

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

**ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS DE PALÁDIO PARA USO EM CATÁLISE  
HETEROGÊNEA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Alexander Junges**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**

# **ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PALÁDIO PARA USO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA**

**Alexander Junges**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcio Schwaab**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE  
PALÁDIO PARA USO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA**

elaborada por  
**Alexander Junges**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Marcio Schwaab, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

**Elisa Barbosa Coutinho, Dra.** (UFSM)

**André Luis Alberton, Dr.** (PUC-Rio)

Santa Maria, 30 de Setembro de 2011.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado à oportunidade de estar no mundo, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Meu agradecimento em especial aos meus pais, Ercílio e Carmen, minha irmã Lauren por todo o amor, carinho, apoio, compreensão, motivação, amizade e paciência, nessa longa caminhada em busca de um sonho pessoal e profissional que hoje se concretiza.

À minha esposa Catia, que sempre acreditou em mim e me deu muito apoio, amparo, amizade, carinho, amor e alegrias que me trouxe, nos meus momentos mais difíceis, soube ser paciente e que me aconselhou quando mais precisei.

Ao meu amigo, professor e orientador Marcio Schwaab por seu apoio, paciência e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e acima de tudo pela amizade e companheirismo, que me levaram a execução e conclusão deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

Sou muito grato a todos vocês que se tornaram minha família ao longo do curso, lembrarei de vocês por toda minha vida.

Tenho muito a agradecer e à muitas pessoas. Não cito nomes para não ser injusto com pessoas que me auxiliaram até onde cheguei.

À UFSM – Universidade Federal de Santa Maria, CNPq e CAPES por disponibilizarem a infra-estrutura e o apoio financeiro para realização deste trabalho.

A todos, que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho.

A vocês, o meu muito obrigado por tudo!

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### **ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PALÁDIO PARA USO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA**

AUTOR: ALEXANDER JUNGES

ORIENTADOR: MARCIO SCHWAAB

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 30 de Setembro de 2011.

Nanopartículas de paládio dispersas em suportes têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos, devido às suas propriedades que permitem aplicações principalmente em sensores e catalisadores. Na área da catálise estas nanopartículas suportadas são extensamente empregadas em vários processos industriais de importância econômica, onde se destaca os processos de hidrogenação e desidrogenação permitindo agregar valor aos compostos provenientes da indústria óleo-química. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar experimentalmente as condições de síntese de nanopartículas metálicas de paládio suportadas em sílica. Foram sintetizados catalisadores através de métodos tradicionais de impregnação, bem como métodos que utilizam agentes redutores e estabilizantes de nanopartículas metálicas. Nas sínteses, foram utilizadas diferentes condições de preparo, variando-se as concentrações de precursor metálico (nitrato de paládio), do agente redutor (ácido gálico) e do agente estabilizante (polivinilpirrolidona). Com isto, foi possível obter uma melhor compreensão da influência destas variáveis sobre a dispersão metálica do catalisador, uma que o tamanho e a natureza da interação de uma partícula metálica com um suporte óxido são fundamentais para determinar a atividade e seletividade catalítica. Foram obtidas nanopartículas com tamanhos entre 3,28 a 16,92 nm, sintetizadas pelos diferentes métodos, as dispersões dos catalisadores onde foi utilizado agente redutor e agente estabilizante foram, na grande maioria, similares às obtidas pelo método tradicional de impregnação, provavelmente devido às altas temperaturas empregadas na calcinação para remover os agentes redutores e estabilizantes. Por fim, ficou aparente o resultado de que o ácido gálico por si só age como agente redutor e agente protetor das nanopartículas, o que pode facilitar as etapas de calcinação, já que não é necessária a presença de um agente protetor polimérico como o PVP, cuja degradação térmica é mais difícil. Por outro lado, na síntese dos catalisadores, a presença do PVP aparentemente pouco contribuiu para uma melhor dispersão das nanopartículas de paládio.

**Palavras-chave:** nanopartículas, paládio, síntese

## **ABSTRACT**

Master Course Dissertation  
Graduation Program in Process Engineering  
Universidade Federal de Santa Maria

### **STUDY OF SYNTHESIS OF PALLADIUM METAL NANOPARTICLES FOR USE IN HETEROGENEOUS CATALYSIS**

AUTHOR: ALEXANDER JUNGES

ADVISER: MARCIO SCHWAAB

Defense Place and Date: Santa Maria, September 30<sup>th</sup>, 2011.

Palladium nanoparticles dispersed on supports have been widely studied over the past years due to their properties for particular applications in sensors and catalysts. In the catalysis field these supported nanoparticles are widely used in various industrial processes of economic importance, with particular interest in processes of hydrogenation and dehydrogenation, allowing an increase in the value of compounds from oil-chemical industry. The objective was the experimental study of the synthesis conditions of metallic nanoparticles of palladium supported on silica. Catalysts were synthesized by traditional methods of impregnation, as well as methods using reducing agents and stabilizers for metal nanoparticles. In the synthesis, different conditions were used in the catalysts prepare, by varying the concentrations of metal precursor (palladium nitrate), reducing agent (gallic acid) and stabilizer (polyvinylpyrrolidone), enabling a better understanding of how these conditions affect the dispersion of the metal catalyst, since the size and nature of the interaction of a particle with a metal oxide support are critical in determining the catalytic activity and selectivity. It were obtained nanoparticles with sizes ranging from 3.28 to 16.92 nm, synthesized by different methods, the dispersion of the catalyst where it was used reducing agent and stabilizing agent were, in most cases, similar to those obtained by the traditional method of impregnation, probably due to the high temperatures used in calcination to remove the reducing and stabilizing agent. Finally, the result that became apparent is that the gallic acid itself acts as a reducing agent and protective agent of the nanoparticles, what can facilitate the steps of calcination, since it is not necessary the presence of a protective agent such as PVP polymer, whose thermal degradation is more difficult. On the other hand, in the synthesis of catalysts, the presence of PVP apparently has a little contribution in the dispersion of palladium nanoparticles. More efforts must be devoted to the controlled synthesis of nanoparticles of the metal palladium to be more versatile to promote or catalyze reactions or active components in the manufacture of nanoscale devices.

**Keywords:** nanoparticles, palladium, synthesis

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – O crescimento do interesse em nanopartículas metálicas (conforme determinado pelo número de citações) em comparação com nanotubos e fulerenos. (WHITE <i>et al</i> , 2009).....	13
Figura 2 – Interesse em elementos específicos na preparação de nanopartículas nos anos de 1990 até 2007. (WHITE <i>et al</i> , 2009).....	13
Figura 3 – Temperatura de decomposição térmica de precursores de paládio (a) PdCl <sub>2</sub> e (b) Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . (LIN <i>et al</i> , 2007) .....	23
Figura 4 – Exemplo de mecanismos de estabilização de nanopartículas: (A) estabilização eletrostática e (B) estabilização por efeito estérico (ROUCOUX <i>et al</i> , 2002).....	30
Figura 5 – Oswald processo de amadurecimento (Ho, 2004). .....	31
Figura 6 – Ilustração da possível função do PVP no controle do crescimento das nanoestruturas de prata (Wang, 2003).....	32
Figura 7 – Efeito da concentração de PVP e Pd sobre o diâmetro médio de nanopartículas de Pd em solução de metanol e água por 3 h (Choo <i>et al</i> ,2002). ...	34
Figura 8 – Efeito do pH inicial da solução sobre o diâmetro médio de nanopartículas de Pd em solução de metanol e água por 3 h (Choo <i>et al</i> ,2002).....	35
Figura 9 – Moléculas do (A) ácido gálico e (B) polímero polivinilpirrolidona (PVP). .	39
Figura 10 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar AG:Pd =0,125 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	48
Figura 11 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar AG:Pd =0,2 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.....	48
Figura 12 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 946 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	49

Figura 13 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 472 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	49
Figura 14 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 95 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	50
Figura 15 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 23,5 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	50
Figura 16 - Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 12 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	51
Figura 17 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 5 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	51
Figura 18 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 2,05 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	52
Figura 19 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 1,25 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais. ....	52
Figura 20 – Amostras I,II,III e IV contendo 0,5% de paládio, com variação de razão molar AG:Pd igual a 0; 0,05; 0,1 e 0,2 respectivamente. ....	54
Figura 21 – Solubilidade das nanopartículas estabilizadas em água. ....	54
Figura 22 – Análise termogravimétrica da amostra de Pd/SiO <sub>2</sub> preparada por impregnação. ....	55
Figura 23 – Análise termogravimétrica do PVP (Amorim <i>et al.</i> ,2006). ....	56
Figura 24 – Difractogramas de raios X dos catalisadores. ....	57



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos de Preparação de Catalisadores de Paládio .....	19
Tabela 2 – Efeito da temperatura de calcinação utilizando PdCl <sub>2</sub> nas amostras contendo 0,3 % peso de paládio suportado em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23
Tabela 3 – Preparação das nanopartículas metálicas .....	26
Tabela 4 – Agentes redutores.....	28
Tabela 5 – Composições nominais dos catalisadores preparados pelo método de impregnação. ....	40
Tabela 6 - Composições nominais dos catalisadores preparados por impregnação com redução e estabilização das nanopartículas metálicas. ....	43
Tabela 7 – Composições nominais e experimentais dos catalisadores preparados pelo método de impregnação. ....	46
Tabela 8 – Composições nominais e experimentais dos catalisadores preparados pelo método de impregnação com redução e estabilização das nanopartículas metálicas.....	46
Tabela 9 – Área superficial total dos catalisadores preparados pelo método de impregnação tradicional. ....	58
Tabela 10 – Área metálica, dispersão e tamanho da partícula dos catalisadores preparados pelo método de impregnação tradicional. ....	59
Tabela 11 – Área metálica, dispersão e tamanho da partícula dos catalisadores preparados pelo método de impregnação com redução e estabilização.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – angstrons

Ag(Oac)<sub>2</sub> – acetato de prata

AgNO<sub>3</sub> – nitrato de prata

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – alumina

ATG – análise termogravimétrica

Au – ouro

CeO<sub>2</sub> – óxido de cério

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> – ácido hidrato hexacloroplatina

HAuCl<sub>4</sub> – ácido tetracloroáurico

K – Kelvin

m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> – metro quadrado por grama

MgO – magnesia

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – nióbia

nm – nanometros

Pd – paládio

Pd(acac)<sub>2</sub> – acetil acetonato de paládio

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – nitrato de paládio

Pd(Oac)<sub>2</sub> – acetato de paládio

PdCl<sub>2</sub> – cloreto de paládio

Pt – platina

PVA – álcool polivinílico

PVP – polivinilpirrolidona

PVPA – Poli (vinil ácido fosfônico)

Rh – ródio

RhCl<sub>3</sub> – cloreto de ródio

RuCl<sub>3</sub> – cloreto de rutênio

SiO<sub>2</sub> – sílica

TiO<sub>2</sub> – titania

ZrO<sub>2</sub> – zirconia

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1	Introdução .....	18
2.2	Métodos de preparação das nanopartículas metálicas .....	36
2.2.1	Impregnação .....	36
2.2.2	Precipitação-Deposição .....	37
2.2.3	Microemulsão .....	37
2.3	Suportes .....	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
3.1	Reagentes utilizados .....	39
3.2	Síntese de catalisadores pelo método de impregnação úmida .....	40
3.3	Síntese de catalisadores pelo método de impregnação úmida com redução e estabilização das nanopartículas metálicas .....	40
3.4	Técnicas de caracterização empregadas .....	43
3.4.1	Análise química .....	43
3.4.2	Espectroscopia na região do UV-VIS .....	44
3.4.3	Análise termogravimétrica (ATG) .....	44
3.4.4	Difração de raios X (DRX) .....	44
3.4.5	Medida de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) .....	44
3.4.6	Área metálica, dispersão e tamanho de partícula .....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1	Análise química .....	46
4.2	Espectroscopia na região do UV-VIS .....	47
4.3	Solubilidade das nanopartículas de Pd em água. ....	53
4.4	Análise termogravimétrica (ATG) .....	55
4.5	Difração de raios X (DRX) .....	57
4.6	Medida de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) .....	58
4.7	Medida da área metálica, dispersão e de tamanho de partícula metálica .....	58
5	CONCLUSÃO .....	62
6	SUGESTÕES .....	63
7	REFERÊNCIAS .....	64
	APÊNDICE .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos a comunidade científica tem assistido a uma explosão de interesse e de investimento no domínio da nanociência e da nanotecnologia, devido à crescente habilidade de manipular as matérias em escala nanométrica. Um nanomaterial pode ser definido como um material que tem uma estrutura na qual pelo menos uma de suas fases tem uma ou mais dimensões na faixa de tamanho nanométrico (1-100 nm) (POMOGAILO e KESTELMAN, 2005). Esses materiais incluem materiais policristalinos com cristalitos de tamanho nanométrico, materiais porosos com tamanhos de partículas na escala nanométrica ou clusters metálicos nanométricos dispersos em uma matriz porosa (suporte das nanopartículas metálicas).

O interesse em materiais em nanoescala vem recebendo um impressionante grau de atenção (Figuras 1 e 2) e continuará a fazê-los nos próximos anos. Formas em nanoescala de carbono (ou seja, fulerenos e nanotubos) e materiais inorgânicos fornecem os blocos de construção para a montagem das máquinas em nanoescala. Por outro lado, nanopartículas metálicas têm atraído muita atenção, devido à sua atividade química relativamente mais elevada e especificidade de interação, além de uma grande relação entre superfície-volume das nanopartículas metálicas (WHITE *et al.*, 2009).

Estima-se que, até 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será de 1 trilhão de dólares e, devido a este fato, o Brasil a elegeu como uma das suas prioridades em ciência e tecnologia (LABIDI, 2010).

O controle de tamanho, forma e da distribuição das nanopartículas determinam as suas propriedades, que definem a natureza e intensidade de interação com outras moléculas. Uma forma de modificar as propriedades finais do nanomaterial é a escolha do tipo de suporte para as nanopartículas metálicas e condições de preparo dos materiais. As propriedades únicas das nanopartículas metálicas suportadas estão diretamente relacionadas à formação das partículas específicas (tamanho e forma), à dispersão do metal, à concentração e às

propriedades eletrônicas do metal na posição em que se encontra suportado (MIRKIN, 2005).

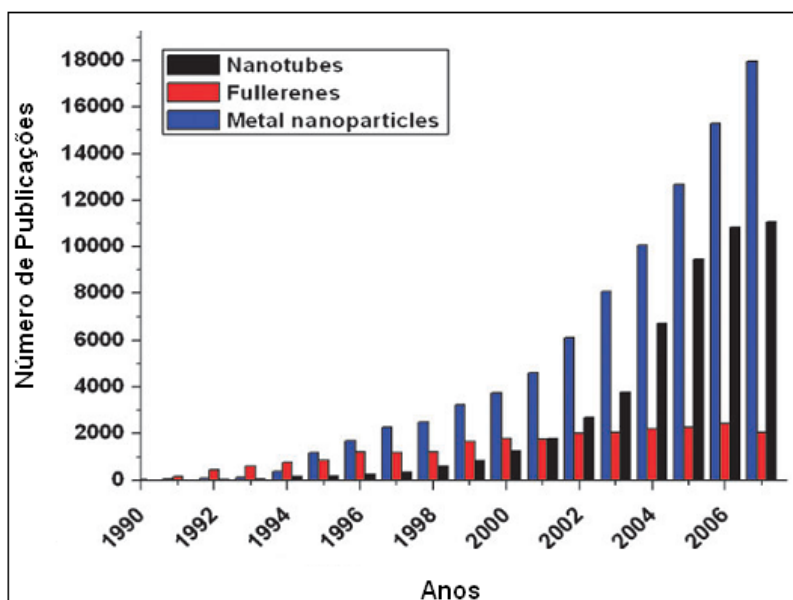


Figura 1 – O crescimento do interesse em nanopartículas metálicas (conforme determinado pelo número de citações) em comparação com nanotubos e fulerenos. (WHITE *et al*, 2009).

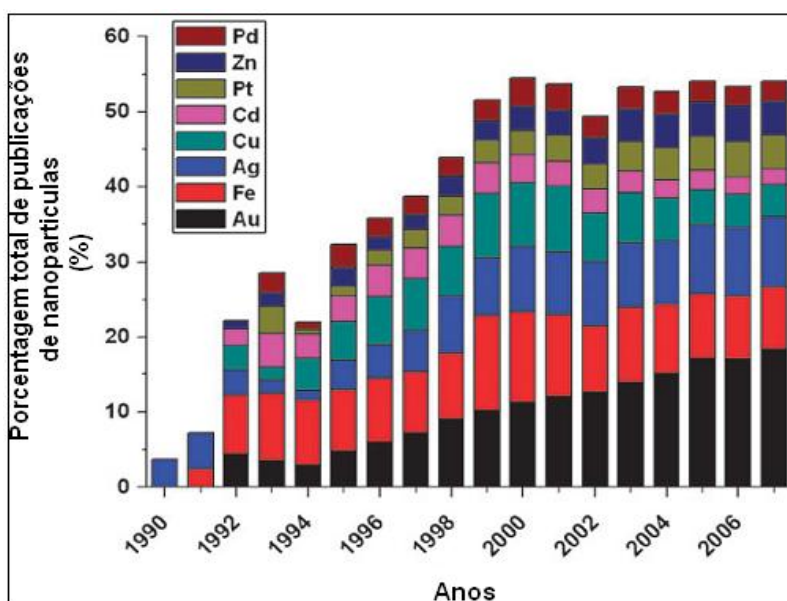


Figura 2 – Interesse em elementos específicos na preparação de nanopartículas nos anos de 1990 até 2007. (WHITE *et al*, 2009).

Conforme Campelo e colaboradores (2009), a imobilização e a estabilização da forma das nanopartículas permitem a exploração das propriedades específicas que ocorrem neste regime de acolhimento. A fusão entre os materiais porosos e tecnologia das nanopartículas é potencialmente uma das áreas mais interessantes e crescentes para a pesquisa.

Nanopartículas metálicas dispersas em suportes têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos, devido às suas propriedades que permitem aplicações nas áreas da eletrônica, medicina, ambiental e materiais (FELDHEIM e FOSS, 2002; CAMPELO *et al.*, 2009).

Em particular, na área da catálise de reações químicas, as nanopartículas metálicas suportadas desempenham um papel importante, sendo amplamente utilizadas em diversos processos industriais (COLE-HAMILTON *et al.*, 2003; GRUNES *et al.*, 2003). Um exemplo são as nanopartículas de paládio, dispersas em suportes, que têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos, devido as suas propriedades que permitem aplicações como sensores, catalisadores, entre outros (HO e CHI, 2004; AOUADA, 2009). As propriedades e atividades catalíticas das nanopartículas são altamente dependentes do suporte, dos métodos de preparação, que por sua vez influenciam o tamanho das partículas. O potencial de aumento da eficiência de catalisadores de nanopartículas, em combinação com as vantagens de tal suporte heterogêneo, aumenta o favorecimento do processo, com maior seletividade, conversão, rendimento e a recuperação dos catalisadores.

Um dos maiores desafios dos processos industriais constitui-se em elevar ao máximo a eficiência e minimizar os custos de produção. Dessa forma, a aplicação de catalisadores em processos é uma alternativa de produção viável, uma vez que, as reações de interesse industrial devem ser rápidas, com conversão em produtos com alta pureza, além de diminuir a quantidade de resíduos gerados, fatos esses proporcionados com processos utilizando catalisadores. Com base nisso, por exemplo, na indústria química, cerca de 80% dos produtos industriais produzidos passam por um ou mais processos de síntese via catalítica durante sua fabricação (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Devido à grande disponibilidade de matérias-primas e capital humano, o Brasil torna-se cada vez mais importante no cenário de produção via processo catalítico em diversos setores industriais. Os produtos sintetizados por esse tipo de processo vão desde alimentos e medicamentos, até combustíveis, polímeros, solventes, produtos agroquímicos, aditivos, entre outros.

Na catálise, os catalisadores heterogêneos, como os metais preciosos (Pt, Pd, Au, Rh etc.), óxidos metálicos, zeólitas, etc. são fortemente empregados devido à facilidade de separação no final do processo. Exemplos disso são os catalisadores que utilizam paládio como fase ativa. Esses catalisadores são extensamente empregados em vários processos industriais de importância econômica, onde se destaca os processos de hidrogenação e/ou desidrogenação de hidrocarbonetos, permitindo agregar valor aos compostos provenientes da indústria óleo-química. Assim, o estudo das nanopartículas metálicas suportadas em óxidos é de grande importância na catálise heterogênea, já que o tamanho e a natureza da interação de uma partícula metálica com um suporte óxido são fundamentais para determinar a atividade e seletividade catalítica (STEVENSON *et al.*, 1987).

Um fator importante na preparação de catalisadores é o tipo de suporte, dentre os quais se destaca a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), por apresentar elevada área superficial, alta estabilidade térmica e química, além de possuir baixo custo. Uma fonte possível de sílica são as cinzas de cascas de arroz, material abundante no Rio Grande do Sul pelo fato de ser o estado responsável por 60% (EMBRAPA) da produção de arroz no Brasil. Este subproduto é geralmente utilizado para geração de energia para o processo de beneficiamento de arroz, através da queima, gerando uma grande quantidade de cinzas, cujo destino representa um problema ambiental.

As cinzas de casca de arroz possuem em torno de 90% de sílica, a qual pode ser utilizada com matéria-prima para uma grande variedade de aplicações, como eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros (FOLETTO *et al.*, 2005).

