

## CATALISADOR Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA ATIVIDADE CATALÍTICA PARA COMBUSTÃO DO CH<sub>4</sub>

**Rogério Marcos Dallago**

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões,  
Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim - RS

**Ione Maluf Baibich**

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS

**Carlos Gigola**

Planta Piloto de Ingeniería Química, CC 717, 8000 Bahia Blanca, Argentina

Recebido em 4/5/04; aceito em 28/3/05; publicado na web em 24/8/05

Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST: PARTICLE SIZE EFFECT IN THE CATALYTIC ATIVITY FOR CH<sub>4</sub> COMBUSTION Methane, the main constituent of natural gas (> 85%), is employed in large scale as an energy source (thermoelectric power plants, automobiles, etc). However, significant quantities of this gas contribute to the greenhouse effect. The catalytic combustion of methane can minimize these emissions. Palladium is one of the metals that shows the highest activity, depending on the different active forms of the metal. In this article, we focus on the influence of particle size and pretreatment on the catalytic performance of palladium in the methane combustion reaction.

Keywords: palladium catalyst; methane combustion; particle size.

### INTRODUÇÃO

Entre os combustíveis fósseis empregados em larga escala, o metano, principal constituinte do gás natural (> 85%), é o que apresenta o menor índice de produção de poluentes atmosféricos (CO<sub>2</sub>, NOx, CH<sub>4</sub> residual, etc) durante sua combustão. Propriedade esta vinculada a sua elevada relação H/C, maior entre os hidrocarbonetos, a qual lhe proporciona uma produção mínima de CO<sub>2</sub>, e aos baixos níveis de compostos sulfurosos e nitrogenados, contidos como impurezas. No entanto, devido ao seu elevado potencial de aquecimento global (24,5 vezes maior que o CO<sub>2</sub>), o metano é, depois do dióxido de carbono, o poluente atmosférico que mais contribui para o efeito estufa<sup>1-3</sup>.

A utilização do Gás Natural (GN) no Brasil começou modestamente na década de 40, com as descobertas de óleo e gás na Bahia. A descoberta e exploração da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro na década de 80, impulsionaram o uso do GN, elevando em 2,7% sua participação na matriz energética nacional. O Governo Federal tem como meta elevar a participação do GN dos atuais 3 para 12% até 2010<sup>4</sup>. As principais aplicações são em plantas de geração de energia (centrais termoelétricas, caldeiras, etc...) e no transporte urbano; processos que proporcionam, como consequência de uma combustão incompleta, uma emissão de outros poluentes, como CO e CH<sub>4</sub>, além de CO<sub>2</sub> e NOx. Uma minimização significativa nas emissões destes poluentes poderia ser obtida mediante o emprego da combustão catalítica do CH<sub>4</sub>, processo no qual todo o metano é consumido e apenas água e dióxido de carbono são gerados como produtos da reação<sup>5</sup>.

O emprego de turbinas a gás via combustão catalítica do metano já se encontra em fase de testes, com resultados animadores, principalmente em nível ambiental<sup>6,7</sup>. Além disso, os conversores catalíticos pós-ignição, utilizados principalmente em correntes de

exaustão de origem automotiva, já fazem parte do nosso cotidiano.

No tocante a combustão catalítica do metano, o paládio é um dos metais que demonstraram os melhores resultados de atividade. Sua elevada aplicação, tanto em escala industrial quanto em escala laboratorial, deve-se principalmente às baixas temperaturas de combustão utilizadas; à baixa volatilidade das espécies de Pd, que podem estar presentes em condições de reação (metálica, óxidos, hidróxidos, etc...) e à sua elevada disponibilidade ambiental, com relativo baixo custo em relação a outros metais de similar atividade, como por ex. a Pt.

Diferentes formas ativas de paládio têm sido propostas para a combustão de CH<sub>4</sub>, tais como partículas de óxido de paládio altamente dispersas, cristais de Pd encobertos por uma camada de óxido, oxigênio quimissorvido em Pd e reconstrução do óxido de Pd em condições de reação<sup>8-13</sup>, considerando sempre a transformação reversível PdO $\leftrightarrow$ Pd<sup>0</sup> como a etapa fundamental na performance do paládio na combustão catalítica de metano.

