

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

**CATALISADORES DE Pt SUPORTADOS, OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL:
EFEITO DO CÉRIO NA ATIVIDADE E ESTABILIDADE NAS REAÇÕES DE
REFORMA DO METANO**

Adriana Paula Ferreira

SÃO CARLOS-SP

2009

**CATALISADORES DE Pt SUPORTADOS, OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL:
EFEITO DO CÉRIO NA ATIVIDADE E ESTABILIDADE NAS REAÇÕES DE
REFORMA DO METANO**

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

**CATALISADORES DE Pt SUPORTADOS, OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL:
EFEITO DO CÉRIO NA ATIVIDADE E ESTABILIDADE NAS REAÇÕES DE
REFORMA DO METANO**

Adriana Paula Ferreira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pela área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

SÃO CARLOS-SP

2009

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

F383cp

Ferreira, Adriana Paula.

Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método sol-gel : efeito do cério na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano / Adriana Paula Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
287 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Catálise. 2. Catalisadores de platina. 3. Óxido de cério. 4. Sol-gel - método. 5. Reforma - metano. 6. Óxidos mistos. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ADRIANA PAULA FERREIRA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 11 DE DEZEMBRO DE 2009.

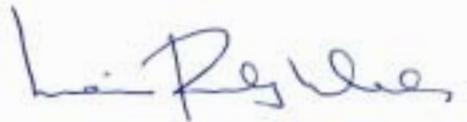
BANCA EXAMINADORA:



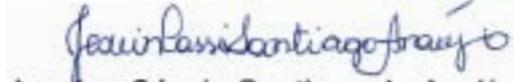
José Maria Corrêa Bueno
orientador, UFSCar



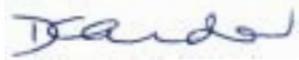
Daniela Zanchet
LNLS



Marian Rosaly Davolos
UNESP



Jesuina Cássia Santiago de Araújo
UFCE



Dilson Cardoso
UFSCar

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Edson e Eva, pelo amor incondicional, apoio, compreensão e fortaleza; aos meus queridos irmãos Daniel, Cris e Lu pelo amor e pela maior amizade deste mundo e ao meu dedicado noivo Daniel, por todo amor, compreensão e cuidados.

“Sem vocês nada disso teria sido possível e nem mesmo valido a pena!”

AGRADECIMENTOS

- A Deus, simplesmente por tudo.
- Ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno pela paciente orientação, paternal compreensão e valiosos ensinamentos da vida acadêmica e profissional.
- À Dr^a. Daniela Zanchet pelos ensinamentos e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Harold Kung e Prof^a. Dr^a. Mayfair Kung pela receptividade e orientação durante o desenvolvimento do projeto de Doutorado Sanduíche no Exterior no Centro de Catálise da Northwestern University (EUA).
- Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt e ao Dr. Roberto Rinaldi pela colaboração neste trabalho.
- À Prof Dr^a Clélia Mara de Paula Marques do Departamento de Química da UFSCar pela amizade e uso do laboratório de preparação.
- Ao Prof. Dr. Victor Teixeira da Silva pelas análises químicas realizadas na COPPE/UFRJ e Prof. Dr. Pedro Arroyo pelas análises químicas realizadas na UFM.
- À mestranda Renata Bessa Duarte por toda ajuda durante o desenvolvimento do seu trabalho de Iniciação Científica.
- A todos os amigos do grupo de pesquisa, em especial à Cássia, Natália, Janete, Renata Uema, Paulo, Wellington e Benê pela troca de experiências, pronta disponibilidade em ajudar e cooperação nos experimentos de noites intermináveis.
- Às minhas amigas Karina, Lílian, Patrícia, Miriam, Joseane, pela agradável companhia e indispensáveis socorros imediatos, ao gentil amigo Fabrício e todos os colegas do LabCat.
- Aos familiares e amigos distantes pela torcida, lembranças e orações.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo apoio técnico das análises de microscopia e espectroscopia de absorção de raios X.
- Ao Laboratório de Catálise (LabCat) e aos técnicos Oscar, Rômulo e Francisco do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar pelo apoio.
- À Direção e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.
- Ao CNPq e PETROBRÁS pelo apoio financeiro.

[Salmo de Davi]

“O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.

Em verdes prados Ele me faz repousar.

Conduz-me junto às águas refrescantes, restaura as forças de minha alma.

Pelos caminhos retos Ele me leva, por amor do Seu nome.

Ainda que eu atrevesse o vale escuro, nada temerei, pois estais comigo.

Vosso bordão e Vosso báculo são o meu amparo.

Preparais para mim a mesa à vista de meus inimigos.

Derramais o perfume sobre minha cabeça, e transborda minha taça.

A Vossa bondade e misericórdia não de seguir-me por todos os dias da minha vida.

E habitarei a casa do SENHOR por longos dias.”

Sl 22-23 (1-6)

*“Não devemos ter medo dos
confrontos.*

*“Até os planetas se chocam e do caos
nascem as estrelas.”*

Charles Chaplin

Resumo

O efeito do Ce como um promotor estrutural e eletrônico na atividade e estabilidade de catalisadores de Pt suportada em Al_2O_3 para as reações de reforma do CH_4 foi investigado com o objetivo de elucidar a interação metal-suporte. Os catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método convencional de impregnação úmida em suportes comerciais e em óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método sol-gel, os quais foram estudados buscando enfatizar as propriedades conferidas pelo CeO_2 à alumina num sistema mais homogêneo e estável. A interface metal-suporte também foi explorada através da preparação dos catalisadores de Pt em fase única pelo método sol-gel. As amostras foram caracterizadas por análises químicas, fisissorção de N_2 , termogravimetria, difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), desidrogenação do cicloexano, redução à temperatura programada (RTP- H_2), espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X *in situ* (XAFS).

Os catalisadores $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ exibem maiores atividades e estabilidades que $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, as quais são ainda melhores quando Pt é suportada no óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtido pelo método sol-gel. A propriedades físico-químicas e a estabilidade dos óxidos mistos dependem do teor de Ce, temperatura e atmosfera de tratamento térmico. Dados de MET mostram que a desativação de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ deve-se à forte aglomeração da Pt. A presença de Ce estabiliza o suporte e ancora melhor a Pt. Análises de XAFS *in situ* revelam que Pt é reduzida pelo aquecimento sob condições de oxidação parcial do metano (OPM), quando se dá a ignição dos catalisadores. A presença de Ce diminui esta temperatura e promove a reoxidação da Pt após resfriamento sob condições de OPM, indicando a transferência eletrônica entre Pt e Ce, também comprovada pelas mudanças de estados de oxidação de Pt e Ce durante a OPM e ciclos de oxi-redução. Resultados de EXAFS *in situ* apontam a interação Pt-O-suporte e revelam mudanças morfológicas nos *clusters* de Pt com o aumento de temperatura. A oxidação do carbono depositado na superfície metálica via interface metal-suporte (evidenciada pelo método de preparação) confere maior atividade aos catalisadores $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e mostra que as reações de reforma do CH_4 são governadas por duas etapas limitantes fortemente dependentes da temperatura: a dissociação do CH_4 e a remoção de carbono. Dados de espectrometria de massas durante a OPM mostram que a reação ocorre pelo mecanismo indireto (combustão-reforma).