Uma aplicação interessante desta sílica consiste em sua utilização como suporte de nanopartículas metálicas, para a utilização como catalisador de reações, por exemplo, reações de hidrogenação de óleos. As cinzas de casca de arroz

apresentam algumas vantagens em detrimento às outras fontes de sílica, dentre as quais se destaca a obtenção de sílica a partir de matérias-primas renováveis.

Com grande interesse em obter catalisadores metálicos suportados em óxidos, muitos estudos vêm sendo feitos na procura de catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis. Embora existam trabalhos na literatura referentes aos catalisadores de metais nobres suportados sobre óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), não está claro como as propriedades destes catalisadores são influenciadas pelas condições de síntese.

De acordo com Maier e colaboradores (1988), apesar de os pesquisadores em geral reconhecerem a versatilidade de paládio em reações de hidrogenação, isso se deve as suas propriedades catalíticas pouco entendidas, cuja compreensão ainda está longe de ser satisfatória. É muito comum em um catalisador metálico suportado se buscar uma alta dispersão do metal, de forma a aumentar o número de sítios ativos disponíveis para a reação, sendo que é conhecido que dispersão do metal depende fortemente da interação precursor-suporte, bem como sobre o tamanho do precursor (MAHATA e VISHWANATHAN, 2000). Entretanto, a atividade catalítica e seletividade dos sítios ativos de paládio dependem de propriedades como o tamanho das partículas, tipo de suporte e interação metal-suporte, as quais por sua vez dependem de condições de preparo do catalisador, como temperatura, pH e concentrações do precursor do metal, do suporte e de outros agentes redutores e estabilizantes.

O objetivo principal deste trabalho é o estudo experimental das condições de síntese de nanopartículas metálicas de paládio suportadas em sílica. Foram sintetizados catalisadores através de métodos tradicionais de impregnação, bem como métodos que utilizam agentes redutores e estabilizantes de nanopartículas metálicas. Nas sínteses serão utilizadas diferentes condições de preparo, variando-se as concentrações de precursor metálico, agente redutor e de agente estabilizante, possibilitando uma melhor compreensão de como estas condições influenciam a dispersão metálica do catalisador, já que esta é uma propriedade que de alta influencia na atividade catalítica do catalisador.



Em um estudo em paralelo, foi avaliada a cinética da reação de solubilização do silício presente nas cinzas de casca de arroz, o qual pode ser utilizado para a obtenção de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) para ser usada como suporte de baixo custo para as nanopartículas metálicas.

Esta dissertação inicia, com o presente capítulo, onde é feita uma breve exposição da importância do assunto e dos objetivos desta dissertação. No Capítulo 2 é realizada uma revisão dos trabalhos científicos disponíveis na literatura sobre a síntese e aplicações das nanopartículas metálicas suportadas. Também são mostrados os métodos químicos e os suportes mais empregados na síntese das nanopartículas.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e metodologias utilizados na síntese dos nanocatalisadores metálicos, além das técnicas de caracterização empregadas para a avaliação dos catalisadores. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na síntese e caracterização dos catalisadores utilizando diferentes metodologias de síntese para a obtenção das nanopartículas metálicas. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões, considerações finais e sugestões para trabalhos futuros. No Apêndice é apresentado um trabalho em paralelo que consistiu na modelagem cinética da extração de sílica de cinzas de casca de arroz.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

Metais de transição são comumente utilizados em catalisadores metálicos, amplamente empregados em processos industriais. Nos últimos anos verificou a evolução na pesquisa sobre catalisadores de paládio suportados em óxidos. Desde meados da década de 70, ficou evidenciado que o paládio poderia ter alta atividade catalítica nas reações de hidrogenação (GUIMARÃES, 1991). Este metal é talvez o mais estudado em sistemas catalíticos, pois o paládio quando suportado é um dos metais mais promissores por sua elevada atividade catalítica nas reações de hidrogenação (OOSTHUIZEN e NYAMORI, 2011).

Apesar de inúmeros estudos dirigidos no desenvolvimento de catalisadores de paládio, algumas questões referentes ao processo de preparação, são merecedoras de atenção, dentre as quais podemos destacar: a natureza do precursor metálico e do suporte, o método de preparação, os agentes empregados, os tratamentos térmicos realizados e as interações entre eles e algumas variáveis envolvidas na síntese catalítica.

Após uma busca na literatura referente aos catalisadores de paládio suportados, constatou-se um grande número de trabalhos desenvolvidos. Na Tabela 1 são apresentados os principais tópicos de alguns dos trabalhos publicados de 1991 a 2011.

Tabela 1 – Métodos de Preparação de Catalisadores de Paládio

Referência	Suporte	Método	Teor de Metal (%)	Sal Precursor	Secagem	Calcinação	Redução	Reação Catalítica
<b>Bahaman e Vannice, 1991</b>	MgO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	IS, TI	0,54 a 1,1	PdCl <sub>2</sub> , Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pd(acac) <sub>2</sub>	120°C/ 1noite	ni	120°C, 175°C, 400°C/1h	Hidrogenação
<b>Noronha <i>et al.</i>, 1991</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e SiO <sub>2</sub>	IU, IS	2	PdCl <sub>2</sub>	120°C/ 18h	400°C	300 e 500°C	ni
<b>Sepúlveda e Figoli, 1993</b>	SiO <sub>2</sub>	IS, TI	0,3	PdCl <sub>2</sub> , Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pd(OAc) <sub>2</sub>	110°C	100-600°C/2h	300°C	ni
<b>Török, 1994</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	3	PdCl <sub>2</sub>	ni	ni	500°C/16h	ni
<b>Aramendía <i>et al.</i>, 1995</b>	SiO <sub>2</sub> -AlPO <sub>4</sub>	IU	0,5	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	120°C/ 12h	ni	450-600°C/1h	Desidrogenação
<b>Higashio e Nakayama, 1996</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	IU	0,1	PdCl <sub>2</sub>	ni	300°C	ni	Síntese de Metil Isobutil Cetona
<b>Noronha <i>et al.</i>, 1996</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	IU	1,3	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120°C/ 16h	400°C/2h	300°C/16h ou 500°C/2h	Hidrogenação
<b>Dropsch e Baerns, 1997</b>	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	IS	2 a 10	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	130°C/ 4h	400°C/14h	200 e 500°C/3h	ni
<b>Pinna <i>et al.</i>, 1997</b>	SiO <sub>2</sub>	ni	2,4	ni	ni	400-600°C	250°C	ni
<b>Burch e Ramli, 1998</b>	SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IS	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120°C/ 4h	500°C/16h	350°C/1h	Redução de NO
<b>Gotti e Prins, 1998</b>	SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IS	3 e 4,5	PdCl <sub>2</sub> , Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120°C/ 16h	450°C/25h	450°C/1h	Hidrogenação
<b>Konopny <i>et al.</i>, 1998</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	1 a 1,16	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	150°C/2h	500°C/2h	400°C ou 450°C/1h	Combustão do Metano
<b>Méthivier <i>et al.</i>, 1998</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	1,05 a 1,33	Pd(acac) <sub>2</sub>	80°C/ 1noite	ni	300°C	Oxidação do metano
<b>Pecchi <i>et al.</i>, 1998</b>	SiO <sub>2</sub>	SG, IU	0,5	Pd(acac) <sub>2</sub>	120°C/ 1noite	450°C	500°C/1h	Combustão do Metano

Referência	Suporte	Método	Teor de Metal (%)	Sal Precursor	Secagem	Calcinação	Redução	Reação Catalítica
<b>Yazawa <i>et al.</i>, 1998</b>	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	110°C/12h	400°C/3h	350°C/3h	Combustão do Propano
<b>Mahata e Vishwanathan, 2000</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MgO	IU	1	Pd(OAc) <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> , Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	120°C/1noite	400°C/4h	300°C/3h	Hidrogenação
<b>Shen <i>et al.</i>, 2002</b>	SiO <sub>2</sub> e CeO <sub>2</sub>	IU, PD		Pd(OAc) <sub>2</sub>	120°C/12h	450°C/1h	300°C/1h	Síntese de Metanol
<b>Juszczuk <i>et al.</i>, 2003</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	10	PdCl <sub>2</sub>	120°C/8h	500°C/1h	450-500°C	Hidrogenação
<b>Panpranot <i>et al.</i>, 2004</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	0,5	PdCl <sub>2</sub> , Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pd(OAc) <sub>2</sub>	110°C/1noite	550°C/2h	Temperatura ambiente/2h	Hidrogenação
<b>Han <i>et al.</i>, 2005</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	1 e 5	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120°C/1noite	400°C/0,5h	300°C/0,5h	Síntese de Acetato de Vinila
<b>Song <i>et al.</i>, 2006</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	3,81	PdCl <sub>2</sub>	120°C/16h	450°C/6h	400°C/3h	Hidrogenação
<b>Lin <i>et al.</i>, 2007</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	0,1 a 1	PdCl <sub>2</sub> , Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120°C/12h	200 a 500°C/4h	200-500°C/4h	Síntese de Dimetil Oxalato
<b>Barau <i>et al.</i>, 2008</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	0,5 e 1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	ni	ni	Etanol e NaBH <sub>4</sub>	Heck
<b>Cónsul <i>et al.</i>, 2008</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub>	IU	1	Pd(acac) <sub>2</sub>	ni	200°C/2h	200°C/2h	Redução de NO
<b>Feio <i>et al.</i>, 2008</b>	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	IU	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100°C/24h	500°C/1h	500°C	Combustão do Butil Carbitol
<b>Gao <i>et al.</i>, 2008</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	0,18	PdCl <sub>2</sub>	120°C/24h	600°C/2h	450°C/2h	Combustão do Metano
<b>Komhom <i>et al.</i>, 2008</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110°C/12h	550°C/2h	150°C	Hidrogenação
<b>Quintanilla <i>et al.</i>, 2008</b>	SiO <sub>2</sub>	IU	2,5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	100°C/16h	400°C/4h	100°C/1h	Hidrogenação

Referência	Suporte	Método	Teor de Metal (%)	Sal Precursor	Secagem	Calcinação	Redução	Reação Catalítica
<b>Stasinska <i>et al.</i>, 2008</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	0,3 e 0,38	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	115°C	500°C	600°C/2h	Oxidação do Metano
<b>Dallago e Baibich, 2009</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	0,87	Pd(acac) <sub>2</sub>	ni	300°C/2h	300°C/2h	Decomposição de NO
<b>Veneza <i>et al.</i>, 2009</b>	SiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub>	IU	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ni	400°C/4h	ni	Oxidação do Metano
<b>Badano <i>et al.</i>, 2010</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	0,35	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub>	120°C/24h	400°C/4h	100°C, 150°C, 400°C/1h	Hidrogenação
<b>Meng <i>et al.</i>, 2010</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e BaSO <sub>4</sub>	IU	3	PdCl <sub>2</sub>	110°C/1noite	400°C/4h	300°C/4h	ni
<b>Park <i>et al.</i>, 2010</b>	SiO <sub>2</sub>	IU, TI	0,5	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80°C/1noite	500°C/ 3h	ni	Síntese de Peróxido de Hidrogênio
<b>Santos <i>et al.</i>, 2010</b>	TiO <sub>2</sub>	IU	1	PdCl <sub>2</sub>	110°C/1noite	500°C/ 2h	400°C	Oxidação

IU – Impregnação úmida, IS – Impregnação seca, TI – Troca iônica, PD – Precipitação-deposição, SG – Sol-gel  
ni – Não informado

Os trabalhos relatados na Tabela 1 apresentam os métodos mais comumente empregados na síntese de catalisadores metálicos suportados, juntamente com os suportes, sais precursores, e os tratamentos térmicos utilizados no desenvolvimento destes catalisadores. Nestes trabalhos os autores usaram os métodos mais tradicionais em seus estudos na síntese de catalisadores metálicos, sendo o método de impregnação úmida o mais utilizado, enquanto os suportes mais empregados costumam ser sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Também não foram aplicados tratamentos prévios para a formação de nanopartículas metálicas. Como não existe nenhum tratamento para evitar a aglomeração das partículas metálicas, durante os tratamentos térmicos como a calcinação e a redução, pode ocorrer a sinterização (aglomeração) das nanopartículas metálicas, aumentando o tamanho das partículas em virtude das altas temperaturas, levando a diminuição da área metálica e, conseqüente, diminuição da atividade do catalisador.

O sal precursor da espécie ativa é normalmente usado em fase aquosa e, se possível, deve ser utilizado um sal metálico cujo ânion que possa ser eliminado facilmente por lavagens ou se decomponham em temperaturas baixas. Alguns exemplos comuns de ânions utilizados são nitratos, carbonatos e cloretos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Diversos são os precursores utilizados como fonte de paládio, tais como: nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ), cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ), acetato de paládio ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ), acetil-acetonato de paládio ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ), além dos demais sais precursores apresentados na Tabela 1.

No trabalho de Lin e colaboradores (2007), para encontrar a temperatura ideal de calcinação, a decomposição térmica de sais precursores de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{PdCl}_2$  foi medida por Análise Termogravimétrica (ATG) em atmosfera de ar-sintético. As curvas de perda de massa apresentadas na Figura 3 indicam que o nitrato de paládio se decompõe totalmente em óxido de paládio a 573 K, enquanto para o cloreto de paládio a decomposição começa acima de 773 K e passa diretamente para Pd. Como é necessária uma alta temperatura de calcinação para a decomposição completa de  $\text{PdCl}_2$ , este processo de calcinação pode levar a sinterização das partículas metálicas. Na Tabela 2 são apresentados resultados que mostram a diminuição da área metálica em virtude das altas temperaturas de calcinação utilizando  $\text{PdCl}_2$  como precursor.

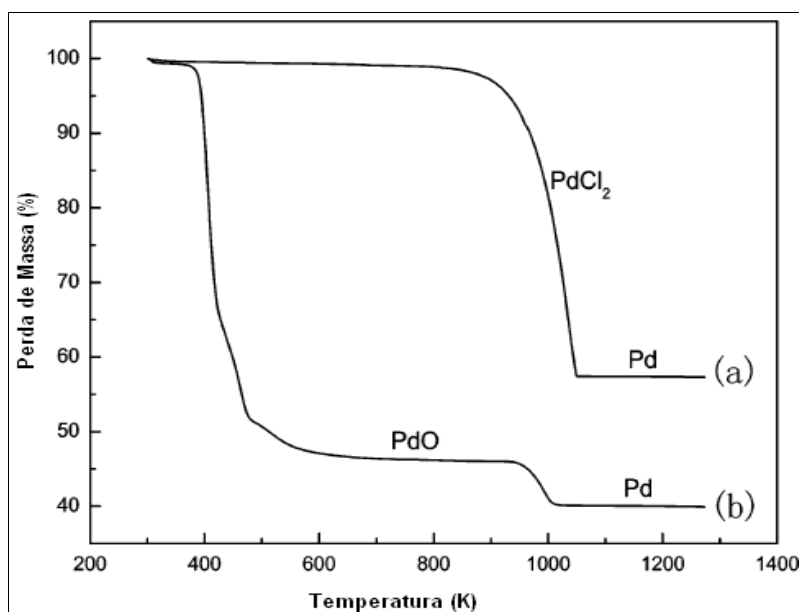


Figura 3 – Temperatura de decomposição térmica de precursores de paládio (a)  $\text{PdCl}_2$  e (b)  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . (LIN *et al.*, 2007)

Tabela 2 – Efeito da temperatura de calcinação utilizando  $\text{PdCl}_2$  nas amostras contendo 0,3 % peso de paládio suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Temperatura de Calcinação (K)	Dispersão do Metal (%)	Diâmetro das Partículas (nm)	Área Metálica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	473	8,4	8,8	57,0
2	573	7,6	14,7	34,0
3	773	3,9	28,4	17,6

Fonte: LIN *et al.*, (2007).

As consequências do efeito de aplicação de alta temperatura na calcinação são muito evidentes, como observado na Tabela 2. A dispersão metálica diminuiu de 8,4% para 3,9% com o aumento da temperatura de calcinação de 473 K para 773 K. Simultaneamente com a queda da dispersão metálica ocorre a queda na área metálica (de 57 para 17,6  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e um aumento no tamanho das partículas metálicas (de 8,8 para 28,4 nm). Como a atividade uma reação catalítica é geralmente proporcional a área metálica do catalisador, a diminuição da área metálica leva a uma queda na atividade catalítica.

De acordo com a Figura 3, as vantagens de utilizar  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  sobre  $\text{PdCl}_2$  como o precursor Pd são claras. Como a temperatura de decomposição do nitrato de paládio é bem inferior à do cloreto de paládio, é possível a utilização de temperaturas mais baixas de calcinação, de forma que a sinterização de partículas de Pd pode ser evitada. Entretanto, o cloreto de paládio apresenta a vantagem de ser mais facilmente encontrado no mercado e de ser mais barato, em comparação com os outros precursores.

Entretanto, a escolha do precursor não está só relacionada com a temperatura de calcinação necessária para a decomposição do sal precursor, mas também a restrições quanto à presença de contaminantes e ao solvente utilizado na preparação. Um exemplo disso é o uso precursor cloreto de paládio, sendo o inconveniente deste precursor a introdução do cloro, pertencente ao grupo dos halogênios que diminuem a atividade dos catalisadores metálicos.

Aramendia e colaboradores (1999) relataram o efeito do envenenamento dos sítios ativos de Pd por íons de cloro, provenientes do precursor  $\text{PdCl}_2$ , sobre a atividade de um catalisador  $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$  em uma reação de hidrogenólise do clorobenzeno. Foi comparado desempenho de catalisadores preparados a partir de cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ) e acetil acetatonato de paládio  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e concluíram que a atividade foi muito baixa em termos de conversão final do catalisador de  $\text{PdCl}_2$ , devido ao envenenamento do Pd com íons de cloreto provenientes do precursor de metal. Os autores concluíram que a escolha correta do precursor metálico (livre de íons cloreto) é decisiva para o melhor desempenho do catalisador final.

Em virtude do seu alto custo e alta atividade catalítica, o percentual de paládio utilizado em catalisadores suportados é bastante pequeno, já que elevados teores levam a uma menor dispersão metálica, e conseqüentemente, um desperdício do metal nobre. Os teores mais comuns encontram-se na faixa de 0,1 a 5% em peso de Pd, conforme foi apresentado na Tabela 1.

O primeiro método de produção de nanopartículas de metais em meio aquoso foi descrito por Faraday em 1857 e, desde então, um grande número de métodos



foram desenvolvidos para a síntese de nanopartículas (KAN *et al.*, 2005), sempre procurando obter a melhor dispersão do metal sobre o suporte.

Um levantamento da literatura recente revela que a maioria dos métodos relatados para a preparação de nanopartículas metálicas pode ser aplicável a um grande número de diferentes metais (SCHMID, 2004). Diferentes métodos químicos, físicos e eletroquímicos têm sido utilizados para a obtenção de nanopartículas metálicas uniformes. Dentre os métodos químicos, destaca-se a redução dos sais em solução homogênea.

O método geral de síntese de dispersões coloidais metálicas é a redução dos sais em solução homogênea, sendo que uma variedade de métodos foi desenvolvida para iniciar e controlar as reações de redução (SCHMID, 1994). Geralmente estes métodos químicos utilizam um agente redutor, utilizado para a redução do íon metálico, e um agente protetor, utilizado para prevenir a aglomeração das partículas metálicas formadas.

Vários trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de se evitar a sinterização e a diminuição da área metálica das nanopartículas metálicas, sugerindo a síntese através de emulsões contendo um agente redutor e outro de proteção para as nanopartículas. Na Tabela 3 são apresentadas informações da literatura sobre trabalhos relativos à preparação de nanopartículas metálicas para utilização em catálise heterogênea.

Tabela 3 – Preparação das nanopartículas metálicas

Referência	Teor de Metal (%)	Sal Precursor	Agente Estabilizante	Agente Redutor	Diâmetro Médio das Partículas (nm)
Bradley <i>et al.</i> , 1991	ni	Pd(OAc) <sub>2</sub>	PVP	Metanol	7
Silvert <i>et al.</i> , 1997	ni	AgNO <sub>3</sub>	PVP	Etilenoglicol	15-21
Wang <i>et al.</i> , 1997	0,5	RhCl <sub>3</sub> , PdCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PVP, PVA	Metanol	1,9-2,35
Mayer <i>et al.</i> , 1998	0,09	PdCl <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> , Pd(OAc) <sub>2</sub>	PVP, PVPA	Etanol	1,5-2,4
Teranishi e Miyake, 1998	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol, Metanol, 1- Propanol e Éter dietílico	2-6
Li <i>et al.</i> , 2000	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol	3,6
Pathak <i>et al.</i> , 2000	4,0	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol	ni
Choo <i>et al.</i> , 2001	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Metanol	1,5-14,4
Hirai <i>et al.</i> , 2001	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Metanol	1,1-2,5
Thomas <i>et al.</i> , 2001	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol	2,5
Yan <i>et al.</i> , 2001	ni	RuCl <sub>3</sub>	PVP	Etilenoglicol	1,4-7,4
Choo <i>et al.</i> , 2002	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Álcoois	1,5-15
Narayanan e El-Sayed, 2003	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol	2,1-4,5
Gniewek <i>et al.</i> , 2005	5	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Metanol	19,8
Harada <i>et al.</i> , 2005	ni	RhCl <sub>3</sub>	PVP	Etanol	2-4
Nemamcha <i>et al.</i> , 2006	ni	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PVP	Etilenoglicol	3-6
Chou e Chen, 2007	ni	AgNO <sub>3</sub>	PVP	Formaldeído	10-50
Kim <i>et al.</i> , 2007	0,1	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PVP	Etanol, Hidróxido e Carbonato de Sódio,	1,2-4
Tailleur e García, 2007	2,5; 5; 10	CuCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol	Ni
Wang <i>et al.</i> , 2007	ni	HAuCl <sub>4</sub>	PVP	Ácido Gálico	11,9-23,3
Gniewek <i>et al.</i> , 2008	1,75	PdCl <sub>2</sub>	PVP	ni	ni
Li <i>et al.</i> , 2008	7,2	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PVP	Formaldeído	5-10
Rioux <i>et al.</i> , 2008	ni	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PVP	Álcoois	1,7-7,1
Ramirez <i>et al.</i> , 2009	ni	AgNO <sub>3</sub>	Goma Arábica	Borohidreto de Sódio, Citrato de Sódio, Ac Ascórbico	10-50
Yan <i>et al.</i> , 2009	ni	RuCl <sub>3</sub> , PdCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , Ag(OAc)	PVP	Etanol, Borohidreto de Sódio, Hidreto de Alumínio e Lítio	2,3-5
Evangelisti <i>et al.</i> , 2010	1,5; 10; 20	Pd(OAc) <sub>2</sub>	PVP	Etanol	1,5-2,5
Gude e Narayanan, 2010	ni	PdCl <sub>2</sub>	PVP	Etanol	2,9
Roy <i>et al.</i> , 2010	2,0	PdCl <sub>2</sub>	PVA	Ácido Cítrico e Citrato de Sódio	5,3-21,2

PVP-Poli(vinilpirrolidona), PVA-Poli(vinilalcoól), PVPA-Poli (vinil ácido fosfônico); ni – não informado

Como no processo de síntese de catalisadores por meios tradicionais, o sal precursor tem um efeito importante na formação de nanopartículas, sendo que sais de metais onde o tamanho do ânion é grande tendem a levar a formação de nanopartículas metálicas menores, já que o próprio ânion atua como um agente protetor.

