v. 115, n., p. 8706-8715, 1993.

MURRAY, C. B.; SUN, S. H.; DOYLE, H.; BETLEY, T. Monodisperse 3d transition-metal (Co, Ni, Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices. **Mrs Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 985-991, 2001a.

MURRAY, C. B.; SUN, S. H.; GASCHLER, W.; DOYLE, H.; BETLEY, T. A.; KAGAN, C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. **Ibm Journal of Research and Development**, v. 45, n. 1, p. 47-56, 2001b.

OSUNA, J.; DECARO, D.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; SNOECK, E.; RESPAUD, M.; BROTO, J. M.; FERT, A. Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 35, p. 14571-14574, 1996.

OZIN, G. A. Nanochemistry - Synthesis in diminishing dimensions. **Advanced Materials**, v. 4, n. 10, p. 612-649, 1992.

PILENI, M. P. Self-organization of inorganic nanocrystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, n. 13, p. S67-S84, 2006.

POOLE, C. P. J. **Introduction to nanotechnology**. 2003

PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, P. Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal epsilon-Co nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 15, p. 2187-2189, 2001.

PUNTES, V. F.; ZANCHET, D.; ERDONMEZ, C. K.; ALIVISATOS, A. P. Synthesis of hcp-Co nanodisks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 43, p. 12874-12880, 2002.

RODRIGUES, E. L.; BUENO, J. M. C. Co/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: influence of the Co surface structure on selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 232, n. 1-2, p. 147-158, 2002.

SHUKLA, N. Surfactantes effects on the shapes of cobalt nanoparticles. **Materials Letters**, v. 60, n., p. 1950-1955, 2006.

SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Ethanol in Three Different Technologies. in The 2nd Joint International Conference on "Sustainable energy and environment (SEE2006)". 2006. Thailand.

SU, Y. K.; SHEN, C. M.; YANG, T. Z.; YANG, H. T.; GAO, H. J.; LI, H. L. The dependence of Co nanoparticle sizes on the ratio of surfactants and the influence of different crystal sizes on magnetic properties. **Applied Physics A**, v. 81, n., p. 569-572, 2005.

SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325-4330, 1999.

TOMA, H. E. **O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século**. São Paulo: Oficina de Textos. 2004. 102 p.

WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reactions pathways in methane activation and chemical conversion catalysed by rhodium. **Journal of Catalysis**, v. 225, n., p. 116-127, 2004.

WU, N. Q.; FU, L.; SU, M.; ASLAM, M.; WONG, K. C.; DRAVID, V. P. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. **Nano Letters**, v. 4, n. 2, p. 383-386, 2004.

YIN, Y.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 664-670, 2005.

ZANCHET, D. **Nanopartículas de ouro passivadas com tióis: caracterização estrutural e formação de supercristais alto-organizados**. 2000. Tese. Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2000.

ZANCHET, D.; TOLENTINO, H.; ALVES, M. C. M.; ALVES, O. L.; UGARTE, D. Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 1-2, p. 167-172, 2000.

ZARBIN, A. J. G. **Novos compósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos.** 1997. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 1997.