Os catalisadores preparados neste trabalho, após serem exaustivamente caracterizados, foram avaliados cataliticamente para a reação de combustão de CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>, em condições estequiométricas, empregando diferentes pré-tratamentos e temperaturas reacionais. Os objetivos principais foram estudar a influência do tamanho médio das partículas de paládio e dos pré-tratamentos.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Preparação

Os catalisadores monometálicos de paládio (Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram preparados por impregnação em solução, a partir de uma solução de acetilacetato de paládio em tolueno. O suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rhône Poulenc, 96 m<sup>2</sup>/g) e a solução (1% Pd em relação ao suporte) foram deixados em contato à temperatura ambiente e sob agitação mecânica por um período de 24 h. Após este período, o líquido foi removido por filtração e o sólido seco em fluxo de N<sub>2</sub>. Posterior-

\*e-mail: dallago@uri.com.br

mente, o sólido foi calcinado em ar sintético a 350 °C por 2 h, e reduzido em fluxo de H<sub>2</sub> na mesma temperatura. O catalisador resultante deste processo foi denominado Pd.

Parte do sólido foi submetida a um processo de sinterização (redução em fluxo de H<sub>2</sub> a 500 °C por 10 h). O catalisador resultante deste processo foi denominado Pd<sub>Sint</sub>.

## Caracterização

### Análise química

O teor metálico foi obtido por espectroscopia de absorção atômica. A abertura das amostras (triplicata) foi conduzida por digestão ácida (HNO<sub>3</sub> concentrado) em sistema aberto. As amostras foram digeridas em erlenmeyers aquecidos eletricamente, com 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado por 2 h. Ao resíduo úmido adicionaram-se 10 mL de água. A solução aquecida foi filtrada em papel quantitativo (previamente descontaminado) e transferida para um balão volumétrico de 25 mL.

### Quimissorção de hidrogênio

As medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> foram conduzidas, à temperatura ambiente, em um equipamento volumétrico, empregando pulsos com diferentes pressões de H<sub>2</sub> (60 – 270 torr). As amostras foram previamente tratadas em fluxo de H<sub>2</sub> a 300 °C por 1 h, e sob vácuo na mesma temperatura durante 18 h, seguido de resfriamento, em vácuo, a 25 °C. Mediram-se duas isotermas e adsorção, seguindo o método descrito por Benson e Boudart<sup>14</sup>. A segunda isoterma foi obtida após 30 min sob vácuo a 25 °C. A fração de paládio exposta (dispersão - Pd<sub>s</sub>/Pd<sub>t</sub>) foi calculada a partir da diferença entre as duas isotermas extrapoladas à pressão nula, assumindo uma razão H<sub>2,inv</sub>/Metal de 1:1.

### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O diâmetro médio das partículas de Pd e a distribuição de tamanho das mesmas foram determinados empregando-se um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX, com resolução de 3 nm, operando a uma voltagem de aceleração de 100 kV e com amplificação útil do sinal de aproximadamente 73000x (CRIBABB). O diâmetro médio foi calculado em relação área-volume (Equação 1) permitindo, desta forma, sua comparação com os resultados obtidos por quimissorção de H<sub>2</sub>.

$$dp = \frac{\sum_i (n_i d_i^3)}{\sum_i (n_i d_i^2)} \quad (1)$$

### Espectroscopia no infravermelho de CO adsorvido

Os ensaios foram conduzidos em espectrofotômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet 20 DXB), com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, equipado com uma câmara de aço inoxidável com janelas de CaF<sub>2</sub>, que permite a realização de tratamentos *in situ*. Os catalisadores (25 mg), depois de moídos e prensados (5 tons/cm<sup>2</sup>) em pastilhas de 10 mm de diâmetro, foram individualmente acoplados a um suporte especial e introduzidos na câmara do espectrômetro, onde foram submetidas a distintos tratamentos: redução em fluxo de H<sub>2</sub> a 300 °C por 30 min, resfriamento em fluxo de He até a temperatura ambiente e vácuo por 30 min. Previamente à introdução de CO registrou-se um espectro de absorção no infravermelho da superfície reduzida, para ser empregado como referência. As amostras foram postas em contato com CO, à temperatura ambiente e pressão de 0,7 torr, que garante o recobrimento total da superfície metálica<sup>15</sup>. Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados depois de 5 min de contato e vácuo por 2 min. As bandas correspondentes ao CO adsorvido foram obtidas subtraindo-se o espectro de

referência dos espectros das amostras obtidos após 2 min de vácuo.

### Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os ensaios de RTP foram conduzidos em reator de vidro pirex (1/4") localizado no interior de um forno vertical operável até 550 °C, conectado a um programador eletrônico de temperatura [-50 a 550 °C (β = 1 a 20 °C/min)]. A saída do reator encontrava-se conectada em série a um detector de condutividade térmica, que mede o conteúdo de hidrogênio na corrente redutora antes e depois da reação. A diferença na concentração de H<sub>2</sub> é registrada em função da temperatura, obtendo-se um perfil de redução. Como gás redutor foi empregada uma mistura composta por 5% H<sub>2</sub> em Ar, purificada através de um filtro de MnO para eliminação de traços de O<sub>2</sub>.

Previamente às reduções, as amostras (75 mg) foram oxidadas em ar sintético a 350 °C por 1 h.

### Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em fluxo, em reator tubular (d.i. 0,6 mm) de vidro pirex, acondicionado no interior de forno elétrico com controle eletrônico da temperatura. A reação de combustão de CH<sub>4</sub> foi estudada entre 200 e 450 °C, à pressão atmosférica, empregando-se uma mistura composta por 1% CH<sub>4</sub> e 2% de O<sub>2</sub> em argônio (condições estequiométricas - CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 0,5). A influência do pré-tratamento sobre as propriedades catalíticas foi analisada a 335 °C. Previamente aos ensaios, os catalisadores foram tratados em atmosfera de ar sintético ou de H<sub>2</sub>, na mesma temperatura reacional (335 °C), por um período de 30 min. Após uma purga em He, os catalisadores foram submetidos à reação até obter um nível de conversão considerado estacionário. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa com detecção condutimétrica (110 °C/80 mA). Uma coluna tipo peneira molecular 5 Å (80/100 mesh), operando isotermicamente a 60 °C, foi usada para separação. A atividade catalítica foi calculada em função da diminuição da área do sinal de CH<sub>4</sub>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização

A Tabela 1 apresenta os valores referentes ao teor metálico, dispersão (fração de paládio exposto) e diâmetros médios de partículas de Pd (dp), determinados a partir dos resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> e por MET.

O catalisador de partida Pd apresenta uma dispersão de 0,66, ou seja, 66% do total dos átomos de paládio encontram-se expostos na superfície de suas partículas (dp = 1,7 nm).

O catalisador Pd<sub>Sint</sub> apresenta uma significativa redução da dispersão (≅ 40%) em relação ao catalisador Pd, a partir do qual foi preparado mediante um tratamento em H<sub>2</sub> a 550 °C por um período de 10 h (sinterização). As elevadas temperaturas, associadas à atmosfera redutora, favorecem a migração das partículas de paládio na superfície do catalisador, as quais tendem a se aglomerar, reduzindo a superfície metálica disponível. A sinterização é um processo físico vinculado a distintas propriedades do catalisador, tais como o tamanho dos cristais de paládio, a temperatura de redução e, principalmente, as irregularidades da superfície do suporte, uma vez que estas afetam diretamente as interações entre este e o metal. Em alguns casos é a localização da partícula, e não o seu tamanho, o que afeta a mobilidade da mesma. Levando em conta que a dispersão varia inversamente ao tamanho das partículas, a diminuição no valor de dispersão observada para o catalisador Pd<sub>Sint</sub> (0,40) tra-