Abstract

The effect of Ce as a structural and electronic promoter on the activity and stability of Pt catalysts supported on Al_2O_3 for methane reforming reactions were investigated to elucidate the metal-support interaction. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by conventional method of wet impregnation on commercial supports and on $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides obtained by sol-gel method, which were studied to emphasize the alumina properties promoted by CeO_2 as a more homogeneous and stable system. The metal-support interface of Pt catalysts was also explored by the one-step sol-gel preparation method. The samples were characterized by chemical analysis, N_2 physisorption, thermogravimetry, X-ray diffraction (XRD), ^{27}Al nuclear magnetic resonance (RMN), scattering (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM), cyclohexane dehydrogenation (metal dispersion), temperature programmed reduction (TPR- H_2), infrared diffuse reflectance spectroscopy with Fourier transform of the CO adsorption (DRIFTS-CO), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS).

The $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts exhibit higher activities and stabilities than $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, which are even better when Pt is supported on $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide obtained by sol-gel method. Physical-chemistry properties and the stability of the mixed oxides depend on Ce content, temperature and atmosphere of thermal treatment. TEM data show deactivation of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts is due to strong Pt agglomeration. Ce presence makes the support more stable and anchors Pt in a better way. In situ XAS analysis reveal Pt is reduced by the heating under partial oxidation of methane (POM), when the catalysts ignition occurs. Ce presence reduces this temperature and promotes Pt reoxidation after the cooling under POM conditions, indicating the electronic transfer between Pt and Ce that is also confirmed by Pt and Ce oxidation states changes during POM and oxy-reduction cycles. In situ EXAFS results show the Pt-O-Ce interaction and reveal Pt clusters present morphological changes with temperature increasing. The oxidation of deposited carbon on metal surface via metal-support interface (evidenced by sol-gel method preparation) confers higher activity to the $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and shows CH_4 reforming reactions are controlled by two limiting steps strongly dependents on the temperature: methane dissociation and carbon oxidation. Mass spectrometry data during the POM show this reaction occurs by indirect mechanism (combustion-reforming).

Lista de Figuras

Figura 2.1 Evolução da produção de gás natural no Brasil e no mundo [3].....	12
Figura 2.2 Seqüência de passos elementares para reações de CH ₄ com H ₂ O ou CO ₂ em superfícies de Pt [16].....	17
Figura 2.3 Taxa da reação de RVM do CH ₄ em função da dispersão metálica dos catalisadores suportados segundo (A) WEI e IGLESIA utilizando (▲) ZrO ₂ , (●) γ-Al ₂ O ₃ e (◇) ZrO ₂ -CeO ₂ , [16] e (B) JONES e colaboradores, sem discriminação dos suportes [67].....	23
Figura 2.4 Projeção espacial dos planos (100), (110) e (111) nos cristais de Pt e seus respectivos arranjos de átomos com empacotamento tipo cúbico de face centrada [72].....	24
Figura 2.5 Simulação computacional dos tipos de sítios numa superfície metálica [73]...	24
Figura 2.6 Mecanismos de desativação catalítica: A) formação de coque; B) envenenamento; C) sinterização das partículas metálicas ativas por migração atômica ou de cristalitos e D) sinterização ou transição de fase sólido-sólido do suporte propiciando o encapsulamento das partículas metálicas ativas ou a migração das mesmas [78].....	26
Figura 2.7 Transições de fases e áreas específicas do precursor da alumina (a boemita) em função da temperatura [88].....	31
Figura 2.8 Mecanismo de perda de área específica pela desidroxilação superficial entre duas hidroxilas adjacentes [96].....	32
Figura 2.9 Célula unitária cúbica de face centrada do CeO ₂ com a estrutura fluorita [105].....	35
Figura 2.10 Metodologia sol-gel e seus produtos [120].....	40
Figura 2.11 O mecanismo de inibição da sinterização de Pt pela ancoragem no suporte para catalisadores do tipo Pt/CeO ₂ e Pt/Al ₂ O ₃ durante tratamento térmico em ar a 1073 K e posterior redução a 673 K [133].....	44
Figura 2.12 Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro.....	47

Figura 3.1 Esquema da síntese sol-gel da γ -Al ₂ O ₃ e dos óxidos mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃ [5]...	70
Figura 3.2 Esquema da preparação em única etapa dos <i>catalisadores sol-gel da série U</i> ..	72
Figura 3.3 Esquema do sistema de medidas <i>in situ</i> durante tratamentos térmicos sob fluxo de gases nas linhas de luz do LNLS. Os saturadores não foram utilizados em experimentos deste trabalho.	80
Figura 3.4 Posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de armazenamento para a amostra na linha de luz operando a medida de absorbância de raios X pelo modo de transmissão.....	84
Figura 3.5 Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos [12].....	84
Figura 4.1 Difratomogramas de raios X dos catalisadores: (a) Pt/A-H ₂ -B; (b) Pt/A-O ₂ -A; (c) Pt/CA-H ₂ -B; (d) Pt/CA-O ₂ -A; (e) CeO ₂ . A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt ⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$).....	93
Figura 4.2 Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores (A) Pt/A-O ₂ -B e (B) Pt/CA-O ₂ -B: (a) frescos, (b) após ciclo redox 1 e (c) e após ciclo redox 2.....	95
Figura 4.3 Difratomogramas de raios X dos catalisadores: Pt/A-O ₂ -B (a) após ciclo redox 1 e (b) após ciclo redox 2 e Pt/CA-O ₂ -B (c) após ciclo redox 1 e (d) após ciclo redox 2. A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt ⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$). (e) CeO ₂ de referência.....	96
Figura 4.4 XANES-H ₂ em resolução de temperatura para as amostras (A) Pt/A-O ₂ -B e (B) Pt/CA-O ₂ -B, coletadas durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H ₂ (5:95)	97
Figura 4.5 Oscilações de EXAFS coletadas dos catalisadores Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (5:95) a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função Re[$\chi(q)$] (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	99
Figura 4.6 Oscilações de EXAFS coletadas dos catalisadores Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (5:95) a 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função Re[$\chi(q)$] (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	100