A redução dos sais dos metais de transição em solução é o método mais amplamente praticado de geração de partículas metálicas. Vários fatores devem ser levados em consideração, destacando, por exemplo, a escolha de um bom agente redutor. Em alguns sistemas, o solvente e agente redutor pode ser o mesmo, como é o caso do etanol e metanol e cuja aplicação é bem comum, conforme os dados da Tabela 3. Solventes facilmente oxidados tais como, metanol e etanol, podem funcionar como agentes redutores e como diluente. Este método, geralmente chamado de "processo de redução do álcool", "processo de poliol" (SUN *et al.*, 2002) ou método de solução em solução homogênea, é um processo muito geral para a produção de nanopartículas metálicas, geralmente estabilizadas por polímeros orgânicos. Em geral, estes agentes redutores contêm hidrogênio e são oxidados a compostos de carbonila. Na Tabela 4 encontra alguns dos agentes de redução usados na síntese de nanopartículas.

É importante observar que agentes redutores que possuem moléculas grandes, como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido gálico, glicose, entre outros, também são bem comuns, pois além de atuar como agentes redutores, as moléculas podem atuar como agentes estabilizantes impedindo que ocorra a sinterização das nanopartículas formadas. O ácido gálico em particular ao ser oxidado, reduzindo o sal metálico, produz uma quinona em um sistema ceto-enólico que pode ser adsorvido na superfície do metal atuando na estabilização da nanopartícula (WANG *et al.*, 2007). Assim, é muito interessante que alguns agentes redutores com grandes moléculas em sua estrutura possam funcionar como agentes redutores e estabilizantes de íons metálicos na formação das nanopartículas, devido a uma melhor interação entre o metal e o agente redutor-protetor (CUSHING *et al.*, 2004; POMOGAILO e KESTELMAN, 2005;). Estudos recentes têm avaliado o uso do agente redutor como cobertura para as nanopartículas e esta técnica tem sido demonstrada usando aminoácidos (SELVAKANNAN *et al.*, 2004; BHARGAVA *et al.*,

2005), aminas (LEFF *et al.*, 1996; SUBRAMANIAM *et al.*, 2005) e ácidos (gálico, oxálico, cítrico) (NEWMAN e BLANCHARD, 2006; WANG *et al.*, 2007).

**Tabela 4 – Agentes redutores**

Agentes de Redução	
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$
Ácido Gálico	$C_7O_6H_5$
Borohidreto de Sódio	$NaBH_4$
Citrato de Sódio	$Na_3C_6H_5O_7$
Etanol	$C_2H_5OH$
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$
Formaldeído	$CH_4O$
Glicose	$C_6H_{12}O_6$
Hidrazina	$N_2H_4$
Hidrogênio	$H_2$
Hidróxido de Sódio	$NaOH$
Metanol	$CH_3OH$
Monóxido de Carbono	$CO$
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2$

Fonte: CAO, (2004).

Ramirez e colaboradores (2009) reportaram a síntese de nanopartículas de prata em temperatura ambiente e utilizando dois agentes redutores diferentes para obter nanopartículas de prata. Goma arábica foi empregada para dispersar e evitar a aglomeração das nanopartículas. As partículas obtidas exibiam aparência quase esférica, com tamanho médio das partículas de 10,2 nm usando citrato de sódio e 13,7 nm com ácido ascórbico como agentes redutores.

Em outro estudo Park e colaboradores (2007) sintetizaram nanopartículas de cobre na presença de PVP utilizando hipofosfito de sódio monohidratado como agente redutor. Eles variaram a quantidade de agente redutor, mostrando que em baixa concentração do agente redutor (12,75 mmol), a taxa de redução do precursor de cobre é lenta e, conseqüentemente, apenas alguns núcleos são formados na etapa de nucleação, obtendo nanopartículas com tamanho de 72 nm. Com o aumento da concentração do agente redutor (17,53 e 19,13 mmol), a taxa de

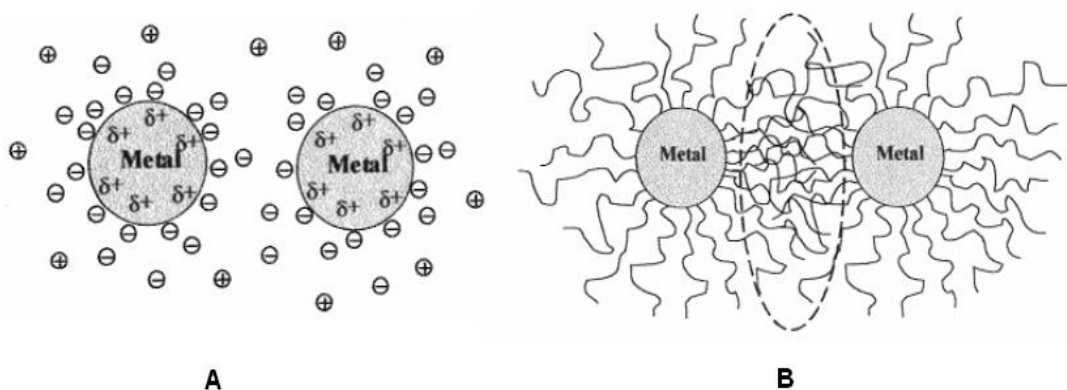
redução aumenta favorecendo a geração de mais núcleos, resultando na formação de partículas menores (63 e 54 nm). Assim, foi concluído que o tamanho da nanopartículas diminui com o aumento da concentração de agente redutor. Entretanto, no estudo de Wang e colaboradores (2007) foi observado que o aumento da quantidade de ácido gálico, usado como agente redutor, levou a um aumento do tamanho da nanopartículas, o que foi atribuído a uma instabilidade no composto quinóide onde ocorre o efeito ceto-enólico. Ou seja, o real efeito dos agentes redutores ainda não está completamente elucidado, e mais estudos neste sentido são necessários para uma completa compreensão dos fenômenos envolvidos neste processo.

É importante ressaltar aqui que a velocidade de redução está intimamente ligada, além da própria concentração de agente redutor, com a temperatura e o pH do meio. Como o processo de redução é um método químico, ou seja, uma reação química, o efeito da temperatura tem grande impacto. Entretanto, deve-se observar que um aumento na temperatura tem um efeito benéfico em acelerar a reação de redução levando a formação de vários núcleos de redução. Sendo a quantidade de material constante, a formação de um número maior de núcleos faz com que estes núcleos sejam menores. Por outro lado, o aumento na temperatura aumenta a velocidade das reações de aglomeração dos núcleos, fazendo com que as partículas metálicas cresçam, sendo este um efeito ruim do aumento da temperatura. Já o pH tem um efeito direto no potencial de redução. Por exemplo, o potencial de redução do ácido gálico é enormemente influenciado pelo pH do meio. Por exemplo, com o pH igual a 11, as hidroxilas do ácido gálico encontram-se ionizadas, aumentando o potencial de redução (MARTINEZ-CASTENON *et al.*, 2008). Por outro lado, sem a utilização de nenhum controle de pH, Wang e colaboradores (2007) utilizaram o ácido gálico como agente redutor obtendo resultados satisfatórios na formação de nanopartículas. Entretanto, como no caso da temperatura, não está completamente elucidado o efeito do pH na formação, crescimento e aglomeração dos núcleos de nanopartículas.

Assim, um fator importante a ser considerado é o processo pelo qual as nanopartículas se tornam instáveis, no que diz respeito à aglomeração. O melhor entendimento dos fenômenos envolvidos permite propor procedimentos de preparação que diminuam a agregação das nanopartículas metálicas através da

adsorção de moléculas, como polímeros, surfactantes ou ligantes na superfície das partículas, proporcionando uma camada protetora. Os polímeros são amplamente utilizados, e é óbvio para que o agente de proteção funcione de forma eficaz, não se deve apenas depositá-lo na superfície das partículas, mas também devem ser devidamente solvatado pelo agente de dispersão (SCHMID, 2004).

Para evitar o crescimento descontrolado das nanopartículas metálicas, e conseqüentemente a aglomeração dessas nanopartículas, torna-se necessário, a estabilização das mesmas, que pode ocorrer por efeito eletrostático ou estérico. A estabilização eletrostática é uma, conseqüência da adsorção de íons na superfície da nanopartículas metálica formando uma dupla camada elétrica. Já a estabilização estérica baseia-se no impedimento por moléculas de cadeias longas que envolvem as nanopartículas metálicas, formando uma camada protetora, sendo a forma mais comum de impedir a aglomeração. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática das duas formas de estabilização de colóides.

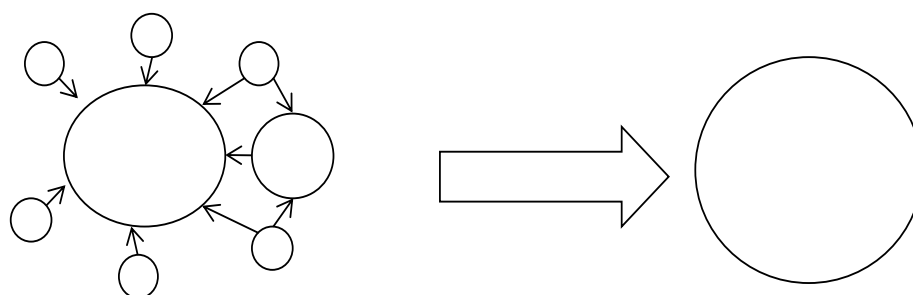


**Figura 4 – Exemplo de mecanismos de estabilização de nanopartículas: (A) estabilização eletrostática e (B) estabilização por efeito estérico (ROUCOUX *et al*, 2002).**

A escolha do polímero é determinada pela solubilidade do metal precursor, o solvente de escolha, e a capacidade do polímero para proteger e estabilizar as nanopartículas metálicas. Polímeros sintéticos, tais como polivinilpirrolidona (PVP) e poli (álcool vinílico) são especialmente úteis a este respeito. O PVP é o polímero mais usado em trabalhos da literatura, conforme a Tabela 3, isso por que é um

polímero solúvel em água e em solventes orgânicos, sendo capaz de formar complexos estáveis com polímeros e surfactantes. A ampla faixa de aplicações do PVP e seus copolímeros na indústria farmacêutica e na medicina são associados a essas propriedades.

Sun e colaboradores (2002) utilizaram o polímero PVP para evita a aglomeração de nanopartículas de prata e os efeitos da taxa de crescimento nas direções certas de formação. Na concentração adequada de átomos de prata, as nanopartículas com diâmetro inferior a 5 nm são formadas por um processo de nucleação homogênea. Conseqüentemente, as nanopartículas metálicas aumentam em processo de amadurecimento de Ostwald (Figura 5).



**Figura 5 – Ostwald processo de amadurecimento (Ho, 2004).**

A função exata do PVP no método de fase em solução homogênea não é completamente conhecida, porem a maioria dos estudos confirma que PVP controla as taxas de crescimento através da adsorção (Figura 6).

As taxas de crescimento de algumas superfícies dependem da quantidade de PVP sobre elas. De acordo com Figura 6 se há uma alta concentração de PVP em algumas faces, nanopartículas de prata podem crescer de forma isotrópica (mesmas propriedades em todas as direções). Caso contrário, elas crescem anisotropicamente (propriedades diferentes nas direções). Além disso, o formato das nanopartículas pode ser decidido pelo estado de seletividade imposta pelo PVP.

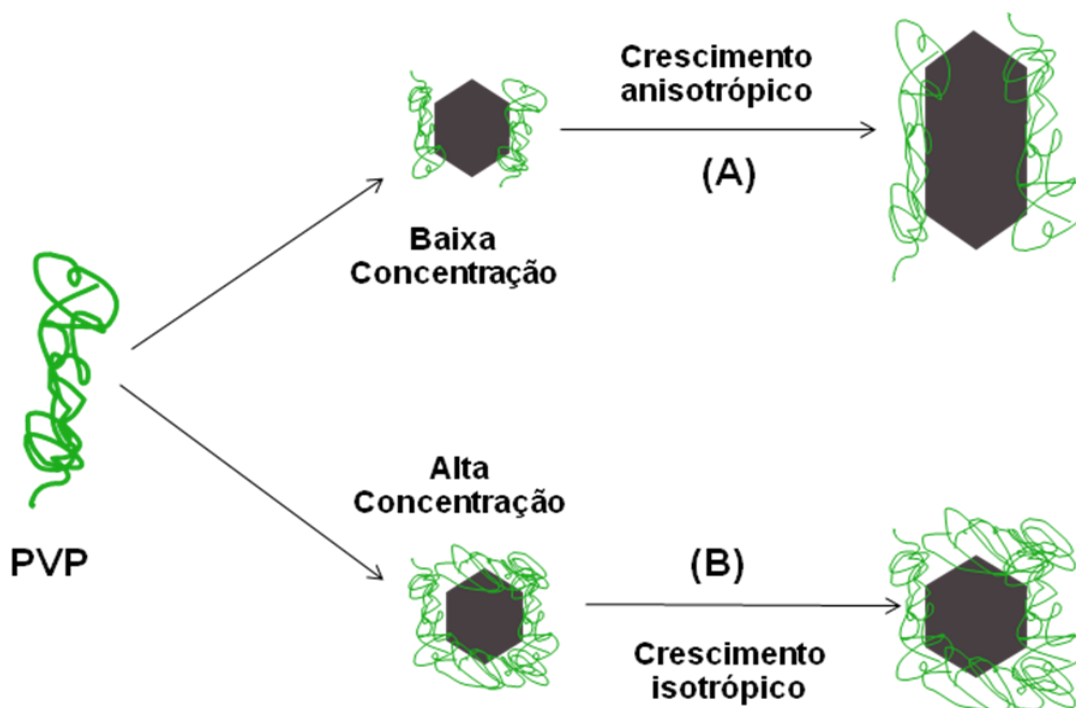


Figura 6 – Ilustração da possível função do PVP no controle do crescimento das nanoestruturas de prata (Wang, 2003).

Dependendo qual finalidade de aplicação, os nanomateriais podem ser produzidos em diversas formas, como nanopartículas de paládio sintetizadas usando diferentes métodos. Choo e colaboradores (2006) produziram morfologias isotrópicas através da redução controlada de  $\text{PdCl}_2$ . Xiong e colaboradores (2005; 2007) sintetizaram nanoestruturas de paládio na forma anisotrópicas, incluindo nanobarras, partículas triangulares e hexagonais empregando etilenoglicol como redutor. Já Teng e colaboradores (2008) mostraram a evolução das nanopartículas de paládio em nanofios ultrafinos. Assim, o desenvolvimento de métodos mais modernos para a formação de nanopartículas de paládio com morfologia controlada, particularmente estruturas com camadas protetoras, é importante para uma série de aplicações futuras (WATT *et al.*, 2009).

Durante o processo de reação, o controle do tamanho das partículas é alcançado através do controle das etapas de nucleação e crescimento, atuando sobre diversos parâmetros, tais como a natureza do agente redutor e da natureza e da quantidade de agente de proteção (VIAU *et al.*, 2003).



Teranishi e Miyake (1998) usaram PVP para estabilizar nanopartículas de paládio e metanol, etanol, propanol como agentes redutores. Eles mostraram que o diâmetro médio de nanopartículas monodispersas Pd pode ser controlado de 1,7 até 3,0 nm em uma reação de uma etapa, alterando a quantidade de polímero de proteção (PVP) e o tipo e/ou a concentração de álcool no solvente. Apesar do aumento da quantidade de polímero de proteção produzir nanopartículas de Pd de tamanhos menores, o tamanho das partículas parece ter um limite mínimo determinado pelo tipo de álcool. Concluíram que as nanopartículas Pd monodispersas de menores diâmetros foram obtidas na ordem propanol < etanol < metanol, indicando que a formação de nanopartículas está relacionada à taxa de redução, já que a oxidação do metanol (e conseqüente redução do metal) é menos favorecida que a oxidação do etanol e propanol.

Em um estudo mais completo Choo e colaboradores (2002) estudaram o desenvolvimento de um método para síntese com controle e uniformidade de nanopartículas de paládio pela variação das condições de síntese, com agente redutor e agente estabilizante. Eles avaliaram também os efeitos do pH. Utilizaram como precursor  $\text{PdCl}_2$ , agente estabilizante PVP (peso molecular = 10.000, 40.000 e 360.000) e agentes redutores metanol, etanol, isopropanol. Em relação ao efeito do polímero estabilizante eles concluíram que as moléculas de PVP são adsorvidas nas superfícies das partículas impedindo a sua aglomeração. Assim, uma maior concentração de PVP deveria levar à partículas menores. Sendo confirmado a partir dos resultados mostrados na Figura 7(II) que mostra uma diminuição constante no tamanho médio de partícula com relação ao aumento da razão de PVP: Pd. Também realizaram quatro experimentos em série, aumentando a concentração de sal precursor, mantendo todos os outros parâmetros constantes. Visualizando a Figura 7(I) é claramente visto que o tamanho médio de partícula aumenta de 1,5 nm (com desvio padrão igual 0,42 nm) na menor concentração de precursor (PVP: Pd igual a 40:1) para 13,7 nm (com desvio padrão igual a 6,43 nm) para a amostra preparada com quatro vezes a concentração mais baixa (PVP: Pd igual a 40:4).

Eles ainda investigaram o efeito de estabilização em relação à diferença de peso molecular do polímero usando três PVPs com pesos moleculares de 10.000, 40.000 e 360.000. Para as amostras preparadas com isopropanol como o agente redutor na proporção de PVP: Pd igual a 60:4, os tamanhos de partículas foram de

7,4; 8,7 e 8,7 nm, respectivamente. Concluíram que a eficiência de estabilização do polímero com diferentes pesos moleculares não é significativamente diferente, exceto um tamanho ligeiramente menor foi obtido com o polímero mais baixo peso molecular, talvez devido à presença de um maior número de moléculas de polímero.

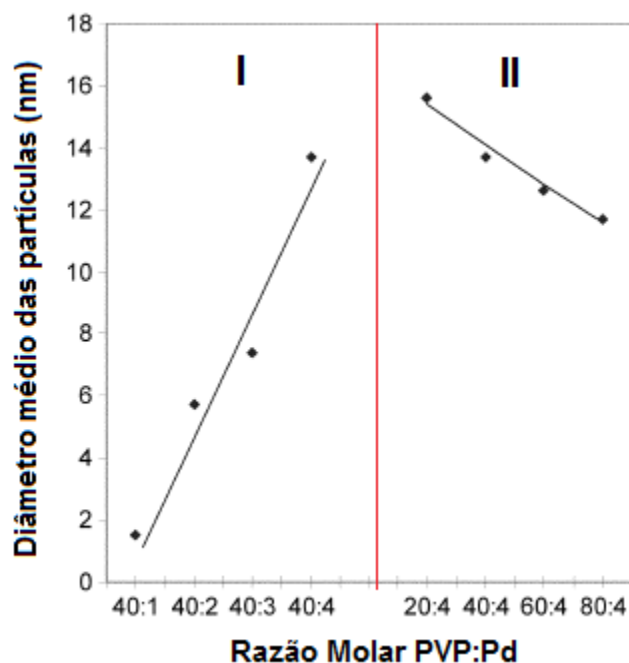
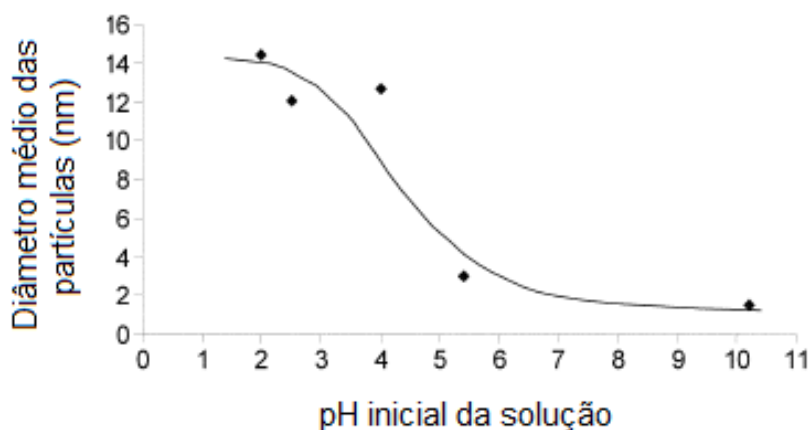


Figura 7 – Efeito da concentração de PVP e Pd sobre o diâmetro médio de nanopartículas de Pd em solução de metanol e água por 3 h (Choo *et al.*,2002).