**Tabela 1.** Teor metálico e valores de dispersão e diâmetro médio (dp) das partículas de Pd

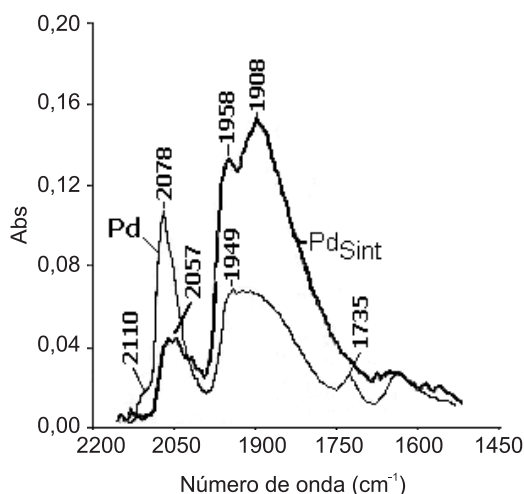
Catalisador	% Pd	Dispersão $Pd_s/Pd_T$	Diâmetro médio de partícula (nm)	
			Quimissorção $H_2^a$	MET
Pd	0,87	0,66	1,7	6,9
$Pd_{Sint}$	0,87	0,40	2,8	11,6

<sup>a</sup> Considerando partículas semiesféricas:  $dp = 1,12 / (Pd_s/Pd_T)$

duz-se como um aumento no tamanho médio das partículas de paládio ( $dp = 2,8$  nm).

Esta mesma diferença de tamanho médio de partícula ( $\approx 40\%$ ) também foi observada para os valores obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. A diferença entre os tamanhos médios de partícula, obtidos por MET, e os calculados a partir dos valores de quimissorção de  $H_2$  também foi observada, em mesma magnitude ( $\approx 75\%$ ), por Pisanu<sup>16</sup> e Volpe<sup>17</sup>. Estes autores atribuíram esta diferença à presença de pequenas partículas de paládio, cujo tamanho encontra-se abaixo do limite de resolução do microscópio ( $< 3$  nm), não detectáveis por MET, porém ativas nas medidas de quimissorção.

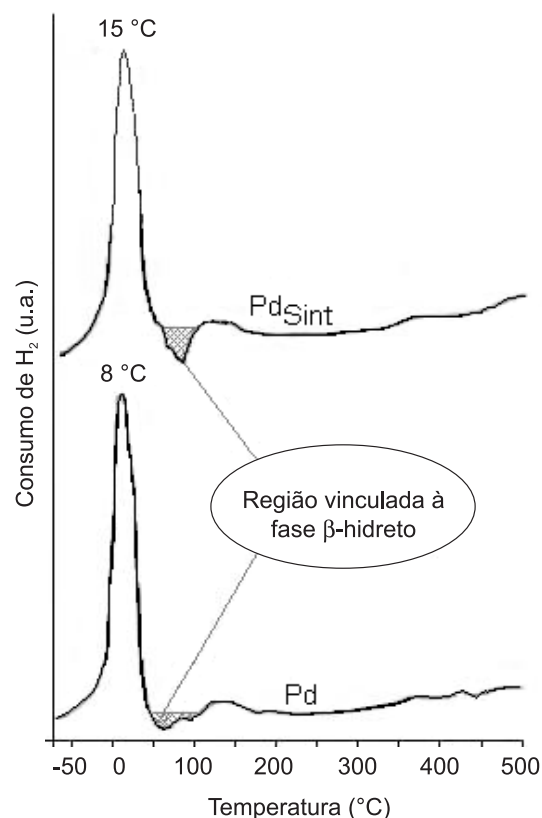
A Figura 1 representa o espectro de absorção no infravermelho de CO adsorvido. A exibição de mais de uma banda de adsorção a distintas frequências de vibração indica que o catalisador se apresenta distribuído heterogeneamente<sup>18</sup>. As duas bandas observadas na Figura 1 são características do CO adsorvido sobre Pd: uma banda estreita a  $2078\text{ cm}^{-1}$ , vinculada ao CO linearmente adsorvido sobre 1 átomo de Pd, e uma ampla banda a frequências menores, entre  $1996$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao CO multiplamente coordenado, vinculado a dois ou mais átomos de Pd<sup>19-23</sup>. As bandas observadas abaixo de  $1750\text{ cm}^{-1}$  foram vinculadas a espécies tipo carbonato ( $CO_2$ ), adsorvidas sobre o suporte ( $Al_2O_3$ )<sup>24</sup>.