Figura 4.7 Representação esquemática do efeito da temperatura na morfologia das partículas de Pt e a interface metal-suporte após redução à (A) 293 e (B) 773 K.....	101
Figura 4.8 (A) Conversão de CH ₄ com o tempo para os catalisadores (a,b,c) Pt/CA-H ₂ -B e (d,e) Pt/A-H ₂ -B sob fluxo contínuo de várias composições de alimentação (H ₂ O:O ₂ :CH ₄) a 1073 K e (B) razão molar H ₂ /CO correspondente. Composição de alimentação (H ₂ O:O ₂ :CH ₄): (a,d) 0,65:0,5:1,0; (b) 0,2:0,5:1,0 e (c,e) 0,0:0,5:1,0.....	104
Figura 4.9 Espectros de XANES-OPM em resolução de temperatura para os catalisadores (A) Pt/A-H ₂ -B e (B) Pt/CA-H ₂ -B. Após a redução <i>in situ</i> , a mistura He:H ₂ foi trocada pela mistura de OPM (CH ₄ :O ₂ = 2:1 v/v) a 298 K. Os espectros foram coletados durante aquecimento a 10 K/min de 298 até 973 K sob fluxo de 100 mL/min da mistura de OPM.....	106
Figura 4.10 Bordas de absorção L _{III} da Pt com suas respectivas intensidades dos espectros de XANES <i>in situ</i> dos catalisadores (A) Pt/A-H ₂ -B e (B) Pt/CA-H ₂ -B: (a) frescos (logo após a calcinação); (b) logo após a redução a 773 K; (c) reduzidos após a troca da atmosfera redutora para a de OPM à temperatura ambiente e sob atmosfera de OPM no (d) primeiro e (e) segundo degraus de redução.....	107
Figura 4.11 Imagens de MET dos catalisadores frescos (A) Pt/A-O ₂ -B e (D) Pt/CA-O ₂ -B, reduzidos (B) Pt/A-H ₂ -B e (E) Pt/CA-H ₂ -B e após a reação de reforma autotérmica do metano (RAM) (C) Pt/A-H ₂ -B e (F) Pt/CA-H ₂ -B. Condições da RAM: H ₂ O:O ₂ :CH ₄ = 0,65:2:1 a 1073 K por 24h.....	108
Figura 4.12 Imagens de MET em alta resolução dos catalisadores reduzidos (A) Pt/A-H ₂ -B e (C) Pt/CA-H ₂ -B e após a reação de reforma autotérmica do metano (RAM) (B) Pt/A-H ₂ -B e (D) Pt/CA-H ₂ -B. Condições da RAM: H ₂ O:O ₂ :CH ₄ = 0,65:2:1 a 1073 K por 24h.....	109
Figura 4.13 MET do catalisador Pt/A-H ₂ -B após a reação de RAM revelando a sinterização da alumina e das nanopartículas de Pt.....	109
Figura 4.14 Imagens de MET com suas respectivas análises qualitativas de composição por EDS/EDX em duas regiões distintas do catalisador reduzido Pt/CA-H ₂ -B. Sonda aberta de 25 nm.....	110
Figura 4.15 Imagens de MET com suas respectivas análises qualitativas de composição por EDS/EDX em seis regiões distintas do catalisador Pt/CA-H ₂ -B usado na reação de	

RAM. Sonda aberta de 25 nm.....	111
Figura 4.16 Imagens de MET em alta resolução do catalisador reduzido Pt/CA-H ₂ -B: (A) Partícula de Pt (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26\text{Å}$ – JCPDS 4802); (B) Partícula de CeO ₂ (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 3,16$ e $d_{\text{teórico}} = 3,12\text{Å}$ – JCPDS 34394)	113
Figura 4.17 Imagens de MET em alta resolução do catalisador Pt/CA-H ₂ -B usado na reação de RAM: (A) Região 1: Partícula de Pt (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26\text{Å}$ – JCPDS 4802); Região 2: Partícula de CeO ₂ (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 3,22$ e $d_{\text{teórico}} = 3,12\text{Å}$ – JCPDS 34394); (B) Partícula de CeO ₂ (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}}=3,16$ e $d_{\text{teórico}}=3,12\text{Å}$ – JCPDS 34394)	113
Figura 5.1 Difrátogramas de raios X dos xerogéis precursores da (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO ₂ : (b) 3%; (c) 6%; (d) 12% e (e) 20 % m/m.....	125
Figura 5.2 Estrutura da boemita: (à direita) octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênios (vermelho) e hidrogênios (branco) em seus vértices [4,5]	126
Figura 5.3 (A) Morfologia dos poros inter e intrapartículas: a) aberto; b) fechado; c) tipo garrafa tinteiro e d) cilíndrico de terminações abertas [10,11]. (B) Interporosidade do sistema: a) empacotamento fechado de partículas constituídas de poros do tipo garrafa tinteiro com gargalos estreitos e b) empacotamento fracamente fechado com poros tipo cilindros (ou do tipo garrafa tinteiro com gargalos abertos) [12]	128
Figura 5.4 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K dos xerogéis precursores (A) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos (B) 1CeAl e (C) 12CeAl.....	129
Figura 5.5 Espectros de RMN de ²⁷ Al dos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO ₂ : (a) 0; (b) 1; (c) 3; (d) 6 e (e) 20 % m/m.....	130
Figura 5.6 (A) Curvas termogravimétricas (com a perda de massa versus o teor de CeO ₂ - quadrante superior direito) e (B) Derivadas das curvas dos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO ₂ : (a) 20 %; (b) 12 %; (c) 1% e (d) 0 % m/m.....	131
Figura 5.7 Difrátogramas de raios X de (a) CeO ₂ <i>bulk</i> , (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos	