Para o efeito do pH os resultados mostraram que, como o pH da solução de precursor foi aumentado 2 para 10,2 os tamanhos médios das partículas formadas tiveram uma diminuição de 14,4 nm para 1,5 nm como mostra a Figura 8. Assim, eles conseguiram controlar o tamanho médio das partículas por meio do controle do pH inicial da solução. Quando a solução se torna mais alcalino, a redução se torna mais rápido, indicado pela taxa de mudança de cor do amarelo claro ao marrom escuro.



**Figura 8 – Efeito do pH inicial da solução sobre o diâmetro médio de nanopartículas de Pd em solução de metanol e água por 3 h (Choo *et al.*,2002).**

Por fim eles compararam a influência dos agentes redutores no diâmetro médio das partículas. Para razão molar 60:4 e PVP (peso molecular = 40.000) os diâmetros médios das partículas foram 12,6 nm (com desvio padrão igual a 4,35 nm) para o metanol, 14,4 nm (com desvio padrão igual a 6,09 nm) para o etanol e 8,7 nm (com desvio padrão igual a 3,30 nm) para o isopropanol. Como conclusão final eles obtiveram um método simples no intuito de controlar o tamanho das nanopartículas de Pd estabilizadas por PVP via redução química, variando o agente redutor e o pH.

Existem muitas variáveis que envolvem a síntese e a composição dos catalisadores podendo afetar de forma significativa para a atividade e seletividade nas reações catalíticas. Os principais parâmetros que determinam o desempenho do catalisador, comentados anteriormente, são o método de preparação, o precursor metálico, o suporte catalítico e a presença de aditivos. Estes devem ser revistos a fim de compreender melhor o papel dos catalisadores de paládio e como a atividade catalítica pode ser melhorada.

Após uma busca na literatura referente aos catalisadores de paládio suportados, constatou-se que o método de impregnação úmida é um dos mais comumente utilizados, sendo empregado para o preparo dos catalisadores deste trabalho, juntamente com as etapas de secagem que variaram em torno de 110 a 120°C durante 12 horas e da calcinação de 200 a 550°C.

## 2.2 Métodos de preparação das nanopartículas metálicas

Diferentes métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas vêm sendo empregados. Os métodos de preparação das nanopartículas metálicas suportadas para uma ampla gama de aplicações catalíticas foram bem desenvolvidos ao longo dos últimos anos, as nanopartículas metálicas devem ser preparadas com precursores menos tóxicos, em água ou solventes mais favoráveis ao ambiente (por exemplo, etanol), utilizando o menor número de reagentes e temperatura de reação próxima a temperatura ambiente e com poucas etapas de síntese possível, bem como, minimizar a quantidade de resíduos gerados. Além disso, as nanopartículas devem estar bem dispersas na superfície do suporte e altamente ativas em suas aplicações catalíticas (DAHL *et al.*, 2007).

Os métodos de preparação para as nanopartículas metálicas podem ser divididos em métodos físicos (sonoquímico, irradiação de microondas, fluidos supercríticos, etc.), químicos (impregnação, deposição-precipitação co-precipitação, microemulsão, deposição química de vapor, etc.), físico-químico (sonoeletroquímico).

Nesta revisão serão mostrados alguns dos métodos químicos, sendo os mais comumente utilizados para a preparação das nanopartículas metálicas suportadas. As vantagens dos métodos químicos na síntese são devido à variedade de metodologias disponíveis, na versatilidade do planejamento de características como estruturas e composições, além da maior simplicidade operacional. Materiais obtidos através de processos químicos também possuem maior homogeneidade, pois a síntese química permite a interação entre os componentes da mistura reacional em escala molecular. Consequentemente, o entendimento de como a matéria interage e se organiza nessa dimensão permite a compreensão sobre o seu efeito nas propriedades macroscópicas dos produtos desejados.

### 2.2.1 Impregnação

É o método de preparação mais tradicionalmente empregado na síntese das nanopartículas metálicas suportadas. É uma técnica de preparação em que a

solução do precursor da fase ativa é levada em contato com o suporte. Existem duas metodologias. Na impregnação seca, também conhecida como "impregnação volume de poros", apenas o líquido suficiente (solução do precursor) é usado para encher o volume de poros do suporte. Na impregnação úmida, o suporte é imerso em uma quantidade em excesso de solução contendo o precursor da fase ativa.

Neste método, o precursor das nanopartículas metálicas, normalmente é um sal (nitrato ou cloreto de metal, por exemplo) é dissolvido em uma quantidade de solvente para permitir a sua completa dissolução. A solução resultante é adicionada ao suporte poroso, preenchendo seus poros formando uma solução viscosa. O solvente é então removido através da sua evaporação, sendo o sólido final secado, calcinado e reduzido antes de ser testado como um catalisador.

### **2.2.2 Precipitação-Deposição**

Neste método, ocorre a dissolução do metal precursor em solvente apropriado, seguido pelo ajuste do pH (entre 5-10), atingindo a precipitação completa em do metal em forma de hidróxido. O hidróxido é posteriormente depositado sobre a superfície do suporte. No final os sólidos então são calcinados, levando à formação de óxido do metal, o qual deve ser reduzido para a formação dos sítios metálicos no catalisador.

### **2.2.3 Microemulsão**

As microemulsões podem ser descritas como combinações homogêneas, de água, óleos e/ou surfactantes. Geralmente, o suporte sólido é impregnado com uma microemulsão que contém o sal do metal precursor dissolvido em uma abordagem semelhante à impregnação tradicional (CUSHING *et al.*, 2004).

Após uma breve descrição dos métodos químicos mais empregados nas sínteses de nanopartículas metálicas suportadas, o método da impregnação pode ser considerado mais viável em comparação aos outros métodos para a síntese das nanopartículas. Isto deve-se à maior facilidade no desenvolvimento do aparato experimental exigido, demandando menor custo. O método leva à uma menor perda

do metal em solução, além da capacidade de proporcionar uma flexibilidade na adição de outros compostos, como é o caso de agentes estabilizantes e redutores. Sendo assim este método pode ser melhorado para obter catalisadores metálicos suportados com grandes potencias de aplicação.

### 2.3 Suportes

O suporte é uma matriz sólida que sobre a qual se encontra depositada a fase ativa (as nanopartículas metálicas), possuindo pequena ou nenhuma atividade em relação à reação de interesse (CIOLA, 1981).

Os suportes exercem funções importantes no catalisador: ele promove a estabilidade do catalisador, protegendo a estrutura microcristalina da nanopartículas metálicas contra a sinterização; garantir a resistência mecânica necessária, e a sua estrutura porosa permite a dispersão do componente ativo sob forma de cristalitos de reduzidas dimensões (SATTERFIELD, 1980; ANDREW, 1981).

Uma variedade de materiais porosos tem sido utilizada como suporte para a preparação controlada de nanopartículas metálicas. Entre o vasto leque de suportes sólidos utilizados para a deposição de nanopartículas metálicas, materiais carbonáceos, óxidos metálicos e polímeros são as três principais famílias de suportes sólidos (WHITE *et al.*, 2009).

Os primeiros suportes eram obtidos a partir de matérias-primas naturais com grande área superficial. Atualmente os suportes sintéticos estão disponíveis com variadas faixas de: área superficial, porosidade, forma, tamanho, e pureza.

A sílica é um dos materiais mais empregados como suporte para catalisadores. A forma mais usual é a sílica sintética ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa por apresentar alta área superficial e reatividade praticamente nula. A sílica ainda pode ser obtida das cinzas de casca de arroz, uma vez que as cinzas possuem por volta de 90% de sílica, levando a produção de sílica de baixo custo.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Reagentes utilizados

Os seguintes reagentes e gases utilizados na síntese dos catalisadores:

- $\text{SiO}_2$  – Sílica (Sigma-Aldrich)
- $\text{NH}_4\text{OH}$  – Hidróxido de Amônia (Vetec)
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – Nitrato de Paládio (Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$  – Ácido Gálico (Sigma-Aldrich)
- $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  – Polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich)
- Água deionizada
- Ar Sintético (White Martins)
- Nitrogênio (White Martins)
- Hidrogênio (White Martins)

O agente redutor e o agente estabilizante (protetor) a serem utilizados neste trabalho são o ácido gálico e o polímero polivinilpirrolidona cujas fórmulas estruturais estão apresentadas na Figura 9.

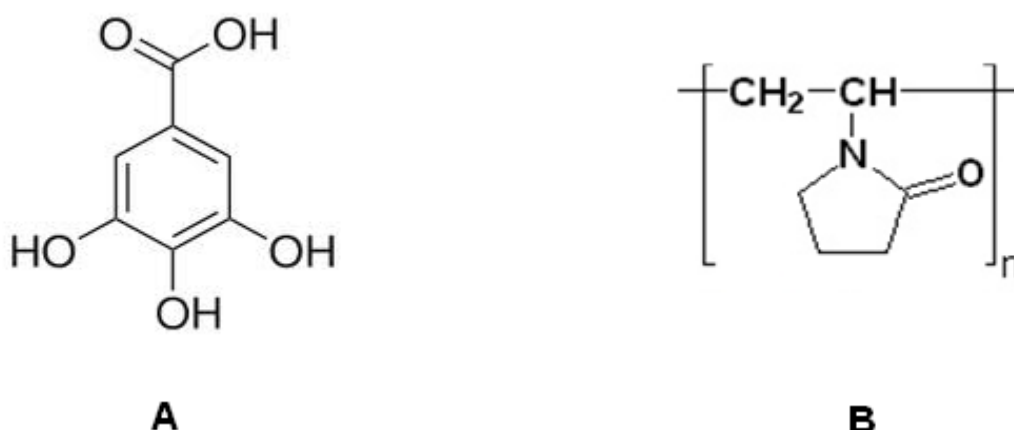


Figura 9 – Moléculas do (A) ácido gálico e (B) polímero polivinilpirrolidona (PVP).

### 3.2 Síntese de catalisadores pelo método de impregnação úmida

Os catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub> foram preparados a partir da impregnação do suporte com solução aquosa de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. A solução de nitrato de paládio foi adicionada ao suporte SiO<sub>2</sub> em um balão de fundo redondo e agitada por 10 minutos a temperatura ambiente. A solução foi evaporada lentamente em um evaporador rotativo a temperatura de 60°C sob vácuo. Na etapa seguinte os catalisadores foram secos em estufa a 115°C por 12 horas. O conteúdo nominal de paládio nos catalisadores é de 0,5; 1,0 e 2,0% em peso. A Tabela 5 reúne os diferentes catalisadores preparados.

**Tabela 5 – Composições nominais dos catalisadores preparados pelo método de impregnação.**

Identificação do catalisador	Composição de Pd (%massa)	Tamanho do poro do suporte (Å)
T_05	0,5	150
T_10	1,0	150
T_10	1,0	150
T_10	1,0	150
T_10_S	1,0	60
T_20	2,0	150

Após a secagem os catalisadores de Pd suportados foram calcinados em fluxo de ar sintético (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>) a 300°C por 3 horas, com os objetivos de eliminar o restante dos compostos voláteis presentes, formar a estrutura, e decompor o ânion do sal metálico (precursor) remanescente, formando óxidos de paládio.

### 3.3 Síntese de catalisadores pelo método de impregnação úmida com redução e estabilização das nanopartículas metálicas

Dois métodos foram utilizados para a síntese das nanopartículas. Os Métodos I e II correspondem à reprodução dos métodos descritos por Wang e colaboradores (2007). No Método I faz o uso do precursor metálico e o agente redutor (ácido



gálico). O Método II compreende o mesmo método de síntese com adição do polímero polivinilpirrolidona (PVP) como agente de proteção. Ambos os métodos serão descritos detalhadamente a seguir.

### 3.3.1.1 Método I

O Método I fundamenta-se na redução química do precursor metálico nitrato de paládio  $[Pd(NO_3)_2]$  por um agente redutor (ácido gálico).

As nanopartículas de paládio foram sintetizadas preparando 80 mL de solução de nitrato de paládio em meio aquoso e 20 mL de solução de ácido gálico variando as razões molares de ácido gálico/paládio (0,05; 0,125; 0,2). A solução de ácido gálico foi neutralizada com hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ), para que o pH ficasse próximo a 7. Próximo passo foi adicionar rapidamente 20 mL da solução de ácido gálico nos 80 mL da solução  $Pd(NO_3)_2$  em um reator sob agitação magnética em temperatura ambiente. Após a adição do agente redutor foi acompanhada com medidas em um espectrofotômetro UV-Vis para identificar a redução da amostra. As reações eram mantidas durante 30 minutos.

As nanopartículas foram reduzidas e impregnadas em sílica. Na etapa da redução foram adicionados rapidamente 20 mL de uma solução de ácido gálico em um balão de fundo redondo contendo 80 mL de uma solução de nitrato de paládio variando as razões molares de ácido gálico/paládio (0,05; 0,125; 0,2). O balão foi acoplado ao evaporador rotativo, sob agitação por 15 minutos a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Decorrido o tempo pretendido, a próxima etapa foi adicionar o suporte (sílica) no balão para ocorrer à impregnação das nanopartículas no suporte. A solução foi evaporada lentamente no evaporador rotativo na temperatura de 60°C sob vácuo. Em seguida os catalisadores foram secos em estufa a 115°C por 12 horas. O conteúdo nominal de paládio nos catalisadores é de 0,5 e 1,0 % em peso.

Após a secagem os catalisadores de Pd suportados foram calcinados em fluxo de ar sintético (80%  $N_2$  e 20%  $O_2$ ) a 500°C por 3 horas, com os objetivos de eliminar o nitrato proveniente do sal precursor e eliminar o agente redutor (ácido gálico).

### 3.3.1.2 Método II

O Método II de síntese das nanopartículas é idêntico ao Método I, porém com adição do polímero. O PVP foi adicionado nas soluções do Método I para proteger e melhorar a qualidade das nanopartículas. Normalmente, 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2 e 4 mL de solução de PVP variando as concentrações. As razões molares de AG/Pd foram 0,05; 0,125 e 0,2. O volume da reação foi 100 mL. Após a adição do agente redutor e agente estabilizante foi acompanhada com medidas em um espectrofotômetro UV-Vis para identificar a redução da amostra. As reações eram mantidas durante 30 minutos em temperatura ambiente.

As nanopartículas foram estabilizadas e reduzidas e após impregnadas em sílica. Na etapa da estabilização e redução foram adicionados rapidamente 20 mL de uma solução de ácido gálico e PVP em um balão de fundo redondo contendo 80 mL de uma solução de nitrato de paládio variando as razões molares de ácido gálico/paládio (0,05; 0,125; 0,2) e as razões molares paládio/PVP (23,5; 12,375; 1,25). O balão foi acoplado ao evaporador rotativo, sob agitação por 15 minutos a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Decorrido o tempo pretendido, a próxima etapa foi adicionar o suporte (sílica) no balão para ocorrer à impregnação das nanopartículas no suporte. A solução foi evaporada lentamente no evaporador rotativo na temperatura de 60°C sob vácuo. Em seguida os catalisadores foram secos em estufa a 115°C por 12 horas. O conteúdo nominal de paládio nos catalisadores é de 0,5 e 1,0 % em peso.

Após a secagem os catalisadores de Pd suportados foram calcinados em fluxo de ar sintético (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>) a 500°C por 3 horas, com os objetivos de eliminar o nitrato proveniente do sal precursor e eliminar o agente redutor (ácido gálico) e o agente estabilizante (PVP).

Na Tabela 6 são apresentados todos os catalisadores sintetizados de acordo com os métodos I e II.

**Tabela 6 - Composições nominais dos catalisadores preparados por impregnação com redução e estabilização das nanopartículas metálicas.**

Identificação do catalisador	Composição de Pd (%massa)	Razão Molar AG: Pd	Razão Molar Pd:PVP	Tamanho do poro do suporte (Å)
R_05_050	0,5	0,050	-	150
R_05_125	0,5	0,125	-	150
R_05_200	0,5	0,200	-	150
R_10_050	1,0	0,050	-	150
R_10_125	1,0	0,125	-	150
R_10_125_S	1,0	0,125	-	60
R_10_200	1,0	0,200	-	150
RE_05_125_12	0,5	0,125	12,375	150
RE_05_125_23	0,5	0,125	23,500	150
RE_05_125_23_S	0,5	0,125	23,500	60
RE_05_200_01	0,5	0,200	1,250	150
RE_05_200_12	0,5	0,200	12,375	150
RE_05_200_23	0,5	0,200	23,500	150
RE_10_125_23_S	1,0	0,125	23,500	60
RE_10_125_23_S	1,0	0,125	12,375	60
RE_10_200_01	1,0	0,200	1,250	150
RE_10_200_12_S	1,0	0,200	12,375	60
RE_10_200_23	1,0	0,200	23,500	150

### 3.4 Técnicas de caracterização empregadas

A caracterização de um catalisador nos fornece informações de três naturezas distintas, porém inter-relacionadas, que são: a composição e estrutura química e propriedades texturais.

#### 3.4.1 Análise química

Para determinar o teor de paládio nos catalisadores foi utilizada a análise de espectrometria de plasma indutivamente acoplado. Para a digestão das amostras foram pesados 0,025 g, diluídas em uma mistura de HCl e HNO<sub>3</sub> concentrados e tratados termicamente a 110 °C até dissolução do sólido. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) do Instituto de Química da UFSM.

### 3.4.2 Espectroscopia na região do UV-VIS

Os espectros na região do UV-Vis, foram obtidos para acompanhar do perfil de redução do Pd durante a síntese em solução coloidal, foram registrados em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, na região de 250 a 800 nm. Como branco para as medidas utilizou-se solução aquosa de ácido gálico.

### 3.4.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi empregada para auxiliar na escolha das condições adequadas para a calcinação dos catalisadores, tanto no que diz respeito às transformações químicas dos precursores dos catalisadores além de investigar a temperaturas de remoção de alguns compostos indesejáveis como nitrato e o polímero protetor das nanopartículas. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento ATG modelo Q50. As amostras foram aquecidas em nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente até 600 °C.

### 3.4.4 Difração de raios X (DRX)

Os catalisadores sintetizados foram analisados por Difração de Raios X, para verificar a cristalinidade e o tamanho das nanopartículas. Os difratogramas foram coletados no difratômetro Bruker modelo D8 Advance, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ . O difratômetro foi operado a 40 KV e 40 mA., na faixa de  $2\theta$  entre 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min e com passo de contagem de 0.05° e tempo de contagem de 35 segundos.

### 3.4.5 Medida de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )

As medidas de área superficial total dos catalisadores foram realizadas através da técnica de adsorção física de nitrogênio. As análises foram efetuadas em analisador volumétrico de adsorção ASAP 2020 Micrometrics. As amostras sofreram evacuação a 25 °C. Em seguida a temperatura foi elevada até 200 °C sob

evacuação, por um período de 12 h. As amostras foram então resfriadas e a análise por fisissorção de nitrogênio realizada a -77 K. A área específica foi obtida pelo método BET.

#### **3.4.6 Área metálica, dispersão e tamanho de partícula**

As medidas de área metálica, dispersão metálica e de tamanho de partícula metálica foram realizadas através da técnica de adsorção química de hidrogênio. As análises foram efetuadas em analisador volumétrico de adsorção ASAP 2020C Micrometrics. As amostras sofreram evacuação a 25 °C. Em seguida a temperatura foi elevada até 200 °C sob evacuação, por um período de 12 h. As amostras foram então resfriadas, evacuadas, reduzidas em uma atmosfera de hidrogênio a 350 °C e a análise por quimissorção de hidrogênio realizada a 100 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise química

Nas Tabelas 7 e 8 estão os resultados da análise química dos catalisadores no sentido de verificar se os teores metálicos dos catalisadores sintetizados correspondiam aos teores nominais previamente estabelecidos.