**Figura 1.** Espectros no infravermelho de CO adsorvido referente aos catalisadores  $Pd_{Sint}$  e Pd, obtidos logo após 5 min de contato e 2 min de vácuo

O catalisador  $Pd_{Sint}$  apresenta, em relação ao seu precursor (Pd), significativas variações nas intensidades de ambas bandas, a  $2078$  e entre  $1996-1750\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1). Considerando que maiores partículas favorecem a adsorção do CO em ponte, em relação à do CO linear, ambas variações — diminuição da banda referente ao CO linearmente adsorvido e aumento da banda referente ao multiplamente coordenado (Tabela 2) — estão coerentes com o aumento do tamanho das partículas de paládio observados por MET e quimissorção de  $H_2$  (Tabela 1) para o catalisador  $Pd_{Sint}$ .

Os perfis de redução à temperatura programada obtidos para os catalisadores Pd e  $Pd_{Sint}$  (Figura 2) são característicos de paládio: um pico de consumo de  $H_2$  entre  $-25$  e  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondente a redução do óxido de paládio e formação da fase  $\beta$ -hidreto (reações que ocorrem em conjunto nesta faixa de temperatura), seguido por sinais de desorção de  $H_2$ , entre  $50$  e  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , vinculados à decomposição da fase  $\beta$ -hidreto<sup>25</sup>.



**Figura 2.** Perfil de RTP, região de consumo de  $H_2$  e de desorção da fase  $\beta$ -hidreto

O catalisador  $Pd_{Sint}$  apresenta, para sinal de consumo de  $H_2$ , em relação ao seu precursor (Pd), uma tendência de deslocamento a temperaturas maiores de seu máximo de redução ( $8 \rightarrow 15\text{ }^\circ\text{C}$ ) e um alargamento do sinal, característicos de alterações na morfologia das partículas de paládio, mais precisamente no seu tamanho<sup>26</sup>. O aumento no tamanho de partícula para o catalisador  $Pd_{Sint}$ , em relação ao Pd, evidenciado pelas outras técnicas (quimissorção de  $H_2$ , microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia no infravermelho de CO adsorvido), é melhor visualizado na região do perfil de redução atribuída à desorção da fase  $\beta$ -hidreto (região pintada na Figura 2). Sendo que a quantidade de  $H_2$  quimissorvido para formação da fase  $\beta$ -hidreto, onde o  $H_2$  está ocupando posições intersticiais da rede estrutural da partícula de Pd, é proporcional ao tamanho das partículas de Pd<sup>27</sup>, a maior depressão, ou seja, o maior

**Tabela 2.** Dados obtidos por espectroscopia no infravermelho de CO adsorvido: relação entre CO<sub>L</sub> e CO<sub>p</sub> e dispersão

Catalisador	% Pd	Pd <sub>s</sub> /Pd <sub>T</sub> <sup>a</sup>	Pd <sub>s</sub> /Pd <sub>T</sub> <sup>b</sup>	CO <sub>L</sub>		CO <sub>p</sub>	
				cm <sup>-1</sup>	%	cm <sup>-1</sup>	%
Pd	0,87	0,66	0,68	4,24	0,33	8,63	0,67
Pd <sub>Sint</sub>	0,87	0,40	0,43	3,16	0,1	26,16	0,90

a = valores obtidos por quimissorção de H<sub>2</sub>; b = valores obtidos por espectroscopia no infravermelho de CO adsorvido, assumindo-se um coeficiente de extinção global de  $8 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/mol CO<sup>15</sup> e uma estequiometria de adsorção: CO<sub>L</sub>/Pd = 1 e CO<sub>p</sub>/Pd = 0,5.

sinal de desorção de H<sub>2</sub> observado para o catalisador Pd<sub>Sint</sub> está vinculado a um aumento do tamanho médio de suas partículas de paládio.

### Ensaio catalítico

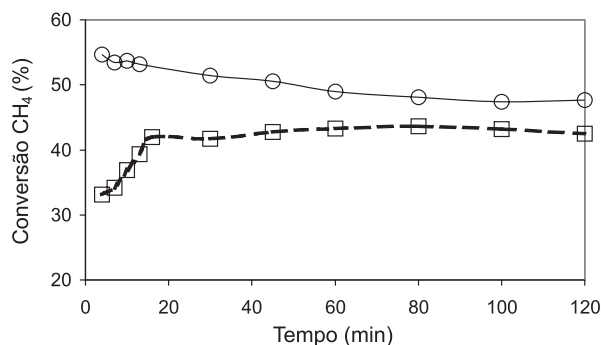
#### Influência do pré-tratamento

A Figura 3 apresenta a evolução dos valores de combustão de CH<sub>4</sub> em função do tempo reacional para o catalisador Pd<sub>Sint</sub> após ser submetido a diferentes pré-tratamentos, realizados *in situ*.