$x\text{CeAl}$ calcinados em ar a (A) 823 e (B) 1223 K com diferentes teores de CeO_2 : (c) 1 %; (d) 3 %; (e) 6 %; (f) 12 % e (g) 20 % m/m.....	134
Figura 5.8 Difratogramas de raios X de (a) CeO_2 <i>bulk</i> ; dos xerogéis precursores da (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratados sob He:H_2 (5:1) a 823 K com diferentes teores de CeO_2 : (c) 6 % e (d) 12 % m/m e dos óxidos mistos $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratados sob He:H_2 (5:1) a 1073 K: (e) 6 % e (f) 12 % m/m.....	136
Figura 5.9: Área específica, volume total e diâmetro médio de poros das amostras $x\text{CeAl}$ contendo diferentes teores de CeO_2 calcinadas a 823 e 1223 K em atmosfera de ar sintético.....	137
Figura 5.10 (À esquerda) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e (à direita) distribuição do tamanho de poros das amostras (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (B) $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas em ar a (●) 823 K e (○) 1223 K; e da amostra (C) $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada em He:H_2 a (●) 823 K e (○) 1073 K.....	141
Figura 5.11 Micrografias eletrônicas de varredura do óxido misto 6CeAl calcinado em ar a (A) 823 ou (C) 1223 K e sob He:H_2 (5:1) a (B) 823 ou (D) 1073 K. As barras brancas representam (A,B,D) 100 e (C) 200 nm.....	142
Figura 5.12 Espectros de RMN de ^{27}Al do (a) xerogel precursor da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 : (a, b) 0 %; (c, d) 6 % e (e) 12% m/m tratados em fluxo de (A) ar a 823 K e (B) ar a 1223 K ou He:H_2 (5:1) a 1073 K.....	145
Figura 5.13 Perfis de RTP- H_2 de CeO_2 <i>bulk</i> e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ calcinados em ar a (A) 823 ou (B) 1223 K, com diferentes teores de CeO_2 : (b) 1 %; (c) 3 %; (d) 6 %; (e) 12 % e (f) 20 % m/m.....	146
Figura 5.14 Espectros de XANES da borda L_{III} do Ce: (a) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (g) <i>bulk</i> CeO_2 e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ calcinados em ar com diferentes teores de CeO_2 : (c) 3 %; (d) 6 %; (f) 12 % a 1223 K e (e) 12 % m/m a 823 K. (b) amostra de 12 % m/m tratada em He:H_2 a 1073 K.....	149
Figura 5.15 Espectros de XPS da região do Ce 3d para (d) CeO_2 <i>bulk</i> e para o óxido misto 12CeAl : (a) tratado sob He:H_2 a 1073 K; calcinado em ar (b) 823 K ou (c) 1223 K	152
Figura 6.1 Difratogramas de raios X dos catalisadores (A) Pt/A e (B) Pt/CA: (a) fresco, Pt/A- O_2 -B e Pt/CA- O_2 -B; (b) reduzido, Pt/A- H_2 -B e Pt/CA- H_2 -B; (c) envelhecido em ar, Pt/A- O_2 -A e Pt/CA- O_2 -A; (d) após o ciclo redox 1; (e) após o ciclo redox 2 e (f)	

suportes alumina calcinada e CeO ₂ , respectivamente. A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt ⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$).....	164
Figura 6.2 (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K e (B) distribuição do tamanho de poros dos catalisadores frescos (○) I-Pt/A-O ₂ -B e (●) I-Pt/CA-O ₂ -B.....	167
Figura 6.3 Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores frescos (a) I-Pt/A-O ₂ -B e (b) I-Pt/CA-O ₂ -B e de I-Pt/CA-O ₂ -B após o (c) ciclo redox 1 e (d) ciclo redox 2.	168
Figura 6.4 XANES-H ₂ da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para as amostras (A) I-Pt/A-O ₂ -B e (B) I-Pt/CA-O ₂ -B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5)	172
Figura 6.5 XANES-H ₂ das bordas L _{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O ₂ -B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 1223 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5) e resfriamento.....	173
Figura 6.6 XANES-O ₂ -1 das bordas L _{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O ₂ -B. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 773 K sob fluxo de O ₂ :He	175
Figura 6.7 XANES-H ₂ -1 das bordas L _{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O ₂ -B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 1223 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5)	177
Figura 6.8 XANES-O ₂ -2 das bordas L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O ₂ -B. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 1073 K sob fluxo de O ₂ :He (1:5).....	179
Figura 6.9 XANES-H ₂ -2 da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O ₂ -B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 1223 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5).....	180
Figura 6.10 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e I-Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (95:5) a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	182
Figura 6.11 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B (à	

esquerda) e I-Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (95:5), tratados a 773 K e resfriados a 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	183
Figura 6.12 Espectros de XANES da borda L _{III} da Pt dos catalisadores (A) I-Pt/A-H ₂ -B e (B) I-Pt/CA-H ₂ -B: (verde) frescos, (azul) a 773 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5), (vermelho) resfriado a 298 K sob fluxo de He:H ₂ e (preto) padrão de Pt metálica.....	186
Figura 6.13 Esquema de uma estrutura <i>core-shell</i> de cristalitos de Pt e PtO e o efeito decorativo ou de encapsulamento pelo suporte CeO ₂ -ZrO ₂ durante tratamentos de oxidação [11].....	187
Figura 6.14. DRIFTS do CO adsorvido nos catalisadores (a) I-Pt/CA-H ₂ -B e (b) I-Pt/A-H ₂ -B. Os valores da largura à meia altura da banda de adsorção do CO linear estão entre parênteses.....	188
Figura 6.15 Representação gráfica da equação de Arrhenius para a RVM nos catalisadores (○) I-Pt/A-H ₂ -B e (●) I-Pt/CA-H ₂ -B.....	190
Figura 6.16 Mecanismo de remoção de C* (coque) formado na superfície das partículas de Pt dos catalisadores Pt/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ [39].	193
Figura 6.17 (A) Conversão de metano em função do tempo de reação de OPM (CH ₄ :O ₂ = 2) a 1073 K para os catalisadores (a) I-Pt/CA-H ₂ -B e (b) I-Pt/A-H ₂ -B. (B) Seletividades para (○●) H ₂ e (□■) CO na OPM em função do tempo de reação para os catalisadores (a,b) I-Pt/CA-H ₂ -B e (c,d) I-Pt/A-H ₂ -B.....	194
Figura 6.18 Imagens de MET em alta resolução do catalisador I-Pt/A-H ₂ -B: (A) reduzido a 923 K e (B) usado nas condições de OPM a 1073 K por 24 h. No canto superior esquerdo de (A) observa-se uma partícula de Pt (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26\text{Å}$ – JCPDS 4802). A seta aponta a presença de um depósito de uma camada gráfica na superfície da partícula de Pt em (B) [26].....	195
Figura 6.19 Curvas termogravimétricas para os catalisadores (a) I-Pt/A-H ₂ -B e (b) I-Pt/CA-H ₂ -B usados na OPM a 1073 K por 24 horas.	196
Figura 6.20 XANES-OPM da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra (A) I-Pt/A-H ₂ -B e (B) correspondente evolução dos reagentes e produtos no	