**Tabela 7 – Composições nominais e experimentais dos catalisadores preparados pelo método de impregnação.**

Catalisador	Composição de Pd (%massa)	
	Nominal	Experimental
T_05	0,5	0,3093
T_10	1,0	0,6295
T_10	1,0	0,5791
T_10	1,0	0,4956
T_10s	1,0	0,5475
T_20	2,0	1,0951

**Tabela 8 – Composições nominais e experimentais dos catalisadores preparados pelo método de impregnação com redução e estabilização das nanopartículas metálicas.**

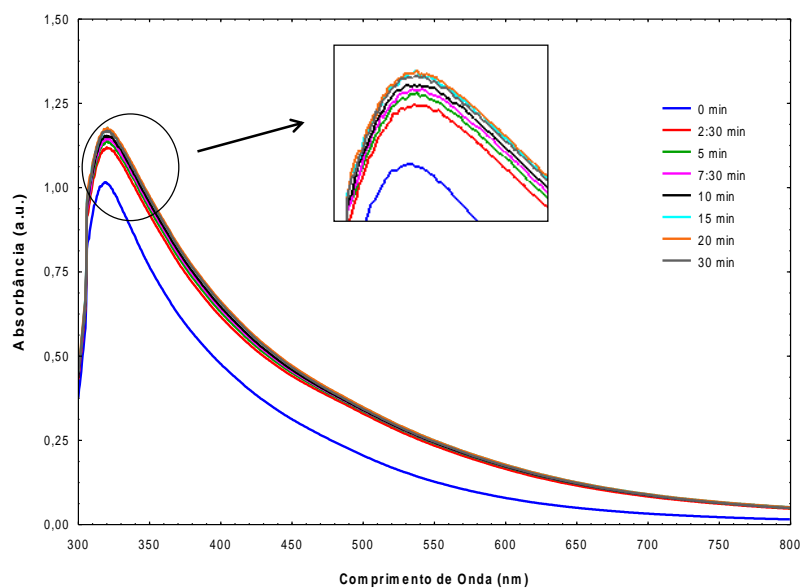
Identificação do catalisador	Composição de Pd (%massa)	
	Nominal	Experimental
R_05_050	0,5	0,442
R_05_125	0,5	0,421
R_05_200	0,5	0,354
R_10_050	1,0	0,702
R_10_125	1,0	0,799
R_10_125_S	1,0	0,648
R_10_200	1,0	0,696
RE_05_125_12	0,5	0,475
RE_05_125_23	0,5	0,380
RE_05_125_23_S	0,5	0,490
RE_05_200_01	0,5	0,367
RE_05_200_12	0,5	0,374
RE_05_200_23	0,5	0,384
RE_10_125_23_S	1,0	0,874
RE_10_125_23_S	1,0	0,810
RE_10_200_01	1,0	0,872
RE_10_200_12_S	1,0	0,761
RE_10_200_23	1,0	0,693

Ambas as Tabelas 7 e 8 demonstram divergências da composição entre os valores nominais e os experimentais para os catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de impregnação úmida. No momento da preparação do catalisador metálico suportado o precursor entra em contato com o suporte no sentido de obter a melhor dispersão metálica possível, porém, diversos fatores podem influir no resultado final, tais como o precursor do agente ativo, a quantidade e o solvente utilizado, entre outros. Um fator que é pouco comentado nos trabalhos científicos é a secagem no evaporador rotativo, podem ocorrer incrustações na parede do balão e também o arraste das partículas metálicas no momento da secagem e, conseqüentemente, uma diminuição do teor final de paládio no catalisador pretendido. Além disso, ainda existe o fato de que o nitrato de paládio é altamente higroscópico, e no momento da passagem deste, uma boa parte de sua massa é água adsorvida do ambiente, de forma que se está pesando uma quantidade menor de nitrato de paládio, já que parte é água.

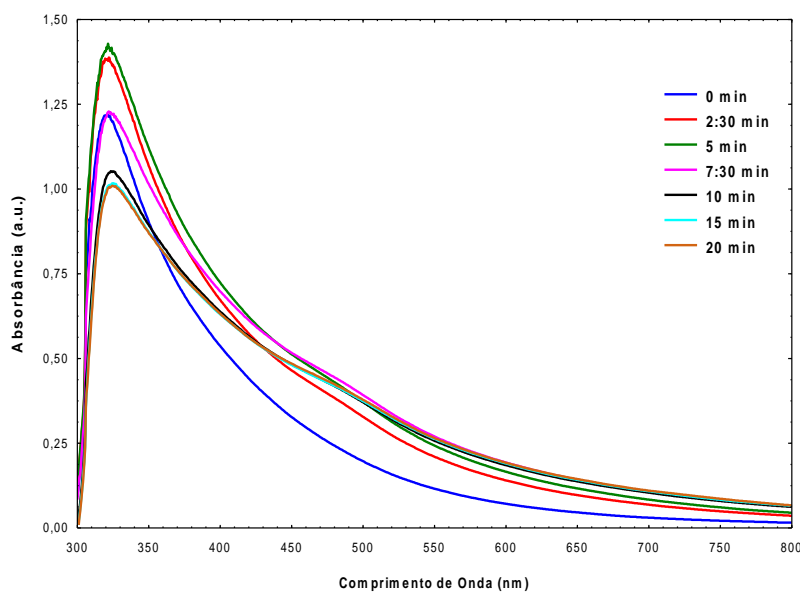
#### **4.2 Espectroscopia na região do UV-VIS**

As Figuras 10 e 11 mostram os espectros UV-visível das amostras das nanopartículas de paládio com diferentes razões molares AG: Pd.

Na Figura 10, acompanhando os espectros durante 30 minutos, não ocorreu à redução das partículas. Devido à quantidade insuficiente de ácido gálico para reduzir as nanopartículas de paládio de Pd<sup>2+</sup> → Pd<sup>0</sup>. Pois quando ocorre a redução das nanopartículas, há uma diminuição da absorvância em virtude formação delas. Já na Figura 11 a quantidade de agente redutor (ácido gálico) é suficiente para reduzi-las, no tempo de 7 minutos e 30 segundos ocorreu decréscimo na absorvância, formando as nanopartículas metálicas (precipitam). A cor da solução rapidamente mudou de amarelo claro para marrom escuro dependendo da concentração de ácido gálico.



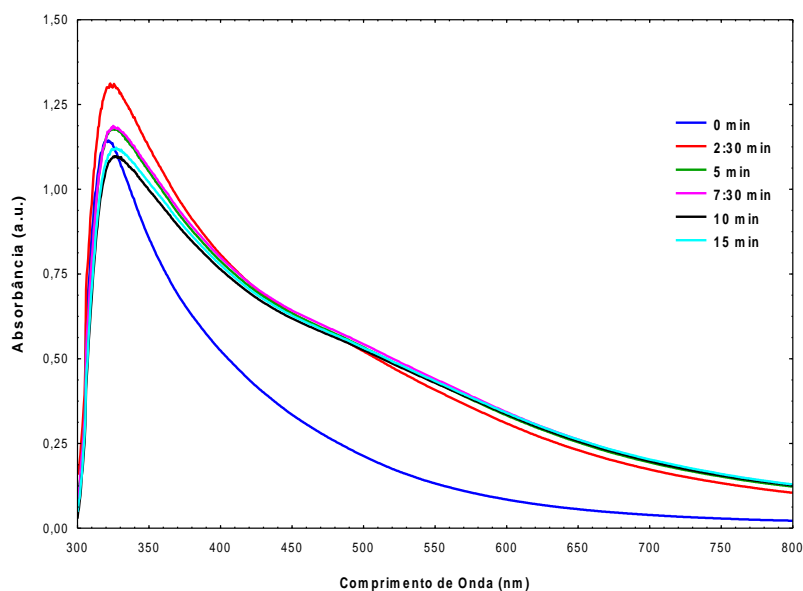
**Figura 10 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar AG:Pd =0,125 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**



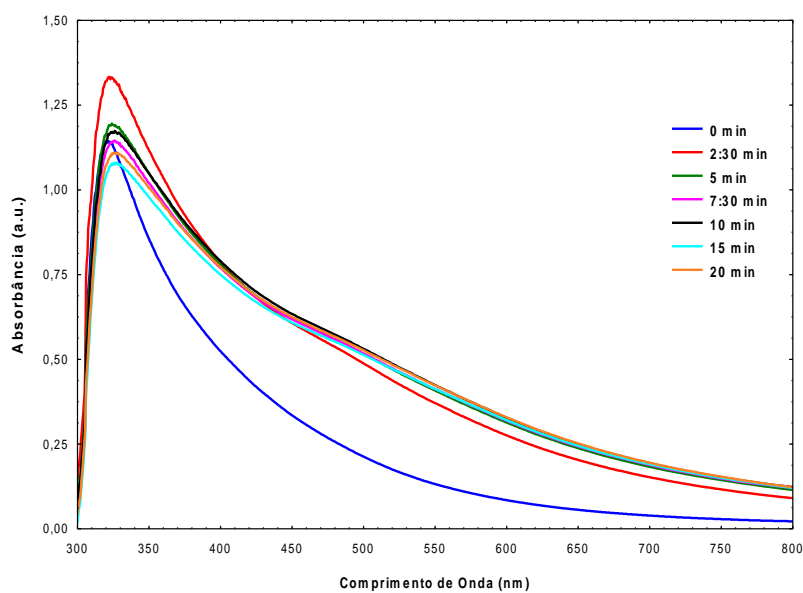
**Figura 11 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar AG:Pd =0,2 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**



As Figuras 12 a 19 mostram os espectros UV-visível das amostras das nanopartículas de paládio com razão AG:Pd igual a 0,2 e diferentes razões molares Pd:PVP, protegidas com PVP em solução aquosa.



**Figura 12 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 946 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**



**Figura 13 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 472 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**

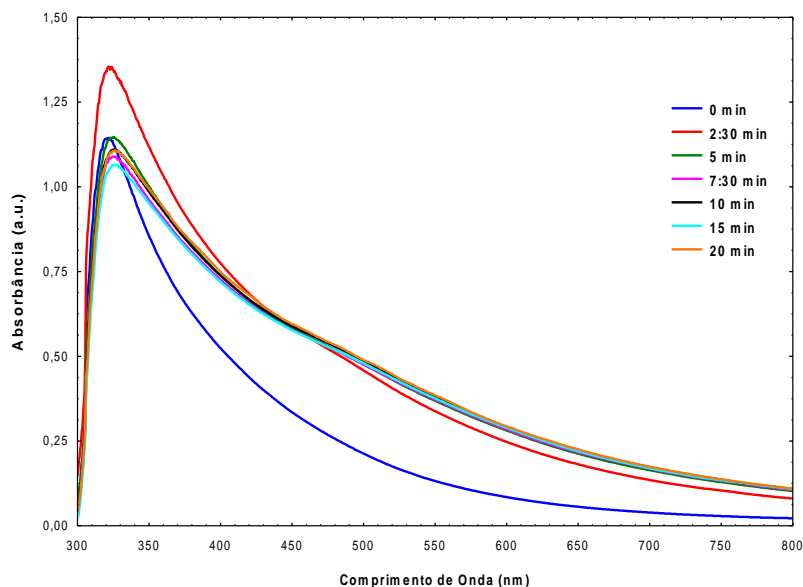


Figura 14 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 95 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.

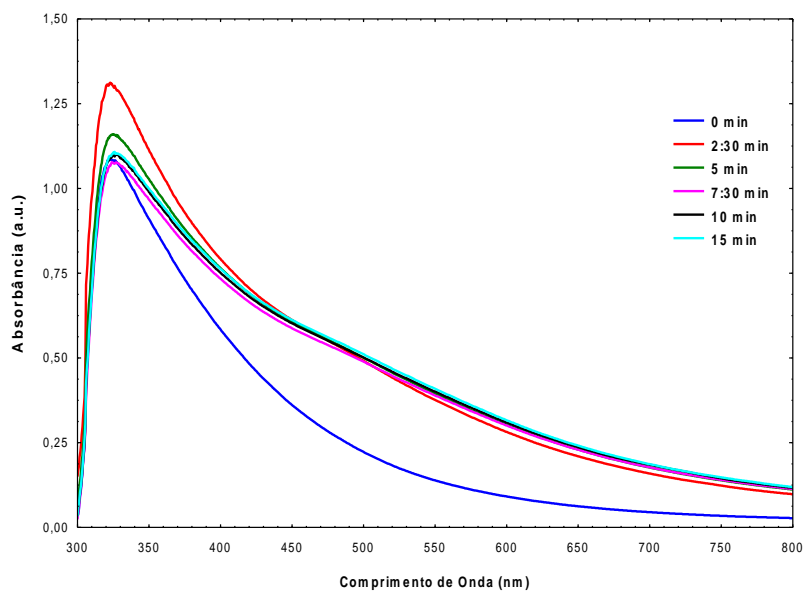
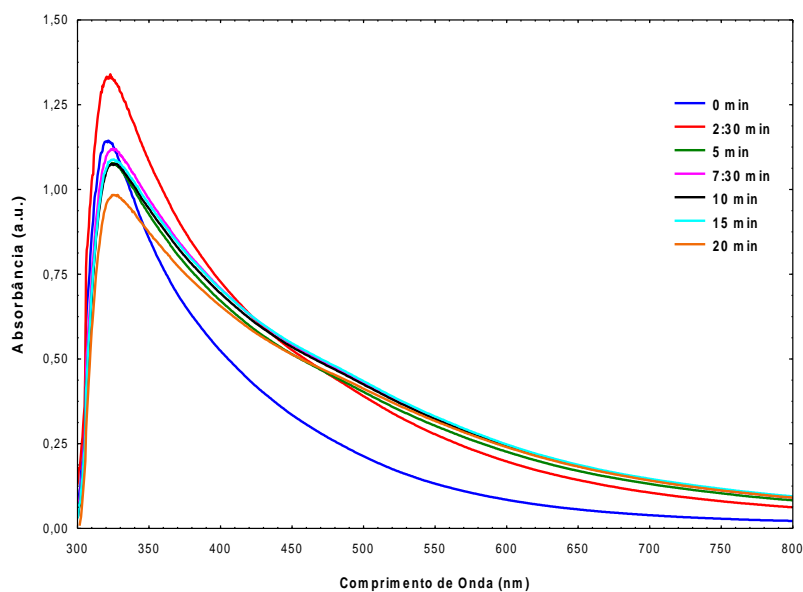
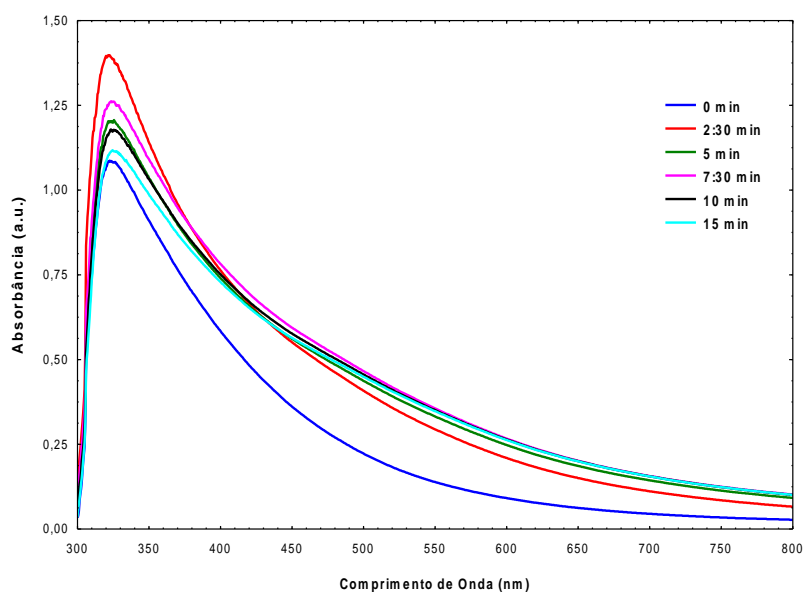


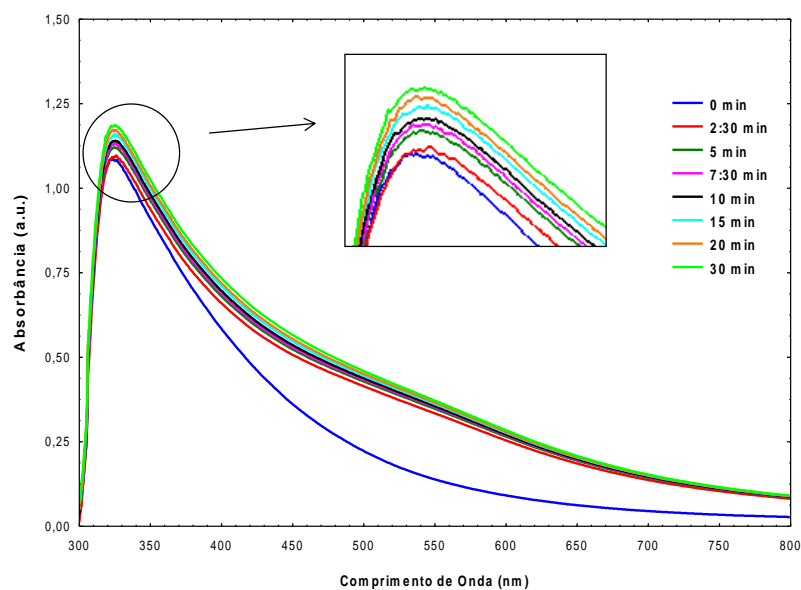
Figura 15 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 23,5 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.



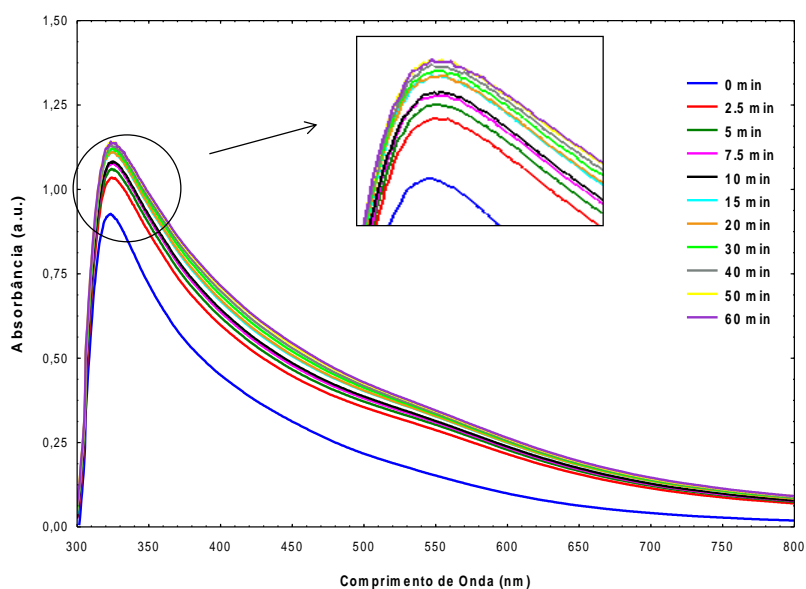
**Figura 16 - Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 12 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**



**Figura 17 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 5 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**



**Figura 18 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 2,05 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**



**Figura 19 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos da solução das nanopartículas com razão molar Pd:PVP igual a 1,25 durante o procedimento de redução do metal para formação das nanopartículas coloidais.**

As Figuras 12 a 19 mostram a influência da quantidade do agente de estabilização e/ou proteção – polímero polivinilpirrolidona (PVP) nas nanopartículas metálicas. Entre as Figuras 12 a 19 a quantidade polímero não foi suficiente para estabilizar as nanopartículas. Somente a partir da razão molar Pd:PVP igual a 2,05 na figura 18 que as nanopartículas ficaram estabilizadas, pois não houve uma diminuição da absorção durante 30 minutos. Na Figura 19 foram medidos espectros durante 60 minutos para verificar o comportamento das nanopartículas metálicas. A intensidade crescente dessas bandas indica o aumento da concentração de nanopartículas e o aspecto largo das bandas sugere que houve agregação e distribuição irregular de tamanhos das nanopartículas (MBHELE *et al.*, 2003).

#### **4.3 Solubilidade das nanopartículas de Pd em água.**

Após a redução do nitrato de paládio com o agente redutor ácido gálico, mais o agente estabilizante, as nanopartículas metálicas formadas ficaram dispersas momentaneamente em água.

A Figura 20 mostra as variações de cor com o agente redutor presente nas soluções aquosas de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  durante a redução.

A Figura 21 mostra as nanopartículas de paládio contendo 0,5 % de paládio com razões molares AG:Pd=0,2 e Pd:PVP=2,05. Na Figura 21 (A) as nanopartículas estão solúveis em água após a redução. Porém, na Figura 21 (B) momentos depois as nanopartículas metálicas decantaram, mostrando serem completamente insolúveis em água.

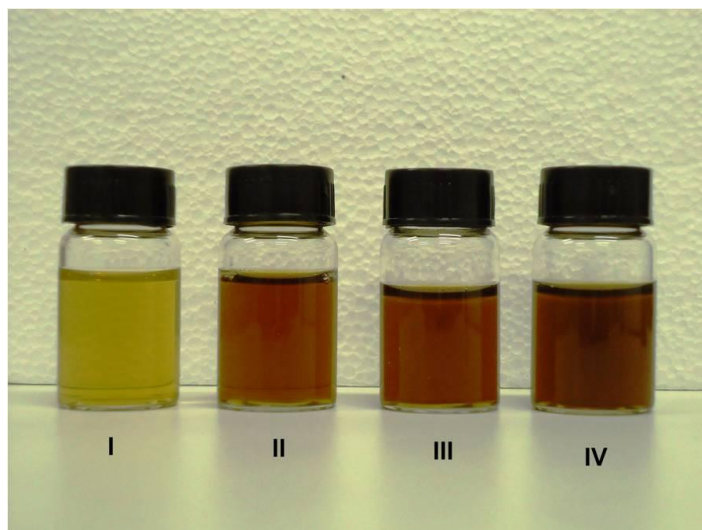


Figura 20 – Amostras I,II,III e IV contendo 0,5% de paládio, com variação de razão molar AG:Pd igual a 0; 0,05; 0,1 e 0,2 respectivamente.

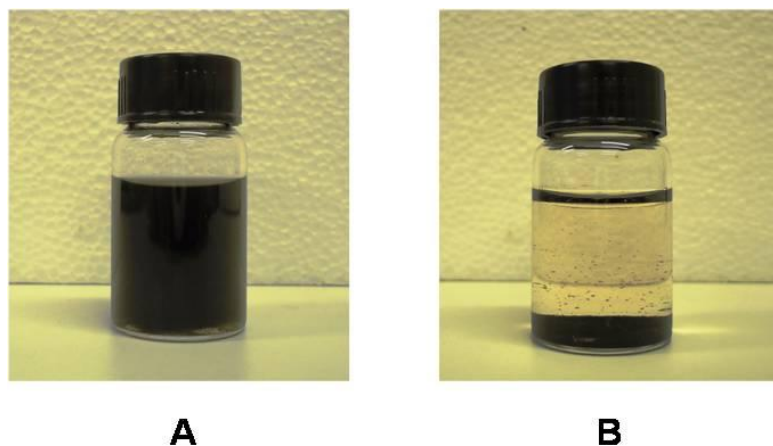


Figura 21 – Solubilidade das nanopartículas estabilizadas em água.