Após tratamento em atmosfera redutora de H<sub>2</sub>, a conversão de CH<sub>4</sub>, inicialmente baixa, aumenta com o tempo até alcançar um estado de conversão estacionária ( $\approx 40\%$ ), em aproximadamente 50 min. O comportamento da amostra oxidada em ar sintético foi diferente. Neste caso, o catalisador apresenta uma atividade inicial levemente superior à obtida para o estado estacionário.

De acordo com Solymosi e colaboradores<sup>28</sup>, o mecanismo reacional pode ocorrer em concordância com a teoria de Cabrera-Mott<sup>29</sup>, onde a etapa crítica do mecanismo é a adsorção dissociativa do metano em sítios com disponibilidade eletrônica, ou seja, em átomos de Pd reduzido. Os fragmentos {H e CH<sub>x</sub> (x = 1–3)} produzidos neste processo atuam como redutores de outros sítios PdO superficiais próximos.

No entanto, os resultados obtidos para as amostras reduzidas sugerem que a combustão do CH<sub>4</sub> ocorre via mecanismo Redox<sup>30</sup>, onde o O<sub>2</sub> atua como agente oxidante do paládio superficial, produzindo uma superfície ativa de sítios PdO que é, posteriormente, reduzida pelo CH<sub>4</sub>.



**Figura 3.** Conversão de CH<sub>4</sub> a 335 °C, após distintos pré-tratamentos: (□) redução em H<sub>2</sub> a 335 °C e (○) oxidação em ar sintético a 335 °C

Para a amostra previamente reduzida constatou-se para a etapa inicial do ensaio (anterior à fase estacionária), através do balanço de massa, um consumo de O<sub>2</sub> superior a estequiométrica em relação à quantidade de metano oxidada. Este excesso de oxigênio consumido sugere a reoxidação dos átomos de paládio, reconstruindo sua superfície ativa (PdO). Nesta etapa do ensaio observa-se um significativo aumento da atividade com o tempo (Figura 3). A reconstrução das partículas de Pd em condições reacionais tem sido proposta por Garbowski e colaboradores<sup>26</sup> para explicar o aumento da atividade para combustão de metano sobre o paládio oxidado.

#### Efeito da temperatura de reação

A atividade dos catalisadores para a reação de combustão CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> (1:2) foi avaliada entre 250 e 420 °C, região com conversão compreendida entre 5 e 100% (Figura 4). Previamente à reação, os catalisadores foram submetidos *in situ* a tratamento em atmosfera reacional a 470 °C por um período de 1 h.

Observa-se uma significativa diferença de atividade entre os dois catalisadores ensaiados. O catalisador Pd<sub>Sint</sub> apresentou melhores resultados de atividade em todos os intervalos de temperatura avaliados. Uma visualização mais precisa desta diferença pode ser obtida em termos de velocidade de reação.

As velocidades de reação de combustão do CH<sub>4</sub> a 300 °C, para os diferentes catalisadores estudados, encontram-se representadas na Tabela 3.

A Tabela 3 apresenta dois valores distintos para a velocidade de reação: um que considera apenas os átomos de paládio superficiais (TOF), obtidos por quimissorção de H<sub>2</sub> e outro, que considera os átomos de Pd total (RATE) como ativos para a reação de combustão do CH<sub>4</sub>. Em ambos os casos observa-se um aumento significativo de atividade para o catalisador Pd<sub>Sint</sub>, em relação ao seu precursor Pd.

Destes, os valores de TOF não serão considerados, uma vez que a fração de paládio exposta (dispersão) é obtida com o catalisador no estado reduzido (Pd<sup>0</sup>), condição oposta ao estado oxidado (PdO) e em constante reconstrução das partículas de paládio, observados em condições reacionais.