espectrômetro de massas durante aquecimento a 10 K/ min até 1073 K sob atmosfera de CH ₄ /O ₂ (2:1).....	200
Figura 6.21 XANES-OPM das bordas L _{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-H ₂ -B durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH ₄ /O ₂ (2:1).	202
Figura 6.22 (A) Evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas do catalisador I- Pt/CA-H ₂ -B durante aquecimento em atmosfera de CH ₄ /O ₂ até 1073 K e posterior resfriamento. (B) Análise semiquantitativa das espécies reduzidas e oxidadas de Pt e Ce obtidas da evolução das LB dos espectros de XANES-OPM das bordas L _{III} da Pt e do Ce referentes à Fig. 6.23 em função da temperatura.	204
Figura 6.23 (A) XANES-OPM da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-H ₂ -A (ativada a 1073 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5)) durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH ₄ /O ₂ (2:1). (B) Correspondente evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas.....	206
Figura 6.24 XANES-O ₂ da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra do catalisador I-Pt/A-H ₂ -B após ser submetido às análises de XANES-OPM a 1073 K. Aquisição durante aquecimento a 10 K/min até 873 K sob fluxo de O ₂ :He (1:5).....	207
Figura 6.25 Esquema do mecanismo indireto da OPM sob influência do suporte. (A) Combustão do CH ₄ com formação de CO ₂ e H ₂ O; Pt é reduzida e promove a ignição o catalisador pela dissociação do metano nos sítios do tipo defeitos, formando H ₂ e C* quimissorvido. (B) Reforma do CH ₄ pela ativação da H ₂ O e CO ₂ na superfície da céria reduzida, que transfere o oxigênio para a superfície da Pt de modo a remover o C* e formar CO.....	212
Figura 7.1 Difratomogramas de raios X dos catalisadores frescos (a) U-Pt/A-O ₂ -B e (e) U-Pt/CA- O ₂ -B; reduzidos a 773 K após calcinação em ar (b) U-Pt/A-H ₂ -B e (f) U-Pt/CA-H ₂ -B; reduzidos a 773 K sem prévia calcinação em ar (c) U-Pt/A-H ₂ -B* e (g) U-Pt/CA-H ₂ -B* e envelhecidos em ar (d) U-Pt/A-O ₂ -A e (h) U-Pt/CA-O ₂ -A; (g) CeO ₂ . A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt ⁰ (2θ = 39.9°).....	225
Figura 7.2 (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K e (B) distribuição do tamanho de poros dos catalisadores frescos (○) U-Pt/A-O ₂ -B e (●) U-Pt/CA-O ₂ -B.....	228
Figura 7.3 Curvas termogravimétricas (linhas sólidas) e suas respectivas derivadas	

(linhas pontilhadas) correspondentes aos precursores dos catalisadores (A) U-Pt/A-O₂-B e (B) U-Pt/CA-O₂-B. As linhas em cinza são as respectivas curvas termogravimétricas e suas derivadas sem a adição do precursor de Pt no xerogel precursor..... 230

Figura 7.4 XANES-O₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os precursores dos catalisadores (A) U-Pt/A (B) U-Pt/CA. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 1073 K sob fluxo de O₂:He (1:5)..... 233

Figura 7.5 XANES-O₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os precursores dos catalisadores (A) I-Pt/A (B) I-Pt/CA. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 1073 K sob fluxo de O₂:He (1:5)..... 235

Figura 7.6 Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores frescos (a) U-Pt/A-O₂-B e (b) U-Pt/CA-O₂-B. A escala de consumo de H₂ é a metade da escala da Fig. 6.3..... 237

Figura 7.7 XANES-H₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra (A) U-Pt/A-O₂-B e (B) U-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (95:5)..... 239

Figura 7.8 XANES-H₂ da borda L_{III} do Ce em resolução de temperatura para a amostra U-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (95:5)..... 240

Figura 7.9 DRIFTS do CO adsorvido nos catalisadores (a) U-Pt/CA-H₂-B e (b) U-Pt/A-H₂-B. Os valores da largura à meia altura da banda de adsorção do CO linear estão entre parênteses e as intensidades estão multiplicadas por 10 para possibilitar a comparação direta com a Fig. 6.14..... 242

Figura 7.10 Representação gráfica da equação de Arrhenius para a reforma a vapor do metano nos catalisadores (□) U-Pt/A-H₂-B e (■) U-Pt/CA-H₂-B..... 245

Figura 7.11 (A) Conversão de metano em função do tempo de reação de OPM (CH₄:O₂ = 2) a 1073 K para os catalisadores (a) U-Pt/CA-H₂-B, (b) U-Pt/A-H₂-B e (c) Pt/CeAl₇₇₃-H₂-B. (B) Seletividades para (▲●■) H₂ e (Δ○□) CO na OPM em função do tempo de reação para os catalisadores (a □, f ■) U-Pt/A-H₂-B, (c ○, e ●) U-Pt/CA-H₂-B e (b Δ, d ▲) I-Pt/CeAl₇₇₃-H₂-B..... 247

Figura 7.12 (A) XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra U-Pt/A-H₂-B e (B) correspondente evolução dos reagentes e produtos no

espectrômetro de massas durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH ₄ /O ₂ (2:1).....	252
Figura 7.13 XANES-OPM das bordas L _{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra U-Pt/CA-H ₂ -B durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH ₄ /O ₂ (2:1).....	253
Figura 7.14 Evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas do catalisador U-Pt/CA-H ₂ -B durante aquecimento em atmosfera de CH ₄ /O ₂ até 1073 K e posterior resfriamento.....	254
Figura A.1 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e I-Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (95:5), tratados a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função Re[χ(q)] (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.	273
Figura A.2 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e I-Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (95:5), tratados a 773 K e resfriados a 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função Re[χ(q)] (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	274
Figura A.3 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e I-Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (95:5), tratados a 1073 K e resfriados a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função Re[χ(q)] (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	275
Figura A.4 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B (à esquerda) e I-Pt/CA-H ₂ -B (à direita) sob fluxo de He:H ₂ (95:5), tratados a 1073 K e resfriados a 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função Re[χ(q)] (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.....	276

Figura B1 XANES-H ₂ da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (de comparação) durante aquecimento a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H ₂ (95:5) e resfriamento.....	277
Figura B2 XANES-OPM da borda L _{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (de comparação) durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH ₄ /O ₂ (2:1) e posterior resfriamento. Ignição a 700 K.	278
Figura B3 Evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas do catalisador Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (de comparação) durante a coleta dos espectros de XANES-OPM da Fig. B2.	278