De acordo com Yan *et al* (2009) na maioria dos casos as nanopartículas metálicas protegidas por certo estabilizador, são apenas solúveis em um número limitado de solventes. Eles sintetizaram nanopartículas de ródio estabilizadas em PVP em diferentes solventes, sendo solúvel em água, etanol e parcialmente solúvel em ácido acético e acetonitrila, sendo completamente insolúvel em acetona, hexano, tolueno, tetraidofurano, diclorometano, acetato de etila e clorofórmio. Ocorre, pois o polímero tem alta interação à água e álcool, e devido à natureza insolúvel do PVP em solventes não próticos.

Entretanto, o resultado obtido nesta dissertação contradiz em relação ao obtido por Yan *et al* (2009) que as nanopartículas metálicas estabilizadas por PVP eram solúveis em água. Foi observado aqui que as nanopartículas de paládio não são solúveis em água. Eles levaram em conta somente em relação à interação do polímero, não tendo avaliando a natureza do precursor metálico, agente redutor, que pode ter influência significativa na solubilidade das nanopartículas metálicas.

#### 4.4 Análise termogravimétrica (ATG)

Para encontrar a temperatura ideal de calcinação, a decomposição térmica dos catalisadores de paládio suportados em sílica (Pd/SiO<sub>2</sub>) foi medida por ATG, cujo resultado é apresentado na Figura 22.

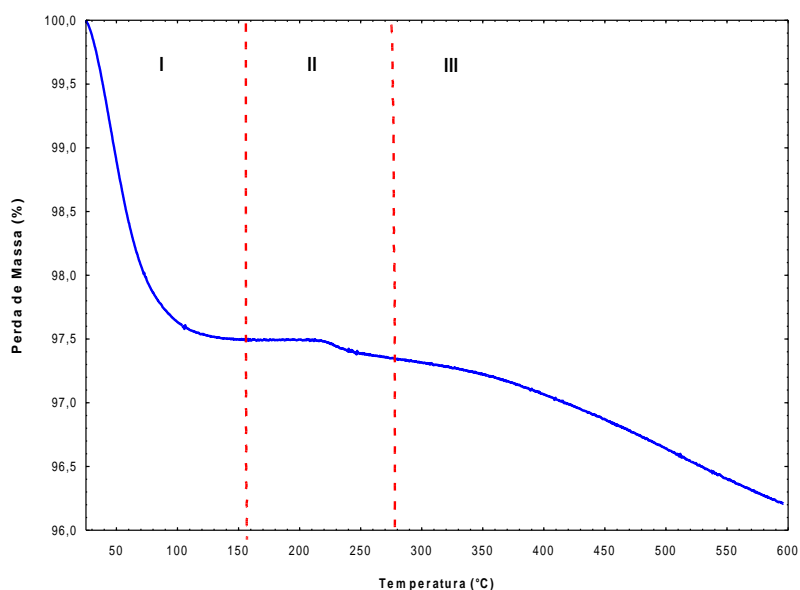


Figura 22 – Análise termogravimétrica da amostra de Pd/SiO<sub>2</sub> preparada por impregnação.

A curva ATG exibe três faixas de temperatura evidente de perda de massa, que estão na faixa de 25-155 °C, 155-280 °C e acima de 280 °C correspondente à perda de água, decomposição do nitrato proveniente do sal precursor e a uma perda de água estrutural do suporte, respectivamente.

Para os catalisadores sintetizados por impregnação com redução das nanopartículas metálicas, a temperatura ideal de calcinação foi determinada a partir

de artigos científicos que estudaram as análises termogravimétricas dos compostos puros (PVP e ácido gálico).

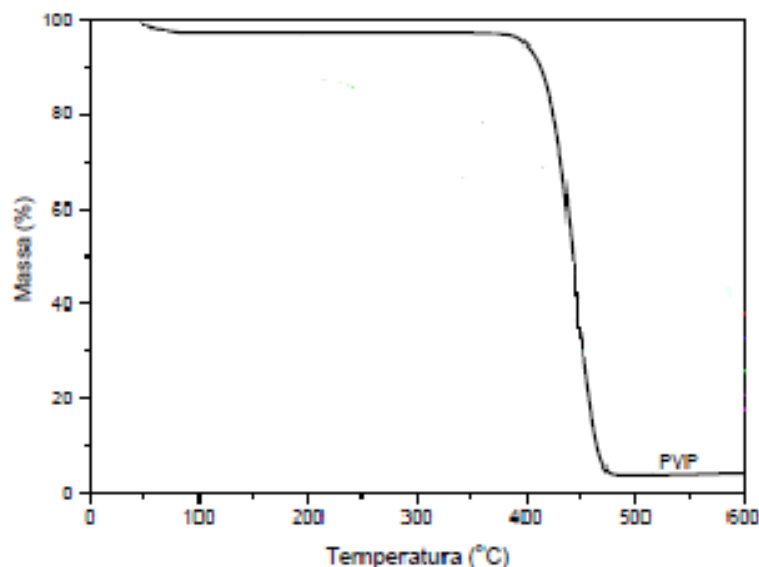


Figura 23 – Análise termogravimétrica do PVP (Amorim *et al.*,2006).

Conforme o grupo de Amorim (2006) a Figura 23 mostra que o PVP (massa molar = 360.000) inicia sua decomposição em torno de 400 °C e termina 500 °C. No trabalho de Gasaymeh e colaboradores (2010) o PVP (massa molar = 10.000) puro começou a degradar acima de 300 °C e se decompõem completamente até 500 °C. Já a análise termogravimétrica do nanocompósito Ag/PVP decompõe a partir de 350 °C e continua até cerca de 480 °C. Em outro estudo Bianco e colaboradores (2003) demonstraram que a temperatura de degradação do PVP (massa molar = 33.000) inicia em torno de 200 °C e degrada completamente até 475 °C. No trabalho de Venezia e colaboradores (2003) foram sintetizadas nanopartículas de paládio estabilizadas em PVP (massa molar igual a 10.000), reduzidas em etanol e impregnadas em sílica (SiO<sub>2</sub>). As amostras foram calcinadas em ar a 400 °C por uma hora. Os autores concluíram que nesta temperatura o PVP se decompõe completamente. Já a decomposição do ácido gálico, de acordo com Galvez e colaboradores (1996), inicia em 260 °C e termina em 500 °C.

Dessa forma, os catalisadores sintetizados com a presença de agentes redutores e estabilizantes foram calcinados em temperatura de 500 °C por 3 horas em atmosfera de ar-sintético, de forma a garantir que tanto os agentes redutores e



estabilizantes, bem como a presença de nitratos remanescentes do sal precursor, tenham sido eliminados.

#### 4.5 Difração de raios X (DRX)

Na Figura estão apresentados os difratogramas de raios X do suporte e dos catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub>.

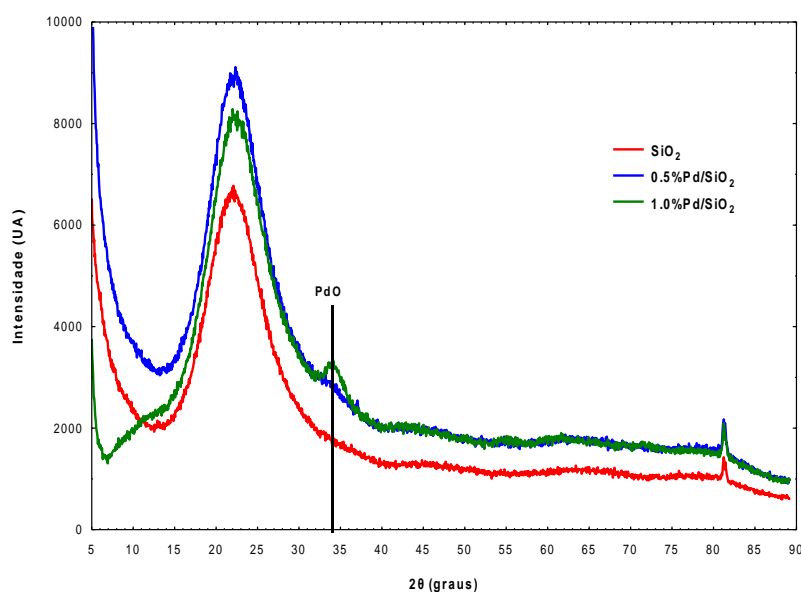


Figura 24 – Difratogramas de raios X dos catalisadores

Analisando-se a Figura 23, observa-se que os difratogramas de raios X das amostras dos catalisadores são similares aos difratogramas de raios X da amostra do suporte. No difratograma contendo 0,5% de paládio não foi observado picos de difração referentes às fases PdO tetragonal (HAMIDA *et al.*, 2001) e Pd<sup>0</sup> cúbico (THEVENIN *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2008). Cassinelli (2006) sugere que as partículas de paládio devem estar bem dispersas na superfície do suporte, não apresentando cristais de tamanho suficiente, ou devem estar em baixas concentrações para serem detectadas nos difratogramas de raios X. Já no catalisador contendo 1% de paládio foi observado pico de difração em 33.9° em 2θ atribuído ao plano (101) fase PdO tetragonal (PARK e McFARLAND, 2009; LI *et al.*, 2008).

#### 4.6 Medida de área superficial específica ( $S_{BET}$ )

Foram realizadas análises das áreas superficiais dos catalisadores cuja impregnação foi feita através do método tradicional. Os resultados são apresentados na Tabela 9. Com exceção da amostra T\_10\_S, onde foi usado o suporte de sílica com 60 Å de tamanho de poros, as áreas dos demais catalisadores, com o suporte de tamanho de poros igual a 150 Å, sendo praticamente a mesma, ou seja, só depende do suporte e não da quantidade impregnada de paládio. Esse resultado é razoável tendo-se em vista a pequena quantidade de paládio que foi impregnada, de forma que a área superficial da sílica praticamente não foi alterada. Também é observado que a área superficial da sílica com tamanho de poros de 60 Å é superior ao da sílica com 150 Å.

**Tabela 9 – Área superficial total dos catalisadores preparados pelo método de impregnação tradicional.**

Identificação do catalisador	Área Superficial ( $m^2/g_{cat}$ )
T_05	319
T_10	315
T_10	314
T_10	317
T_10_S	385
T_20	312

#### 4.7 Medida da área metálica, dispersão e de tamanho de partícula metálica

As áreas metálicas, as dispersões e os tamanhos das partículas metálicas foram analisados por quimissorção de hidrogênio. Na Tabela 10 são apresentados os resultados para as amostras impregnadas com o método tradicional.

Em primeiro lugar pode-se observar uma boa reprodutibilidade das três amostras impregnada com 1 % de paládio, apesar do fato de que a composição real

não ter sido a mesma. Estas amostras tiveram os maiores valores de dispersão, ficando entre 15 e 20 %, com partículas metálicas entre 5 e 7 nm, aproximadamente.

Por outro lado, pode ser observado que a amostra com 2% de paládio nominal (1,095 % real) é a que apresenta a pior dispersão, indicando que não houve uma boa distribuição das partículas de paládio, levando a formação de partículas maiores. Já para a amostra com 0,5% de paládio nominal (0,309 % real) a dispersão foi similar a das amostras com 1%, mas como a quantidade de paládio é menor, a área metálica foi bem menor.

**Tabela 10 – Área metálica, dispersão e tamanho da partícula dos catalisadores preparados pelo método de impregnação tradicional.**

Identificação do catalisador	Composição de Pd (% massa)	Área Metálica ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Dispersão (%)	Tamanho da partícula (nm)
T_05	0,309	0,2830	20,5549	5,45
T_10	0,623	0,4586	20,7534	5,40
T_10	0,579	0,4422	15,7807	7,10
T_10	0,496	0,4331	16,7905	6,67
T_10_S	0,548	0,2888	11,8509	9,45
T_20	1,095	0,4294	8,8027	12,73

Com relação a amostra T\_10\_S, sintetizada com sílica de tamanho de poros igual a 60 Å (as demais tinham tamanho de poro de 150 Å), a área metálica foi bem inferior quando comparada com as amostras T\_10, indicando que com a presença de poros pequenos a solução do metal teve dificuldade para preencher os poros da sílica, formando aglomerados das partículas metálicas e consequente diminuição da dispersão.

Com relação às amostras impregnadas utilizando agente redutor e agente estabilizante, os resultados das áreas metálicas, dispersão e tamanho de partícula são apresentados na Tabela 11. Pode-se observar que a maioria das amostras teve dispersão na faixa de 9 a 20 %, aproximadamente. Estes valores são similares aos obtidos com os catalisadores sintetizados pelo método tradicional, de forma que não houve efeito benéfico na formação de nanopartículas metálicas em solução aquosa

e posterior proteção com PVP para a maioria dos casos. Por outro lado, duas amostras obtiveram um valor de dispersão de aproximadamente 34 %, que pode ser considerado um valor alto.

Uma destas amostras é a R\_05\_200, que também apresentou um tamanho de partícula igual a 3,28 nm. Esta amostra contém 0.5 % de paládio (valor nominal) e foi usada uma razão molar de ácido gálico/Pd igual a 0,200. Para esta amostra não foi utilizado agente protetor, indicando que o ácido gálico, usado para a redução das partículas em meio aquoso, pode estar atuando como um agente protetor para evitar a aglomeração das partículas de paládio.

**Tabela 11 – Área metálica, dispersão e tamanho da partícula dos catalisadores preparados pelo método de impregnação com redução e estabilização.**

Identificação do catalisador	Composição de Pd (% massa)	Área Metálica (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Dispersão (%)	Tamanho da partícula (nm)
R_05_050	0,442	0,3090	15,6904	7,14
R_05_125	0,421	0,2041	10,8813	10,30
R_05_200	0,354	0,5384	34,1387	3,28
R_10_050	0,702	0,3154	10,8850	11,11
R_10_125	0,799	0,4716	13,2484	8,46
R_10_125_S	0,648	0,4691	16,2508	6,89
R_10_200	0,696	0,2881	9,2931	12,06
RE_05_125_12	0,475	0,2524	11,9272	9,39
RE_05_125_23	0,380	0,1543	9,1174	12,62
RE_05_125_23_S	0,490	0,2059	9,4341	11,88
RE_05_200_01	0,367	0,2467	15,0903	7,43
RE_05_200_12	0,374	0,1983	11,9019	9,41
RE_05_200_23	0,384	0,1133	6,6233	16,92
RE_10_125_12_S	0,874	0,3057	7,8513	14,27
RE_10_125_23_S	0,810	0,3798	10,5245	10,65
RE_10_200_01	0,872	0,6963	17,9231	6,25
RE_10_200_12_S	0,761	1,1523	33,9891	3,30
RE_10_200_23	0,693	0,3943	12,7712	8,73

Já a amostra RE\_10\_200\_12\_S consiste em uma amostra com 1,0 % de paládio (valor nominal), sendo usada uma razão molar de ácido gálico/Pd igual a 0,200 e uma razão molar de Pd/PVP igual a 12,375. Além disso, para esta amostra a sílica usada tinha tamanho de poros igual a 60 Å. Para esta amostra também foi utilizado o maior valor da razão de ácido gálico/Pd, indicando que valores maiores aos utilizados aqui poderiam levar a melhores resultados. Já a razão de Pd/PVP foi o valor médio, o que em conjunto com os demais resultados pode estar indicando

que a utilização de PVP não ajuda em muito no aumento da dispersão metálica. Ainda, como esta amostra tem um suporte com menor tamanho de poro, em contraposição com a amostra R\_05\_200, isso nos impede de estabelecer algum vínculo qualitativo da dispersão com o suporte utilizado.

Para as amostras (R\_05\_200\_01, R\_05\_200\_12 e R\_05\_200\_23) onde teve somente variação da razão de Pd/PVP demonstra que a diminuição da razão Pd/PVP a área metálica e a dispersão aumentaram e conseqüentemente o tamanho das partículas diminuíram em virtude do aumento da concentração do PVP. Entretanto, a utilização do método de impregnação empregando agente redutor e estabilizante não está bem entendido devido às contradições encontradas.

Para explicar estes resultados divergentes, podemos fazer o seguinte questionamento: “Por que as dispersões dos catalisadores onde foi utilizado agente redutor e agente estabilizante foram, na grande maioria, similares às obtidas pelo método tradicional de impregnação?” Para explicar isso, devemos lembrar que a calcinação das amostras com agente redutor e agente estabilizante foi realizada a 500 °C e as amostras preparadas pelo método tradicional foram calcinadas a 300 °C. A temperatura elevada do primeiro caso é necessária para que ocorra a eliminação por degradação térmica do agente redutor e do agente estabilizante. Nestas temperaturas elevadas pode ter ocorrido a aglomeração das partículas de paládio, na medida em que o agente protetor ou estabilizante foi sendo removido. Assim, como sugestão para trabalhos futuros, fica a busca por algum método de remoção do agente redutor e agente estabilizante sem a necessidade de se utilizar altas temperaturas de calcinação.

Por outro lado, vemos que a quantidade de ácido gálico que foi utilizada poderia ser maior, pois aparentemente este agente redutor também atua como agente protetor. Os valores usados aqui estavam de acordo com os resultados obtidos na formação de nanopartículas em meio aquoso, onde não deve ser necessária uma quantidade muito grande de ácido gálico para promover a redução das nanopartículas. Já na síntese dos catalisadores, uma maior quantidade deve ser necessária para evitar a aglomeração das partículas durante a calcinação.

## 5 CONCLUSÃO

Inicialmente foi observada uma grande perda de paládio durante o procedimento de síntese. Esta aparente perda pode ser explicada pela presença de água adsorvida no nitrato de paládio utilizado, já que este material é altamente higroscópico.

Foi observado que durante a formação das nanopartículas em meio aquoso a estabilidade destas partículas muda com o tempo, já que ocorrem reações de redução do paládio e de crescimento das partículas. Em meio aquoso foi observado que a presença do PVP contribui para evitar a aglomeração da nanopartículas formadas.

Por outro lado, na síntese dos catalisadores, a presença do PVP aparentemente pouco contribuiu para uma melhor dispersão das nanopartículas de paládio. Já a presença de ácido gálico em concentrações altas, parece ajudar na formação de nanopartículas de apenas 3,3 nm, independente do tamanho dos poros do suporte e da presença de PVP.

Por fim, ficou aparente o resultado de que o ácido gálico por si só age como agente redutor e agente protetor das nanopartículas, o que pode facilitar as etapas de calcinação, já que não é necessária a presença de um agente protetor polimérico como o PVP, cuja degradação térmica é mais difícil.

A síntese de nanopartículas de paládio tem sido uma área de pesquisa ativa por muitas décadas devido à sua importância em processos catalíticos. Em particular, muito esforço precisa ser dedicado à síntese controlada de nanopartículas de paládio por ser o metal mais versátil em promover ou catalisar reações ou componentes ativos na fabricação de dispositivos em nanoescala.

## 6 SUGESTÕES

Utilização de uma solução de nitrato de paládio, cuja concentração pode ser determinada com precisão por Absorção Atômica e com a utilização desta solução, os valores reais devem ficar bem mais próximos dos valores nominais.

Empregar agentes redutores e estabilizantes que degradam em temperaturas mais baixas em relação a utilizadas neste trabalho.

Avaliar a atividade dos catalisadores em uma reação modelo, que consiste na desidrogenação do cicloexano.

Novos estudos de síntese devem procurar elucidar melhor o mecanismo de formação de nanopartículas e sua estabilização em um suporte catalítico. Uma alternativa é a utilização de métodos sono químicos durante a impregnação, já que o ultra-som impede que as nanopartículas de paládio se aglomerem.