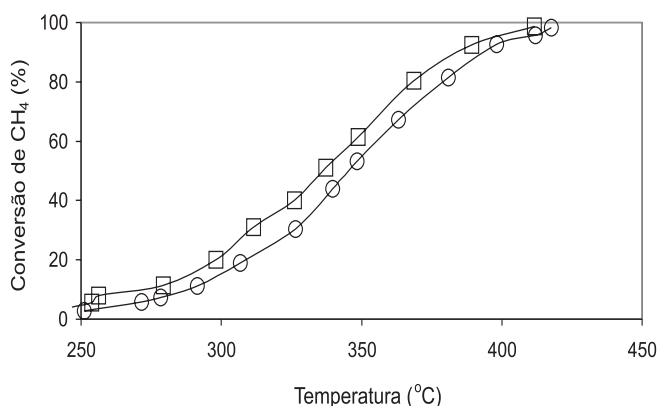
Esta mesma situação, usar uma propriedade obtida com o catalisador reduzido, sabendo-se que em condições reacionais o Pd se encontra na forma oxidada, foi considerada por Urbano e colaboradores<sup>31</sup> ao concluírem que não há conexão entre velocidade de reação e a dispersão de um catalisador.

Considerando-se a velocidade global (RATE), a diferença observada entre os dois catalisadores (Pd<sub>Sint</sub> > Pd), que apresentam

**Tabela 3.** Velocidades de reação global (RATE) e específica (TOF), obtidas a 300 °C

Catalisador	%Pd	Dispersão (Pd <sub>s</sub> /Pd <sub>T</sub> )	dp(nm)		300 °C	
			Q. H <sub>2</sub>	MET	RATE <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup>
Pd	0,87	0,66	1,7	6,9	8,6	13,0
Pd <sub>Sint</sub>	0,87	0,40	2,8	11,6	12,0	30,1

a = mols CH<sub>4</sub>/h mol Pd<sub>Total</sub>; b = mols CH<sub>4</sub>/h mol Pd<sub>Sup</sub>.



**Figura 4.** Conversão de  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  - relação 1:2) em função da temperatura reacional para os catalisadores Pd (○) e Pd<sub>sint</sub> (□). Previamente aos ensaios, ambos os catalisadores foram submetidos a tratamento em atmosfera reacional a 470 °C, por período de 1 h

distintos tamanhos de partículas de paládio ( $\text{Pd}_{\text{Sint}} / \text{Pd} \approx 2$ ), está condizente com a literatura. Müller e colaboradores<sup>11</sup>, estudando a reação de combustão catalítica de  $\text{CH}_4$  com Pd, observaram que ao dobrar o tamanho de suas partículas, o catalisador apresentava um aumento significativo em sua velocidade de reação (3 a 7 vezes maior, conforme a temperatura de reação empregada). O aumento do tamanho das partículas, devido à sobreposição das camadas de átomos de paládio, proporciona uma minimização na influência do suporte sobre os átomos de Pd mais externos, alterando a força da ligação Pd-O. Esta mudança na intensidade da ligação Pd-O favorece a transformação reversível  $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}^0$ , considerada a etapa fundamental na performance do paládio na combustão catalítica de metano<sup>8-13</sup>.

## CONCLUSÕES

Os resultados de combustão de metano apresentados são consistentes com um modelo no qual os átomos superficiais e internos das amostras reduzidas se transformam em ativos para a combustão de  $\text{CH}_4$  em condições de reação, sugerindo que todo o paládio presente no catalisador participa da reação.

As maiores conversões observadas para o catalisador Pd<sub>sint</sub>, em relação ao seu precursor (Pd), demonstram que o tamanho das partículas de paládio influencia de maneira significativa na performance catalítica do paládio para a reação de combustão do metano.

Os resultados obtidos empregando diferentes pré-tratamentos, principalmente para amostras reduzidas, sugerem que a combustão do  $\text{CH}_4$  ocorre via o mecanismo Redox, onde o  $\text{O}_2$  atua como

agente oxidante do paládio superficial, produzindo uma superfície ativa de sítios Pd-O, que é posteriormente reduzida pelo  $\text{CH}_4$ .

## AGRADECIMENTOS:

À FAPERGS, CAPES, COPELUS, CONICET (Ar) e PLAPIQUI (Ar).