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Reações de Reforma do Metano.....	30
Tabela 4.1 Condições dos tratamentos térmicos dos catalisadores convencionais.....	92
Tabela 4.2 Tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO ₂ (D _{DRX}) e consumos total e relativo (redução de espécies oxidadas de Pt) do catalisador fresco e após os ciclos de oxi-redução.....	94
Tabela 4.3 Resultados dos ajustes e dos parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS dos catalisadores Pt/A-H ₂ -B e Pt/CA-H ₂ -B sob tratamento em He:H ₂ (5:95).....	101
Tabela 4.4 Avaliação catalítica dos catalisadores de Pt suportada.....	103
Tabela 5.1 Propriedades texturais e estruturais dos xerogéis CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂	124
Tabela 5.2 Deslocamento químico e largura à meia altura dos picos relativos aos sítios AlO ₆ dos xerogéis precursores dos óxidos mistos xCeAl nos espectros de RMN de ²⁷ Al.....	131
Tabela 5.3 Propriedades dos Óxidos Mistos xCeAl com diferentes teores de CeO ₂	133
Tabela 5.4 Deslocamentos químicos dos picos relativos aos sítios dos óxidos mistos xCeAl com diferentes teores de CeO ₂ , razão entre as áreas dos picos AlO ₄ /AlO ₆ e largura à meia altura do pico relativo aos sítios AlO ₆ nos espectros de RMN de ²⁷ Al	144
Tabela 5.5 Parâmetros de XPS dos óxidos mistos xCeAl submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	151
Tabela 6.1 Condições dos tratamentos térmicos dos <i>catalisadores sol-gel da série I</i>	163
Tabela 6.2 Análise química, propriedades texturais e tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO ₂ (D _{DRX}) dos <i>catalisadores sol-gel da série I</i>	163
Tabela 6.3 Tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO ₂ (D _{DRX}) e consumos total e relativo (pico de redução principal) dos catalisadores frescos e após os ciclos redox.....	168
Tabela 6.4 Resultados dos ajustes e dos parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B e I-Pt/CA-H ₂ -B sob tratamento em He:H ₂	

(95:5) e estimativa de propriedades estruturais das nanopartículas de Pt.....	184
Tabela 6.5 Propriedades e avaliação catalítica dos <i>catalisadores sol-gel da série I</i>	189
Tabela 7.1 Condições dos tratamentos térmicos dos <i>catalisadores sol-gel da série U</i>	223
Tabela 7.2 Análise química, propriedades texturais e tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO ₂ (D _{DRX}) dos <i>catalisadores sol-gel da série U</i>	224
Tabela 7.3 Propriedades e avaliação catalítica dos <i>catalisadores sol-gel da série U</i>	243
Tabela A.1 Resultados dos ajustes e dos parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B e I-Pt/CA-H ₂ -B sob tratamento em He:H ₂ (95:5) e estimativa de propriedades estruturais das nanopartículas de Pt.....	272
Tabela B.1 Análise química, propriedades texturais e tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO ₂ (D _{DRX}) do catalisador Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (de comparação)	277

Lista de Abreviaturas e Sigla

DCE: Desidrogenação do Cicloexano

DRIFTS-CO: Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido

DRX: Difração de Raios X

EAA: Espectrometria de Absorção Atômica

EXAFS: Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida

EXAFS-H₂: Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida durante Redução à Temperatura Programada

FRX: Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

FWHM: Largura à Meia Altura

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NC: Número de Coordenação

OPM: Oxidação Parcial do Metano

RAM: Reforma Autotérmica do Metano

r_{CH₄}: Velocidade de Consumo de Metano

r_{DCE}: Velocidade da Reação de Desidrogenação do Cicloexano

RMN de ²⁷Al: Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al no Estado Sólido

RTP-H₂: Redução à Temperatura Programada

RVM: Reforma a Vapor do Metano

TG/DTG: Termogravimetria / Termogravimetria Derivada

TOF: Frequência de Velocidade de Reação

u.a.: Unidades Arbitrárias

XAFS: Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X

XANES: Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X

XANES-H₂: Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução à Temperatura Programada

XANES-O₂: Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação à Temperatura Programada

xCeAl: Óxido Misto Composto de um Percentual Mássico *x* de Óxido de Cério (CeO₂) em Alumina (Al₂O₃)

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	01
1.1 Objetivo.....	06
1.2 Referências.....	06
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	11
2.1 O Gás Natural.....	11
2.2 Tecnologias Comerciais para Obtenção de Hidrogênio e Gás de Síntese a Partir das Reações de Reforma do Metano.....	13
2.2.1 Reforma Seca do Metano (Reforma com CO ₂).....	13
2.2.2 Reforma a Vapor do Metano (RVM)	15
2.2.3 Oxidação Parcial do Metano (OPM)	18
2.2.4 Reforma Autotérmica do Metano (RAM)	20
2.3 Catalisadores para as Reações de Reforma do Metano	21
2.4 Desativação Catalítica.....	24
2.4.1 Formação de Coque.....	25
2.4.2 Sinterização Metálica e do Suporte (Efeito Térmico)	28
2.4.2.1 Sinterização Metálica.....	28
2.4.2.2 Sinterização do Suporte	29
2.4.2.2.1 O Suporte Alumina.....	29
2.5 Promotores dos Catalisadores.....	33
2.5.1 Promotores Estruturais.....	33
2.5.1.1 O Óxido de Cério e o Suporte CeO ₂ -Al ₂ O ₃	34
2.5.1.2 O Método Sol-Gel.....	37
2.6 O Efeito do Suporte.....	41
2.7 Caracterização dos catalisadores de Pt.....	45
2.7.1 Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS).....	45
2.8 Referências.....	48
Capítulo 3 – Metodologia Experimental.....	67

3.1 Reagentes e Gases Utilizados.....	67
3.2 Síntese das Amostras.....	68
3.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt Suportada em pelo Método de Impregnação Úmida de Suportes Comerciais (<i>Catalisadores Convencionais</i>)	68
3.2.2 Preparação da Al ₂ O ₃ e dos Óxidos Mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃ pelo Método Sol-Gel.....	69
3.2.3 Preparação dos Catalisadores de Pt Suportada pelo Método de Impregnação Úmida da Al ₂ O ₃ e do Óxido Misto CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (<i>Catalisadores Sol-Gel da Série I</i>).....	71
3.2.4 Preparação dos Catalisadores de Pt Suportada em Al ₂ O ₃ e no Óxido Misto CeO ₂ -Al ₂ O ₃ pelo Método Sol-Gel em Única Etapa (<i>Catalisadores Sol-Gel da Série U</i>).....	72
3.3 Caracterização das Amostras.....	73
3.3.1 Análise Química Elementar.....	73
3.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	74
3.3.3 Propriedades Texturais: Análise de Fisissorção de N ₂	75
3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al no Estado Sólido (RMN de ²⁷ Al).....	75
3.3.5 Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	75
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	76
3.3.8 Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	76
3.3.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO).....	77
3.3.10 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	77
3.3.11 Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (XAFS).....	78
3.3.11.1 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS).....	78
3.3.11.2 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X (XANES) com Acoplamento de Espectrômetro de Massas.....	81
3.3.12 Desidrogenação do Cicloexano (DCE) – Dispersão Metálica Aparente.....	82
3.4 Testes Catalíticos.....	83
3.4.1 Sistema de Avaliação Catalítica.....	83
3.4.2 Ensaio de Atividade Catalítica na Reforma a Vapor do Metano (RVM).....	85