## 7 REFERÊNCIAS

- AMORIM, A. M. *et al.* Complexos formados entre poliacrilamida (PAA), polivinilpirrolidona (PVP) e sais de Cu(II): propriedades térmicas e espectroscópicas. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- AN, D. *et al.* A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 509–514, 2010.
- ANDREW, S. P. S. Theory and Practice of the Formulation of Heterogeneous Catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 1431-1445, 1981.
- AOUADA, M.R., 2009 “Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos”, tese de doutorado, UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
- ARAMENDÍA, *et al.* Dehydrogenation of Cyclohexane over Supported Pd Catalysis. II. Influence of the support and Reduction temperature. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 56, p. 87-96, 1995.
- ARAMENDÍA, M. A. *et al.*, Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation. **Journal of Catalysis**, v. 187, p 392-399, 1999.
- BADANO, J. M. *et al.* Resistance to Sulfur and Oxygenated Compounds of Supported Pd, Pt, Rh, Ru Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 137, p 35-44, 2010.
- BAHAMAN, M. V.; VANNICE, M. A. The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium II. Reaction Model. **Journal of Catalysis**, v.127, p. 257-266, 1991.
- BARAU, A. *et al.* A Simple and Efficient Route to Active and Dispersed Silica Supported Palladium Nanoparticles. **Catalysis Letters**, v. 124, p 204-214, 2008.
- BENKE, D.J. *et al.* Kinetics of silica dissolution from rice husk char. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 84, p. 688-692, 2006.
- BHARGAVA, S. K.; Booth, J. M.; Agrawal, S.; Coloe, P.; Kar, G. Gold Nanoparticle Formation during Bromoaurate Reduction by Amino Acids. **Langmuir**, v. 2, p. 5949-5956, 2005.
- BIANCO, G. *et al.* Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 567–574, 2003



- BRADLEY, J. S.; MILLAR, J. M.; HILL, E. W. Surface Chemistry on Colloidal Metals: A High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Study of Carbon Monoxide Adsorbed on Metallic Palladium Crystallites in Colloidal Suspension. **Journal of the American Chemical Society**, 113, p. 4017-4019, 1991.
- BURCH, R.; RAMLI, A. A Comparative Investigation of the Reduction of NO by CH<sub>4</sub> on Pt, Pd, and Rh Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 49-62, 1998.
- CAMPELO, J. M. *et al.* Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. **ChemSusChem**, v. 2, p. 18-45, 2009.
- CAO, G. Z. Nanostructures & Nanomaterials, London: Imperial College Press, 2004.
- CASSINELII, W. H., 2006 "Catalisadores de Pd Suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a Reforma de Metano: Influência do La na Estrutura Superficial, Atividade e Estabilidade", dissertação de mestrado, UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
- CHATTERJEE, B.N. MAITI, S. Rice Production Technology Manual, Oxford & IBH Publishing, 66 Janpath, New Delhi, 1986.
- CHOO, H. *et al.* Morphology and control of Pd nanoparticles. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 244, p. 217-228, 2006
- CHOO, H. P. *et al.* Morphology and Crystalline Structure of Polymer Stabilized Pd Nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 2906-2908, 2001.
- CHOO, H. P.; LIEW, K. Y.; LIUB, H. Factors affecting the size of polymer stabilized Pd nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 934-937, 2002.
- CHOU, K. S.; CHEN, C. C. Fabrication and Characterization of Silver Core and Porous Silica Shell Nanocomposite Particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, p. 208-213, 2007.
- CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.
- COLE-HAMILTON, D. J. Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling. **Science**, v. 299, p. 1702-1706, 2003.
- CÓNSUL, J. M. D. *et al.* NO Reduction with CO on Alumina-Modified Silica-Supported Palladium and Molybdenum-Palladium Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, p. 151-158, 2008.
- CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.
- DAHL, J. A.; MADDUX, B. L. S.; HUTCHINSON, J. E. Toward Greener Nanosynthesis. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2228-2269, 2007.

- DALLAGO, R. M.; BAIBICH, I. M. Pd-W and Pd-Mo Catalysts for NO Decomposition and NO/CO Reduction Reactions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 873-879, 2009.
- DROPSCH, H.; BAERNS, M. CO Adsorption on Supported Pd Catalysts Studied by Adsorption Microcalorimetry and Temperature Programmed Desorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 158, p. 163-183, 1997
- EMBRAPA CLIMA TEMPERADO. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br>
- EVANGELISTI, C. *et al.* New Monodispersed Palladium Nanoparticles Stabilized by Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone): Preparation, Structural Study and Catalytic Properties. **Journal of Catalysis**, v.272, p. 246-252, 2010.
- FEIO, L. S. *et al.* Combustion of Butyl Carbitol using Supported Palladium Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 129, p 2229-225, 2008.
- FELDHEIM, D.L., FOSS, C.A. Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications, Dekker, New York, 2002.
- FIGUEIREDO, L.J., RIBEIRO, R.F. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- FOLETTTO, E. L. *et al.* Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. **Química Nova**, v. 28, p. 1055-1060, 2005.
- FOLETTTO, E.L. *et al.* Conversion of rice hull ash into soluble silicate. **Materials Research**, v. 9, p. 335-338, 2006.
- GALVEZ, J.M.G.; FECHTAL, M.; RIEDL, B. Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldeyde. **Thermochimia Acta**, v. 274, p. 149-163, 1996.
- GAO, D. *et al.* Catalytic activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toward the combustion of methane. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2583-2587, 2008.
- GASAYMEH, S.S. *et al* Synthesis and Characterization of Silver/Polyvinilpirrolidone (Ag/PVP) Nanoparticles Using Gamma Irradiation Techniques. **American Journal of Applied Sciences**, v. 7, p. 892-901, 2010
- GNIEWEK, A. *et al.* Palladium Nanoparticles Supported on Alumina-based Oxides as Heterogeneous Catalysts of the Suzuki–Miyaura Reaction. **Journal of Catalysis**, v.254, p. 121-130, 2008.
- GNIEWEK, A. *et al.* Pd-PVP Colloid as Catalyst for Heck and Carbonylation Reactions: TEM and XPS Studies. **Journal of Catalysis**, v.229, p. 332-343, 2005.
- GOTTI, A.; PRINS, R. Basic Metal Oxides as Co-Catalysts in the Conversion of Synthesis Gas to Methanol on Supported Palladium Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 302-311, 1998.

- GRUNES, J.; J. ZHU, G.; Somorjai, A. Catalysis and Nanoscience. **Chemical Communications**, v. 18, p. 2257-2260, 2003.
- GUDE, K.; NARAYANAN, R. Synthesis and Characterization of Colloidal-Supported Metal Nanoparticles as Potential Intermediate Nanocatalysts. **Journal Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6356-6362, 2010.
- GUIMARÃES, P.R.B., 1991 "A interação metal-suporte em catalisadores de paládio-óxido de lantânio", dissertação de mestrado, UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- HAMIDA, Z. F. *et al.* The chemical state of palladium in alkene and acetylene oxidation: A study by XRD, electron microscopy and TD-DTG analysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 195-205, 2001.
- HAN, Y. F.; KUMAR, D.; GOODMAN, D.W. Particle Size Effects in Vinyl Acetate Synthesis over Pd/SiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v.230, p. 353-358, 2005.
- HARADA, M.; ABE, D.; KIMURA, Y. Synthesis of Colloidal Dispersions of Rhodium Nanoparticles under High Temperatures and High Pressures. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 292, p. 113–121, 2005.
- HIGASHIO, Y.; NAKAYAMA, T. One-Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone Catalyzed by Palladium Supported on Niobic Acid. **Catalysis Today**, v. 28, p. 127-131, 1996.
- HIRAI, H.; YAKURA, N. Protecting Polymer in Suspension of Metal Nanoparticles. **Polymer for Advanced Technologies**, v. 12, p. 724-733, 2001.
- HO, J., 2004 "Fabrication of silver nanoparticles by solution phase method and physical characterization of their arrays", master od science, Wright State University.
- HO, P.F.; CHI, K.M. Size-controlled synthesis of Pd nanoparticles from  $\beta$ -diketonato complexes of palladium. **Nanotechnology**, v. 15, p. 1059-1064, 2004.
- HOUSTON, D. F. Rice Chemistry and Technology, American **Association of Cereal Chemists**, Inc., St. Paul: USA, 1972.
- IRGA – Instituto Riograndense do Arroz. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br>
- JENKINS, B.M. Physical properties of biomass, in: O. Kitani, C.W. Hall (Eds.), **Biomass-Handbook**, Gordon & Breach, New York, pp. 860–891, 1989.
- JUSZCZYK, W. *et al.* Transformation of Pd/SiO<sub>2</sub> into Palladium Silicide during Reduction at 450 and 500 °C. **Journal of Catalysis**, v. 220, p. 299-308, 2003.
- KAN, C.*et al.* Optical Studies of Polyvinylpyrrolidone Reduction Effect on Free and Complex Metal Ions. **Journal of Materials Research**, v. 20, p. 320-324, 2005.
- KAPUR, P.C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket burner. **Powder Technology**, v 44, p. 63–67, 1985.

- KIM, C. Y.; JEONG, S. H.; YI, S.C. Effect of PVP Molecular Weight and a Reducing Agent on the Preparation of Platinum Nanoparticles Through Chemical Reduction in Ethanol/Water. **Journal of Ceramic Processing Research**. 8, p. 445-449, 2007.
- KOMHOM, S. *et al.* Improvement of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Performance in Selective Acetylene Hydrogenation using Mixed Phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 86-91, 2008.
- KONOPNY, L. W.; JUAN, A.; DAMIANI, D. E. Preparation and Characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Pd-Mo Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 115-127, 1998.
- KORNDÖRFER, G.H., PEREIRA, H.S., NOLLA, A. Análise de silício: solo, planta e fertilizante. Boletim técnico N° 02. 2ª edição. Instituto de Ciências Agrárias. Universidade Federal de Uberlândia, 2004.
- LABIDI, S. Nanotecnologia. *Jornal Pequeno*, São Luíz, 22 ago. 2010. Disponível em: < <http://www.jornalpequeno.com.br/2010/8/22/nanotecnologia-128990.htm>>. Acesso em: 25 ago. 2010.
- LEFF, D. V.; Brandt, L.; Heath, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines **Langmuir**, v. 12, p. 4723-4730, 1996.
- LI, K.T.; HSU, M. H.; WANG, I. Palladium Core-porous Silica Shell-Nanoparticles for Catalyzing the Hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2257-2260, 2008.
- LI, Y. *et al.* Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution. **Organic Letters**, v. 2, p. 2385-2388, 2000.
- LIN, Q. *et al.* Effects of Precursors on Preparation of Pd/ $\alpha$ -alumina Catalyst for Synthesis of Dimethyl Oxalate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 7950-7954, 2007.
- MAHATA, N.; VISHWANATHAN, V. Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation Characteristics of Supported Palladium Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 196, p. 262-270, 2000.
- MAIER, W. F. "**Catalysis of Organic Reactions**" (P. N. Rylander, H. Greenfield, and R. L. Augustine, Eds.), p. 233, Dekker, New York, 1988.
- MAYER, A. B.; R. MARK, J. E.; HAUSNER, S. H. Palladium Nanocatalysts Protected by Polyacids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 1209-1219, 1998.
- MBHELE, Z. H. *et al.* Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl Alcohol Nanocomposites. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 5019-5024, 2003.

- MENG, B. C. *et al.* Selective Liquid-phase Hydrodechlorination of Chlorotrifluoroethylene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation. **Catalysis Letters**, v. 138, p 68-75, 2010.
- MÉTHIVIER, C. *et al.* Pd/SiC Catalysts-Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation. **Journal of Catalysis**, v.173, p. 374-382, 1998.
- MIRKIN, C.A. The Beginning of a Small Revolution. **Small**, v. 1, p. 14-16, 2005
- MYSUMI, S. & TARUTANI, T. Colorimetric determination of silica in the presence of large amounts of phosphate by using reagents for decomposition of molybdophosphoric acid. **Bunsoki Kagaku**, v. 10, p. 113-117, 1961.
- NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 8340-8347, 2003.
- NEMAMCHA, A.; REHSPRINGER, J. L. Morphology of Dispersed and Aggregated PVP-Pd Nanoparticles Prepared by Ultrasonic Irradiation of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Solution in Ethylene Glycol. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, p. 685-688, 2008.
- NEMAMCHA, A.; REHSPRINGER, J. L.; KHATMI, D. Synthesis of Palladium Nanoparticles by Sonochemical Reduction of Palladium (II) Nitrate in Aqueous Solution. **Journal Physical Chemistry B**, v. 110, p. 383-387, 2006.
- NEWMAN, J. D. S.; BLANCHARD, G. J. Formation of Gold Nanoparticles Using Amine Reducing Agents. **Langmuir**, v. 22, p. 5882-5887, 2006.
- NORONHA, F. B. *et al.* The Promoting Effect of Noble Metal Addition on Niobia-Supported Cobalt Catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 147-157, 1996.
- NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. Characterization of Palladium-Copper Bimetallic Catalysts Supported on Silica and Niobia. **Applied Catalysis**, v. 78, p. 125-139, 1991.
- OOSTHUIZEN, R.S. e NYAMORI, V. O. Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions. **Platinum Metals Rev.**, v. 55, p. 154-169, 2011.
- PANPRANOT, J. *et al.* A comparative study of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 583-590, 2004.
- PARK, B. K. *et al.* Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 417-424, 2007.
- PARK, S. *et al.* Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Palladium Catalyst Supported on SO<sub>3</sub>H-Functionalized Mesoporous Silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 319, p. 98-107, 2010.

- PATHAK, S. *et al.* Synthesis and Applications of Palladium-Coated Poly(vinyl pyridine) Nanospheres. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 1985-1989, 2000.
- PECCHI, G. *et al.* Methane Combustion on Pd/SiO<sub>2</sub> Sol Gel Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.179, p. 309-314, 1998.
- PINNA, F. *et al.* Pd-SiO<sub>2</sub> Catalysts. Stability of  $\beta$ -PdHx as a function of Dispersion. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.60, p. 9-13, 1997.
- POMOGAILO, A.D.; KESTELMAN, V.N. **Metallopolymer Nanocomposites**, Editora Springer, 2005.
- QUINTANILLA, A. *et al.* Tuning the Support Adsorption Properties of Pd/SiO<sub>2</sub> by Silylation to Improve the Selective Hydrogenation of Aromatic Ketones. **Journal of Catalysis**, v.257, p. 55-63, 2008.
- RAMIREZ, M. I. *et al.* Green Synthesis and Characterization of Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 73, p. 185-191, 2009.
- RIOUX, R. M. *et al.* Kinetics and Mechanism of Ethylene Hydrogenation Poisoned by CO on Silica-Supported Monodisperse Pt Nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v.254, p. 1-11, 2008.
- ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 3757-3778, 2002.
- ROY, P. S.; BAGCHI, J.; BHATTACHARYA, S. K. Synthesis of Polymer-Protected Palladium Nanoparticles of Contrasting Electrocatalytic Activity: A Comparative Study with Respect to Reflux Time and Reducing Agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, V. 359, P. 45-52, 2010.
- SANTOS, V. P. *et al.* Oxidation of CO, Ethanol and Toluene over TiO<sub>2</sub> Supported Noble Metal Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2010. Não paginado.
- SATTERFIELD, N. C. **Heterogeneous Catalysis in Practice**, Mc Graw Hill Book Company, 1980.
- SCHMID, G. Clusters and Colloids, VCH, New York, 1994.
- SCHMID, G. Nanoparticles: From theory to application, Weinheim, p. 185-230, 2004.
- SCHWAAB, M. *et al.* Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1542-1552, 2008.
- SCHWAAB, M., PINTO, J.C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2750-2764, 2007.

- SELVAKANNAN, P. R. *et al.* Water-dispersible tryptophan-protected gold nanoparticles prepared by the spontaneous reduction of aqueous chloroaurate ions by the amino acid. **J. Colloid Interface Sci.**, v.269, p. 97-102, 2004.
- SEPÚLVEDA, J.H.; FÍGOLI, N. S. The Influence of Calcination Temperature on Pd Dispersion and Hydrogen Solubility in Pd/SiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 68, p. 257-264, 1993.
- SHEN, W. J.; ICHIHASHI, Y.; MATSUMURA, Y. A Comparative Study of Palladium and Copper Catalysis in Methanol Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 79, p 125-127, 2002.
- SIDDIQUE, R. *Waste Materials and By-Products in Concrete*, Springer, 2008.
- SILVERT, P.Y. *et al.* Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 293-299, 1997.
- SONG, J. R. *et al.* Preparation and Characterization of Novel Pd/SiO<sub>2</sub> and Ca-Pd/SiO<sub>2</sub> Egg-shell Catalysts with Porous Hollow Silica. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2678-2684, 2006.
- STASINSKA, B. *et al.* Importance of Palladium Dispersion in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Complete Oxidation of Humid Low-Methane-Air Mixtures. **Catalysis Today**, v. 137, p. 329-334, 2008.
- STEVENSON, S.A. *et al.* Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion. *Catalysis Series*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- SUBRAMANIAM, C.; Tom, R. T.; Pradeep, T. On the formation of protected gold nanoparticles from AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> by the reduction using aromatic amines **J. Nanopart. Res.**, v. 7, p. 209-217, 2005.
- SUN, Y. *et al.* Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly (Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4736-4745, 2002.
- TAILLEUR, R. G.; GARCÍA C. J. G. Cu/P(4-PVP) Stereochemistry in Tetralin Liquid-Phase Oxidation I. Effect of the CuCl<sub>2</sub>/P(4-PVP) on Selectivity. **Journal of Catalysis**, v.250, p. 110-120, 2007.
- TENG, X. W. *et al.* Synthesis of Ultrathin Palladium and Platinum Nanowires and a Study of Their Magnetic Properties. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 47, p. 2055-2058, 2008.
- TERANISHI, T.; MIYAKE, M. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 594-600, 1998.
- THEVENIN, P. O. *et al.* Catalytic combustion of methane over cerium – doped palladium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 215, p 78-86, 2003.

- THOMAS, P. J.; KULKARNI, G. U.; RAO, C. N. R. Magic Nuclearity Giant Clusters of Metal Nanocrystals Formed by Mesoscale Self-Assembly. **Journal Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2515-2517, 2001.
- TÖRÖK, B. *et al.* Ring Enlargement and Aromatization of propylcyclobutane Over Silica-supported Pt, Pd and Rh in Hydrogen atmosphere. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 91, p. 61-69, 1994.
- VENEZIA, A. M. *et al.* Oxidation of CH<sub>4</sub> over Pd Supported on TiO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub>: Effect of Ti(IV) Loading and Influence of SO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 430-437, 2009.
- VENEZIA, A. M. *et al.* Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds. **Journal of Catalysis**, v. 215, p. 317-325, 2003
- VIAU, G. *et al.* Ruthenium Nanoparticles: Size, Shape, and Self-assemblies. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 486-494, 2003.
- WANG, Q.; LIU, H.; WANG, H. Immobilization of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids and Their Catalytic Properties for Hydrogenation of Olefins. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 190, p. 380–386, 1997.
- WANG, Z. L. *Nanowires and Nanobelts Materials*, 1<sup>a</sup> ed. Georgia, Kluwer Academic, 2003.
- WANG, W. *et al.* One-step Synthesis of Biocompatible Gold Nanoparticles using Gallic Acid in the Presence of Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone). **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 301, p. 73-79, 2007.
- WATT, J. *et al.* Synthesis and Structural Characterization of Branched Palladium Nanostructures. **Adv. Mater.**, v. 21, p. 2288–2293, 2009.
- WHITE, R. J. *et al.* Supported metal nanoparticles on porous materials: Methods and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 481-494, 2009.
- XIONG, Y. *et al.* Kinetically Controlled Synthesis of Triangular and Hexagonal Nanoplates of Palladium and Their SPR/SERS Properties. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 17118-17127. 2005.
- XIONG, Y. *et al.* Synthesis and Mechanistic Study of Palladium Nanobars and Nanorods. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 3665-3675, 2007.
- YAN, N. *et al.* Solubility Adjustable Nanoparticles Stabilized by a Novel PVP Based Family: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties. **Chemical Communications**, v. 29, p. 4423-4425, 2009.
- YAN, X.; LIU, H.; LIEW, K. Y. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 3387-3391, 2001.



YAZAWA, Y. *et al.* Oxidation State of Palladium as a Factor Controlling Catalytic Activity of Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Propane Combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 261-266, 1998.

## APÊNDICE

### 1 – Síntese de sílica a partir das cinzas de casca de arroz

Casca de arroz é um subproduto agroindustrial. Ela constitui cerca de 20% do peso do arroz e contém cerca de 50% celulose, 25-30% de lignina, e 15-20% de sílica (SIDDIQUE, 2008). Este subproduto é geralmente usado para geração de energia para o processo de produção de arroz, devido ao seu poder calorífico elevado (aproximadamente 13-16 MJ/kg) (KAPUR, 1985; CHATTERJEE e MAITI, 1986; JENKINS, 1989).

No entanto, este processo gera uma grande quantidade de cinzas de casca de arroz, cujo destino é um problema ambiental. Em algumas áreas, uma grande quantidade de cinzas é tratada como lixo e descartada em aterros, o que leva à poluição do ar e da água (AN *et al.*, 2010).

No Rio Grande do Sul, o maior produtor nacional de arroz, cerca de 7 milhões de toneladas do arroz foram produzidos na safra 2007/2008 (IRGA). Sabendo-se que a casca representa 20% deste valor, a produção anual deste resíduo é da ordem de 1.4 milhões de toneladas. Se todas as cascas de arroz disponível no Estado forem queimadas para geração de energia, a produção resultante seria de cerca de 280 mil toneladas de cinzas por ano. No entanto, uma vez que as cinzas de casca de arroz contêm aproximadamente 90% da sílica (FOLETTTO *et al.*, 2005). Sua utilização como matéria-prima para uma ampla variedade de aplicações, tais como eletrônica, construção civil, cerâmicas, polímeros, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros é muito promissora. Um grande número de utilizações para esses beneficiários dos resíduos têm sido relatadas na literatura (HOUSTON *et al.*, 1972)

Uma aplicação interessante da sílica é usar como suporte para nanopartículas metálicas, para uso como catalisadores para as reações, por exemplo, hidrogenação catalítica de óleos. Estas cinzas têm algumas vantagens sobre outras fontes de

sílica, entre os quais se destacam a obtenção de sílica a partir de matérias-primas renováveis.

O processo para a obtenção da sílica ocorre através da dissolução das cinzas de casca de arroz, por meio de uma reação alcalina, ácida ou ainda através de processos microbiológicos. A produção de sílica através de reação alcalina tem sido estudada e tem se mostrado, uma alternativa de rota para produção de sílica que apresenta bons rendimentos em termos de conversão. Em relação às matérias-primas para a produção de sílica, as cascas de arroz têm surgido como alternativa interessante, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores da América do Sul e apresenta expectativas favoráveis de aumento da capacidade produtiva.