## REFERÊNCIAS

- Lunsford, J. H. Em *Environmental Catalysis*; Janssen, F. J. J. G.; van Santen, R. A., eds.; *Catalytic Science Series* - Netherlands Institute for Catalysis Research, 1999, vol. 1, cap. 5.
- Lercher, J. A.; Bitter, J. H.; Steghuis, A. G.; van Ommen, J. G.; Seshan, K. Em ref. 1, cap. 6.
- Oh, S. H.; Mitchell, P. J.; Siewert, R. M. Em *Catalytic Control of Air Pollution Mobile and Stationary Sources*; Silver, R. G.; Sawyer, J. E.; Summers, J. C., eds.; ACS Symp. Series 495, Am. Chem. Soc., 1992, cap. 2.
- <http://www.gasenergia.com.br/portal/gasnatural>, acessada em Agosto 2002.
- Trimm, D. L.; *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 249.
- Forzatti, P.; Groppi, G.; *Catal. Today* **1999**, *54*, 165.
- Flin, D.; *Modern Power Systems* **1999**, *April*, 27.
- Carstens, J. N.; Su, S. C.; Bell, A. T.; *J. Catal.* **1998**, *176*, 136.
- Briot, P.; Aroux, A.; Primet M.; *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 141.
- Groppi, G.; Cristiani, C.; Lietti, L.; Forzatti, P.; *Stud. Surf. Sc. Catal.* **2000**, *130*, 3801.
- Müller, C. A.; Maciejewski, M.; Koeppl R. A.; Baikar A.; *Catal. Today* **1999**, *47*, 245.
- Farrauto, R. J.; Hobson, M. C.; Kennelly, T.; Waterman, E.; *Appl. Catal.* **1992**, *227*, 81.
- Farrauto, R. J.; Lampert, J.; Hobson, M.C.; Waterman, E.; *Appl. Catal., B* **1995**, *6*, 263.
- Benson, J.; Boudart, M.; *J. Catal.* **1965**, *4*, 704.
- Sica, A.; Bodnariuk, P.; *VI Jornadas Argentinas de Catálisis*, Córdoba, Argentina, 1987.
- Pisanu, A.; *Tesis Doctoral en Ingeniería Química*, Universidad Nacional del Sur, Argentina, 1997.
- Volpe, M.; *Tesis Doctoral en Ingeniería Química*, Universidad Nacional del Sur, Argentina, 1991.
- Hsiao, E. C.; Falconer, J. L.; *J. Catal.* **1991**, *132*, 145.
- Gaspar, A. B.; Dieguez, L. C.; *Anais Assoc. Bras. Quím.* **1997**, *46*, 54.
- Bonzon-Verduraz, F.; Tessier, D.; Rakai, A.; *J. Catal.* **1991**, *127*, 457.
- Hoffmann, F.; *Surf. Sci. Reports* **1983**, *3*, 107.
- Hoffmann, F.; Ortega, A.; Bradshaw, A.; *Surf. Sci.* **1982**, *119*, 79.
- Pitchon, V.; Primet, M.; Praliand, H.; *Appl. Catal.* **1990**, *62*, 317.
- Morterra, C.; Magnacca, G.; *Catal. Today* **1996**, *27*, 497.
- Hurst, N. W.; Gentry, S. J.; Jones, A.; McNicol, B. D.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982**, *24*, 233.
- Garbowsky, E.; Feumi-Jantou, C.; Mouaddib, N.; Primet, M.; *Appl. Catal., A* **1994**, *109*, 277.
- Benson, J.; Hwang, H.; Boudart, M.; *J. Catal.* **1973**, *39*, 146.
- Solymsi, F.; Erdöhelyi, A.; Cserényi, F.; *J. Catal.* **1994**, *147*, 272.
- Fromhold, A. T.; *Theory of Metal Oxidation- Fundamentals*, North-Holland, Amsterdam, 1976, vol. 1, p. 7.
- Mars, P.; van Krevelen, D. W.; *Chem. Eng. Sci. Suppl.* **1954**, *3*, 41.
- Urbano, F.; Burch, R.; *Appl. Catal., A* **1995**, *124*, 121.