3.4.3 Ensaio de Estabilidade Catalítica nas Reações de Reforma do Metano.....	87
3.4.3.1 Reforma Autotérmica do Metano (RAM).....	87
3.4.3.2 Oxidação Parcial do Metano (OPM).....	87
3.5 Referências Bibliográficas.....	88
Capítulo 4 – Os efeitos de CeO ₂ na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pt suportada para as reações de reforma do metano: elucidação através de análises de MET e XAFS <i>in situ</i>	91
4.1 Caracterização e Avaliação Catalítica dos Catalisadores Convencionais de Pt Suportada em Al ₂ O ₃ Promovida com CeO ₂	91
4.1.1 Preparação e Propriedades Gerais dos Catalisadores Convencionais.....	91
4.1.2 Difração de Raios X (DRX)	92
4.1.3 Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	94
4.1.4 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução à Temperatura Programada (XANES-H ₂)	97
4.1.5 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida durante Redução à Temperatura Programada (EXAFS-H ₂)	98
4.1.6 Avaliação Catalítica: Atividade e Estabilidade dos Catalisadores Convencionais de Pt Suportada.....	102
4.1.7 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X Durante Oxidação Parcial do Metano (XANES-OPM)	104
4.1.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	107
4.2 O Efeito de CeO ₂ nas Propriedades Físico-Químicas e Catalíticas dos Catalisadores Pt/Al ₂ O ₃ para as Reações de Reforma do Metano.....	114
4.3 Conclusões Parciais.....	118
4.4 Referências Bibliográficas.....	119
Capítulo 5 – Síntese e caracterização dos óxidos mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados pelo método sol-gel: efeito do conteúdo de CeO ₂ , atmosfera e temperatura de tratamento térmico.....	124
5.1 Efeito do Teor de CeO ₂ nas Propriedades Texturais, Estruturais e Morfológicas	

dos Xerogéis CeO ₂ -Al ₂ O ₃	124
5.1.1 Difração de Raios X (DRX)	124
5.1.2 Propriedades Texturais.....	127
5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al (RMN de ²⁷ Al)	130
5.1.4 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	131
5.2 Caracterização da Al ₂ O ₃ e dos Óxidos Mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃	133
5.2.1 Difração de Raios X (DRX)	134
5.2.2 Propriedades Texturais.....	137
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	142
5.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al (RMN de ²⁷ Al)	143
5.2.5 Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	146
5.2.6 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X L _{III} do Ce (XANES)	148
5.2.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	150
5.3 Efeito do Conteúdo de CeO ₂ , Atmosfera e Temperatura de Tratamento Térmico nas Propriedades dos Óxidos Mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃	153
5.4 Conclusões Parciais.....	155
5.5 Referências	156
Capítulo 6 – Síntese e caracterização dos catalisadores de Pt suportados nos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel: evidências do efeito do suporte no mecanismo da oxidação parcial do metano.....	162
6.1 Propriedades Texturais, Estruturais e Eletrônicas dos Catalisadores de Pt Suportada em Óxidos Mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃ Preparados pelo Método Sol-Gel	162
6.1.1 Difração de Raios X (DRX)	163
6.1.2 Propriedades Texturais.....	166
6.1.3 Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	167
6.1.4 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução e Ciclos de Oxi-Redução à Temperatura Programada (XANES-H ₂ e -O ₂).....	171

6.1.5 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida durante Redução à Temperatura Programada (EXAFS-H ₂)	181
6.1.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO)	187
6.1.7 Desidrogenação do Cicloexano (DCE) - Dispersão Metálica Aparente.....	189
6.1.8 Ensaio de Atividade na Reforma a Vapor do Metano (RVM)	189
6.1.9 Ensaio de Estabilidade na Oxidação Parcial do Metano (OPM)	193
6.1.10 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação Parcial do Metano (XANES-OPM) com Acoplamento de Espectrômetro de Massas.....	197
6.2 O Efeito do Suporte na Atividade e Estabilidade dos Catalisadores de Pt Suportados nos Óxidos Mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃ Preparados pelo Método Sol-Gel.....	207
6.3 Conclusões Parciais.....	212
6.4 Referências Bibliográficas.....	214
 Capítulo 7 – Influência do método de adição de Pt e promoção de CeO ₂ nas propriedades e estabilidade dos catalisadores de Pt obtidos pelo método sol-gel aplicados na oxidação parcial do metano.....	 222
7.1 Propriedades Texturais, Estruturais e Eletrônicas dos Catalisadores de Pt Obtidos em Única Etapa pelo Método Promovido por CeO ₂	222
7.1.1 Difração de Raios X (DRX)	224
7.1.2 Propriedades Texturais.....	227
7.1.3 Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada	229
7.1.4 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação à Temperatura Programada (XANES-O ₂)	231
7.1.5 Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	236
7.1.6 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução à Temperatura Programada (XANES-H ₂)	238
7.1.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO)	241
7.1.8 Desidrogenação do Cicloexano (DCE) - Dispersão Metálica Aparente.....	243

7.1.9 Ensaio de Atividade na Reforma a Vapor do Metano (RVM).....	244
7.1.10 Ensaio de Estabilidade na Oxidação Parcial do Metano (OPM)	247
7.1.11 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação Parcial do Metano (XANES-OPM) com Acoplamento de Espectrômetro de Massas.....	249
7.2 A Influência do Método de Preparação na Interação Metal-Suporte dos Catalisadores de Pt Suportados nos Óxidos Mistos CeO ₂ -Al ₂ O ₃	256
7.3 Conclusões Parciais.....	259
7.4 Referências Bibliográficas.....	260
8 Conclusões Gerais.....	266
9 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	268
ANEXO A - Estruturas cristalinas da boemita e das fases γ , δ e α da alumina, obtidas através do software PCPDFWIN versão 2.0.....	269
APÊNDICE A – Análises de EXAFS-H ₂ dos catalisadores I-Pt/A-H ₂ -B e I-Pt/CA-H ₂ -B tratados em He:H ₂ (95:5) a 773 e 1073 K	271
APÊNDICE B – Catalisador Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (de comparação).....	279
APÊNDICE C – Projeto SWE.....	279

1 Introdução

Recentemente a necessidade de reduzir a dependência do petróleo e o contínuo aumento de reservas de gás natural conhecidas têm gerado grande interesse na conversão do gás natural a combustíveis e produtos petroquímicos. Apesar de num futuro próximo ser necessário mudar para fontes químicas renováveis e de natureza biológica, a dependência dos combustíveis fósseis continuará por muitos anos. O metano é o principal constituinte do gás natural e, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) [1], é esperado que a demanda energética do mundo aumente a partir do gás natural de 30-40% em 25 anos. Embora o mundo tenha grandes depósitos de gás natural, a maioria desses está localizada em áreas remotas e, conseqüentemente, o gás natural deve ser transportado por longas distâncias para alcançar seu mercado. Assim, a conversão do metano a combustíveis úteis, mais limpos e facilmente transportáveis tem recebido grande prioridade na sociedade química. Desde que SABATIER e SENDERENS [2,3] descobriram a formação do gás de síntese na presença de metano e vapor de água, como reportado em 1902, diferentes rotas têm sido desenvolvidas.