Apesar dos estudos dirigidos à dissolução de sílica, algumas questões referentes ao processo são merecedoras de atenção, principalmente em se tratando do processo de reação, separação e purificação da sílica. Invariavelmente, os estudos do comportamento da reação a serem tratados no processo de dissolução da sílica é etapa fundamental para projeto, análise, simulação e otimização dos processos de produção da sílica para ser utilizada em catálise heterogênea.

A seguir são descritas as atividades realizadas e os resultados obtidos no estudo da cinética de dissolução de sílica presente em cinzas de casca de arroz.

### **1.1 – Revisão da bibliografia e determinação da metodologia de quantificação de silício em meio aquoso**

Esta etapa consistiu em uma busca na literatura sobre técnicas de quantificação de silício em meio aquoso, etapa fundamental para possibilitar o acompanhamento da cinética de dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz. Foram pesquisados artigos científicos e livros sobre análises químicas. De acordo com Korndörfer (2004) um método simples e prático de determinação de silício em solução aquosa consiste em um método colorimétrico fundamentado na formação do complexo “azul-de-molibidênio” (MYSUMI e TARUTANI, 1961), com análise em um espectrofotômetro UV-visível, no comprimento de onda igual a 660 nm. Deve ser usado um padrão com concentração de silício conhecida para a obtenção de

soluções de silício com diferentes concentrações para a construção de uma reta de calibração do espectrofotômetro. Entretanto, foi observado que a reta de calibração apresentava um desvio sistemático, já que mesmo a solução com concentração nula de silício apresentava uma absorbância significativa, mesmo com a utilização de água destilada, indicando que estava ocorrendo alguma contaminação por silício. Para evitar isso, passou-se a não ser mais utilizado nenhum recipiente de vidro (que contém silício e poderia ser uma fonte de contaminação) e passou-se a usar somente água deionizada, já que íons de silício poderiam ainda estar presentes na água destilada. Após estas medidas, a curva de calibração do espectrofotômetro passou a fornecer um resultado muito bom e a metodologia de determinação de silício em meio aquoso foi validada. A seguir a metodologia é descrita em detalhe:

i) Preparo de Soluções:

- a) Solução padrão de Silício (20 mg/L): adicionar 4mL de solução padrão 1000 mg/L de Si em balão de 200 mL e completar com água destilada.
- b) Solução de ácido ascórbico (3 g/L): dissolver 0,3 g de ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) PA em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar com água destilada (preparar este reagente toda a vez que for utilizar).
- c) Solução sulfo-molíbica (75 g/L): dissolver 7,5 g de molibdato de amônio  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$  em 75 mL de água destilada. Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico 18 N (500 g/L). Transferir a solução para balão de 100 mL e completar com água destilada.

ii) Calibração:

Pipetar 2, 5 e 10 mL da solução padrão de 20 mg/L de Si e colocar em balões de 100 mL. Completar o volume dos balões com água destilada. Retirar uma alíquota de 10 mL de cada padrão e colocar num béquer ou copo de plástico. Fazer o branco apenas com água.

Acrescentar aos copos de plástico (inclusive o branco) 1 mL de solução sulfo-molíbica ( $H_4SiO_4$  – ácido orto-silícico, forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato desenvolvendo a cor amarela).

Após 10 minutos adiciona-se 10 mL da solução de ácido ascórbico (a redução do Si transforma o complexo silício-molibdato de coloração amarela, para cor azul). Depois de 1 hora fazer a leitura em Espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de 660 nm.

Com os dados obtidos ajustar uma reta de calibração.

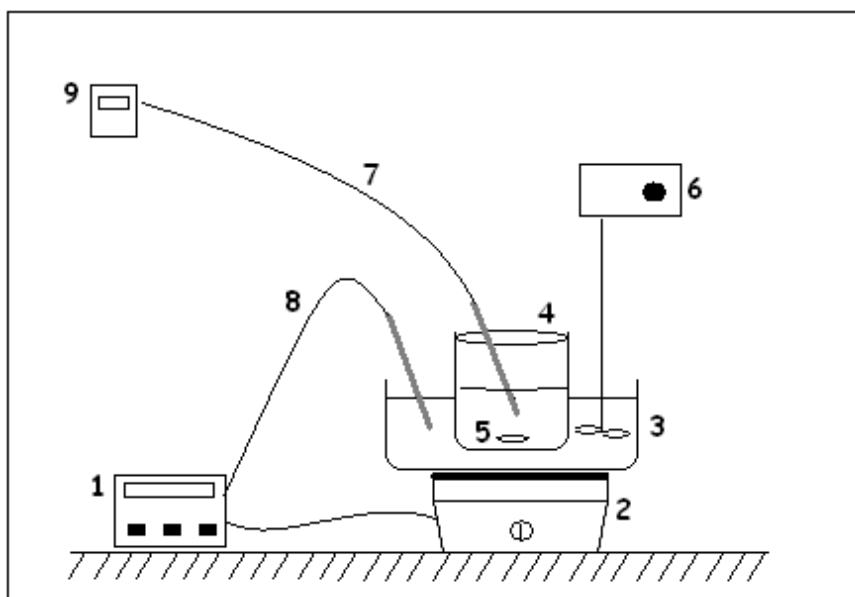
### iii) Determinação do Silício na amostra:

Pipetar uma alíquota de 10 mL da amostra e colocar em béquer ou copo de plástico. Adicionar 1 mL da solução sulfo-molíbica. Após 15 minutos adiciona-se 10 mL de ácido ascórbico. Depois de 1 hora fazer a leitura em espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de 660 nm.

Assim, foi padronizada uma metodologia de análise de silício em meio aquoso que será utilizada neste projeto de pesquisa e em demais projetos envolvendo a extração de silício presente nas cinzas de casca de arroz.

## **1.2 – Desenvolvimento de um aparato experimental para a realização de experimentos de dissolução da sílica**

Na Figura 1.1 é apresentado um diagrama esquemático da unidade experimental desenvolvida para realização das extrações de sílica, bem como uma descrição dos itens que a compõem.



**Figura 1.1 – Diagrama esquemático da unidade experimental para extração de sílica (1- controlador de temperatura; 2- agitador magnético e aquecimento; 3- banho de glicerol; 4- reator de polipropileno; 5- barra magnética; 6- agitador mecânico; 7- termopar do reator; 8- termopar do banho de glicerol; 9- indicador de temperatura).**

Como a dissolução do silício presente nas cinzas de casca de arroz será realizada em meio alcalino, o reator utilizado consistiu em um recipiente de polipropileno com volume máximo de 500 mL. Por outro lado, a temperatura de dissolução precisa ser na faixa de 80 a 90 °C, para que a dissolução ocorra em maiores quantidades. Entretanto, uma vez que são colocados os reagentes, isto é, as cinzas de casca de arroz e o hidróxido de sódio, no reator, mesmo em temperaturas baixas a reação já começa a ocorrer. Assim, para uma melhor compreensão da cinética desta reação e acompanhar o processo ao longo do aquecimento. Para controlar o aquecimento foi utilizado um banho de glicerol cuja temperatura era controlada por um controlador de temperatura digital, ligado a uma placa de aquecimento. A escolha para que o controle de temperatura fosse feito na temperatura do glicerol e não na temperatura do reator se deve à resposta lenta que a temperatura do reator tem devido ao processo de transferência de calor através do polipropileno, material do qual constitui o reator.

### 1.3 – Modelagem matemática dos processos de transferência de calor no reator de dissolução de sílica

Como ocorre um “atraso” na resposta da temperatura do reator e, por isso, a temperatura controlada foi a do banho de glicerol, foi desenvolvido um modelo matemático da transferência de calor do glicerol, cuja temperatura é controlada, para o interior do reator e do reator para o ambiente, ou seja, levando-se em conta o calor perdido para o ambiente. O modelo matemático é descrito pelas seguintes equações: Equação (1.1) que descreve a transferência de calor na parede do reator; Equação (1.2) que descreve a temperatura do reator; Equações (1.3) e (1.4) que são as condições de contorno; e Equação (3.5) que define as condições iniciais.

$$\frac{dT_p(z,t)}{dt} = \frac{k}{m_p C p_p} \frac{d^2 T_p(z,t)}{dz^2} \quad (1.1)$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{h_p A_p}{m_l C p_l} [T_p(L,t) - T(t)] - \frac{h_{ar} A_{ar}}{m_l C p_l} [T(t) - T_{ar}] \quad (1.2)$$

$$T_p(0,t) = T_{ext}(t) \quad (1.3)$$

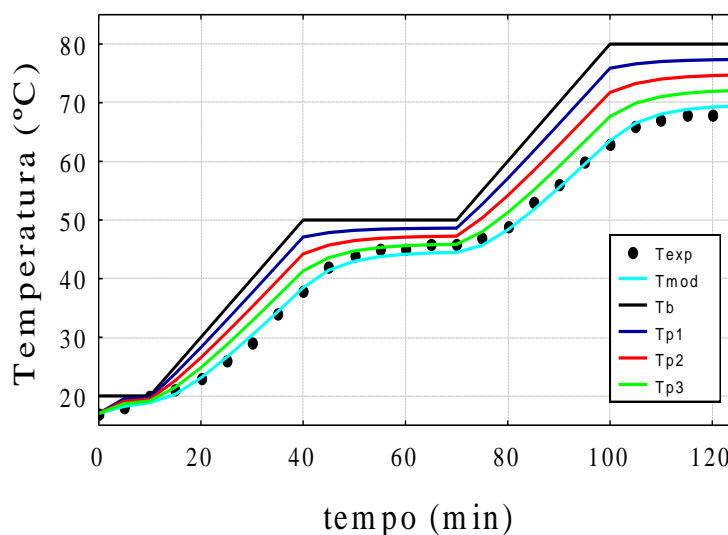
$$\frac{dT_p(L,t)}{dt} = -\frac{h_p}{k} (T_p(L,t) - T(t)) \quad (1.4)$$

$$T_p(z,0) = T(0) = T_0 \quad (1.5)$$

onde:  $T_p$  é a temperatura na parede do reator;  $T$  é a temperatura no reator;  $T_{ext}$  é a temperatura no banho de glicerol;  $t$  é o tempo;  $z$  é distancia na parede que varia de 0 a  $L$ , que é a espessura da parede do reator;  $k$ ,  $C p_p$  e  $m_p$  são a condutividade térmica, a capacidade calorífica e a massa do reator de polipropileno;  $m_l$  é a massa e  $C p_l$  é capacidade calorífica do líquido no reator;  $A_p$  e  $A_{ar}$  são as áreas de troca entre reator e parede e entre o reator e o ambiente;  $h_p$  e  $h_{ar}$  são os coeficientes de troca de calor por convecção entre reator e parede e entre o reator e

o ambiente, sendo que os valores destes serão ajustados para que o modelo seja capaz de prever os dados experimentais com a maior precisão possível.

Na Figura 1.2 é apresentada a predição do modelo após o ajuste dos parâmetros de transferência de calor por convecção, cujos valores obtidos foram  $h_p$  igual a  $6,7 \cdot 10^5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  e  $h_{ar}$  igual a  $94 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .



**Figura 1.2 – Rampa de aquecimento do banho de glicerol (T<sub>b</sub>), dados medidos da temperatura no reator (T<sub>exp</sub>) e dados preditos pelo modelo na parede do reator (T<sub>p1</sub>, T<sub>p2</sub> e T<sub>p3</sub>) e no reator (T<sub>mod</sub>).**

Na Figura 1.2 pode ser observada uma boa concordância entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo para a temperatura do reator, de forma que o modelo proposto pode ser usado na predição da temperatura do reator em conjunto com o modelo cinético que será desenvolvido para a determinação da equação da taxa de dissolução de cinzas de casca de arroz.

#### **1.4 – Revisão da bibliografia sobre a dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz**

Nesta etapa foi realizada uma revisão da literatura sobre estudos relativos à cinética da dissolução da sílica de cinzas de casca de arroz. O que foi constatado é



que o número de trabalhos que avaliam a cinética de dissolução da sílica de cinzas de casca de arroz é muito pequeno (FOLETTTO *et al.*, 2006; BENKE *et al.*, 2006). Apesar disso, algumas informações importantes puderam ser obtidas. A primeira delas é que para a dissolução total da sílica presente nas cinzas de casca de arroz são necessárias temperaturas de até 200 C, usando para isso um reator em sistema fechado. Dessa forma, podemos esperar que as conversões obtidas em nosso sistema aberto, onde a temperatura máxima não é superior a 90°C, não deve ser elevada. Outra informação importante foi que o meio básico não atua como reagente na reação, mas como um catalisador, já que não ocorre o consumo dos íons OH<sup>-</sup> provenientes do hidróxido de sódio. Estas informações são de fundamental importância para o planejamento dos experimentos e para a definição do modelo cinético da taxa de dissolução de sílica das cinzas de casca de arroz.

### 1.5 – Realização dos experimentos de dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz

Para a realização dos experimentos de dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz foram definidas condições experimentais com diferentes valores de concentração inicial de hidróxido de sódio e de cinzas de casca de arroz, de acordo com a Tabela 1.1.

**Tabela 1.1 – Condições experimentais da reação de dissolução de sílica.**

Exp	M <sub>cinzas</sub> (g)	C <sub>NaOH</sub> (mol/L)
1	35,0	1,0
2	25,0	2,0
3	45,0	0,5
4	25,0	0,5
5	45,0	2,0
6	35,0	0,1
7	35,0	0,0

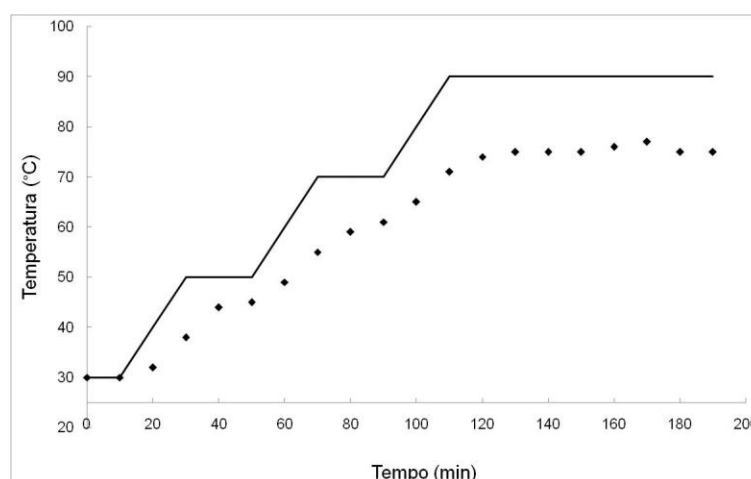
Na Figura 1.3 é apresentada a rampa de aquecimento da temperatura do glicerol utilizada em todos os experimentos e também é a temperatura que fica no reator ao longo do tempo do experimento. Pode-se observar que a temperatura

máxima do reator fica entre 70 e 80 °C, que pode ser considerado um valor baixo, pois para se alcançar conversões altas a temperatura deveria ser superior a 90 °C.

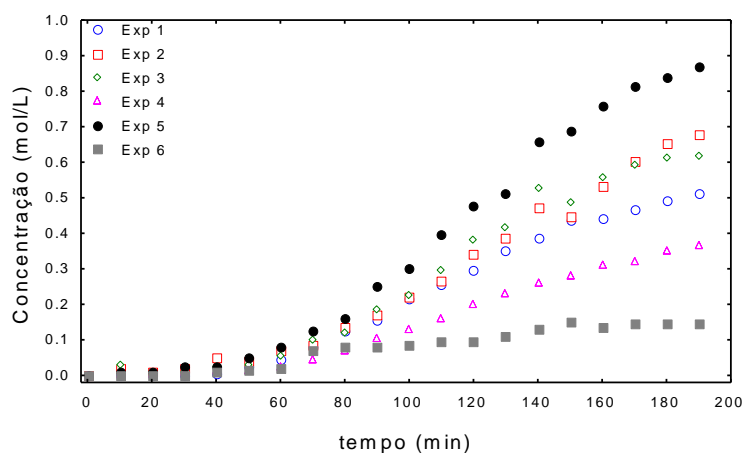
O experimento realizado na condição 7 (ver Tabela 1.1) serviu para mostrar que a dissolução da sílica das cinzas de casca de arroz não ocorre sem a presença de hidróxido de sódio. Nas Figuras 1.4 e 1.5 são apresentadas as conversões e concentrações obtidas nos experimentos cujas condições foram definidas na Tabela 1.1.

Como mostra a Figura 1.5, a conversão máxima alcançada foi de 70% no final do experimento 2, sendo este o experimento com a menor massa de cinzas e maior concentração de hidróxido de sódio. Já o experimento 6 foi o que alcançou a menor conversão, isso porque a concentração de hidróxido de sódio foi de apenas 0,1mol/L.

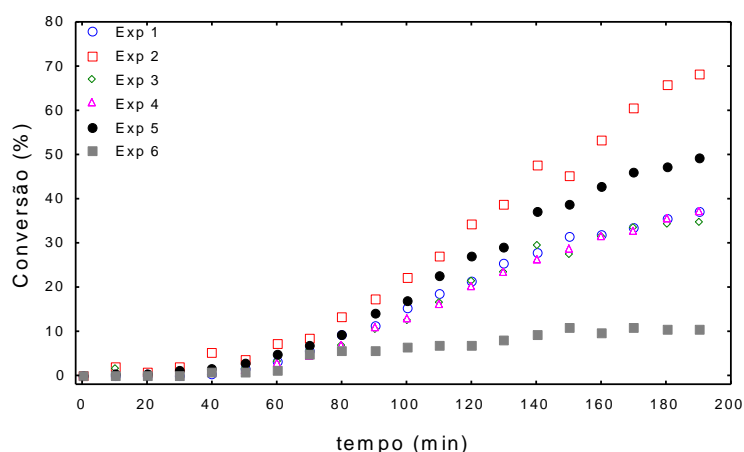
Como o objetivo deste estudo é a avaliação da cinética da dissolução do silício presente nas cinzas de casca de arroz, é importante observar que não é necessário que sejam alcançadas conversões altas, mas sim, obter valores experimentais em condições distintas e que permitam a estimativa dos parâmetros cinéticos.



**Figura 1.3 – Rampa de aquecimento do banho de glicerol (linha cheia) usada em todos os experimentos e temperatura do reator (pontos).**



**Figura 1.4 – Dados experimentais de concentração de silício obtidos nos experimentos de dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz.**



**Figura 1.5 – Dados experimentais de conversão obtidos nos experimentos de dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz.**

## 1.6 – Modelagem matemática da cinética de dissolução de sílica de cinzas de casca de arroz

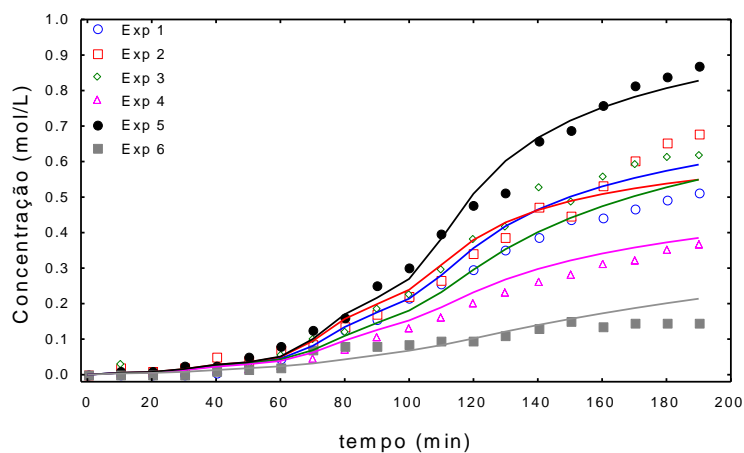
Para a modelagem matemática foram propostos diversos modelos cinéticos. Dentre os modelos propostos, um dos mais promissores é o modelo descrito pelas Equações (1.6), (1.7) e (1.8). Observe que neste modelo a concentração de hidróxido de sódio ( $C_{OH}$ ) é mantida constante e igual ao valor inicial, já que este atua como catalisador e não é consumido ao longo da reação.

$$\frac{dC_{Si}(t)}{dt} = k \cdot (C_{OH}^0)^m \cdot \left(1 - \frac{C_{Si}(t)}{C_{Si,cinza}^0}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{C_{Si}(t)}{K_{eq}}\right) \quad (1.6)$$

$$k = \exp\left[A - E_{ref} \left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (1.7)$$

$$K_{eq} = \exp\left[B - (-\Delta H_{ref}) \left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (1.8)$$

Onde as Equações (1.7) e (1.8) correspondem às Equações de Arrhenius e de Van't Hoff escritas na forma reparametrizada para diminuir a correlação paramétrica (SCHWAAB E PINTO, 2007). Para a estimação dos parâmetros cinéticos foi utilizado o método do Enxame de partículas associado a um método de Gauss-Newton (SCHWAAB *et al.*, 2008). Na Figura 1.6 são apresentados os ajustes obtidos pelo modelo em cada condição experimental.



**Figura 1.6 – Ajuste do modelo aos dados experimentais de concentração de silício ao longo do tempo de cada experimento.**

A qualidade dos ajustes apresentados na Figura 1.6 pode ser considerada adequada, tendo em vista a dificuldade em se encontrar um modelo que represente a dinâmica de 6 experimentos diferentes.

### **1.7 – Conclusões**

Foram realizados experimentos de dissolução da sílica presente em cinzas de casca de arroz, de forma a se obter a conversão de dissolução longo do tempo em um experimento não isotérmico. Foi padronizado um método da literatura para a determinação da concentração de silício em solução aquosa. Com os dados experimentais, foi ajustado um modelo cinético, cuja qualidade pode ser considerada boa. Um artigo para publicação internacional está sendo finalizado e será submetido para publicação no periódico científico *Bioresource Technology*.