A chamada tecnologia gás-líquido (GTL), que lida com a conversão de gás natural a combustíveis e produtos petroquímicos, é uma solução promissora para a exploração de reservas de gás no local e promete produzir combustíveis sintéticos livres de enxofre. Nesta tecnologia, a produção de hidrogênio e do gás de síntese (CO e H₂) representa uma etapa de maior importância e representa metade do custo capital da planta GTL [4]. Em geral, essas tecnologias são baseadas em um dos processos: reforma a vapor (RVM), oxidação parcial (OPM), reforma autotérmica do metano (RAM) e reforma do metano com CO₂ ou reforma seca (Tabela 1.1). As duas últimas apresentam algumas vantagens em relação à

Tabela 1.1 Reações de Reforma do Metano

Reação		ΔH°_{298} (kJ/mol)
RVM	Reforma a vapor do metano $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$	206,2
OPM	Oxidação parcial do metano $\text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)}$	-36
RAM	Reforma autotérmica do metano RVM + OPM	~ 170
RSM	Reforma seca do metano ou com CO ₂ $\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	247,3

RVM, tais como a habilidade de produzir diferentes razões H_2/CO e a necessidade de menor quantidade de energia para que a reação ocorra. As propriedades termodinâmicas das reações de reforma mostram que altas conversões de metano são obtidas somente a temperaturas elevadas (~ 1073 K). Entretanto, o acoplamento das reações de reforma com a oxidação parcial permite que a energia envolvida seja gerada e consumida pelo próprio sistema, o que leva à sua redução e dos custos de produção na tecnologia de RAM, que é a opção preferencial para produzir gás de síntese com razão H_2/CO igual a 2, o mais indicado para subsequente uso na síntese de Fischer-Tropsch [5]. Na tecnologia RAM, a razão H_2/CO pode ser modificada pelo ajuste da composição da mistura reacional, $CH_4:H_2O:O_2$, e a baixa razão de vapor/carbono é requerida para obter razão H_2/CO ao redor de 2.

A maior dificuldade das reações para a produção de hidrogênio e gás de síntese (RVM, RAM e OPM) é obter catalisadores estáveis que sejam, simultaneamente, seletivos para H_2 e CO e resistentes à sinterização metálica e deposição de carbono. Nas reações de oxidação parcial o problema de susceptibilidade à deposição de carbono é mais grave devido à combinação de alta temperatura e presença de oxigênio. Os catalisadores utilizados industrialmente são à base de Ni suportados em Al_2O_3 , $La_2O_3-Al_2O_3$ e $MgO-Al_2O_3$, os quais, embora bastante ativos, não são suficientemente resistentes à deposição de carbono. Diversos estudos demonstram que catalisadores a base de metais nobres como Pt, Pd e Rh apresentam-se como sistemas promissores por serem resistentes à deposição de carbono e exibirem alta atividade [6-22]. Estas propriedades dos metais nobres superam o alto custo incorporado no valor dos mesmos. Portanto, a utilização destes metais pode ser uma alternativa versátil nas reações de reforma de hidrocarbonetos.

Os estudos de WEI e IGLESIA [23,24] demonstraram que a atividade dos catalisadores policristalinos de metais suportados (Ni, Pt, Ir e Ru) para reações de RVM aumenta com a dispersão metálica e afirmaram que ela não depende do suporte. ((Eles verificaram ainda que i) os catalisadores de Pt suportada exibiram as mais altas atividades; ii) o estado químico e a morfologia da superfície da Pt são muito importantes para determinar a atividade; iii) as taxas de reação são limitadas exclusivamente pela ativação da ligação C-H nas superfícies dos *clusters* metálicos e iv) a ativação de co-reagentes não é relevante. JONES e colaboradores [25], em contrapartida, mostraram que Ru e Rh são os mais ativos metais de transição puros para a RVM, enquanto catalisadores de Ni, Ir, Pt e Pd, a dispersões similares, são significativamente menos ativos. Através de cálculos teóricos, eles demonstraram que as reações de reforma do metano apresentam duas etapas limitantes fortemente dependentes da temperatura: a dissociação do metano e a remoção do carbono [25]. Dessa forma, observa-se

uma grande contradição entre esses trabalhos, especialmente no que diz respeito ao efeito dos suportes nos catalisadores. O tipo de suporte e sua interação com o metal podem ter grande influência na remoção de carbono e, portanto, no desempenho do catalisador.

Paralelamente, a literatura apresenta numerosos trabalhos reforçando que a céria apresenta propriedades bem características como catalisador [26] e suporte catalítico [27,28], podendo afetar a dispersão dos metais e promover a redução e oxidação dos metais nobres suportados, bem como influenciar nas suas propriedades catalíticas [6-22]. Além disso, possui uma importante propriedade de estocar oxigênio e ativar moléculas como CO_2 e CH_4 [7]. Em catalisadores de metais nobres contendo céria, mudanças nas propriedades eletrônicas e na morfologia das partículas metálicas em função do conteúdo de CeO_2 , da temperatura de calcinação e de redução das amostras são esperadas [6-10, 20-22]. Para catalisadores de metal nobre suportado em CeO_2 , o aumento da temperatura de redução promove modificações nas propriedades eletrônicas e estruturais das partículas metálicas [29]. Para altas temperaturas de redução, 773-973 K, observa-se a migração de espécies reduzidas do suporte (CeO_x) para a superfície das partículas metálicas, ou seja, efeito de “decoração”, diminuindo as propriedades de quimissorção do metal [29].

Nos últimos anos nosso grupo de pesquisa vem se dedicando ao estudo de catalisadores de Pt suportada em alumina promovida com céria [6,7,30], bem como do suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6], os quais contradizem os estudos de WEI e IGLESIA mencionados anteriormente [23,24]. As propriedades do óxido de cério são combinadas com a alumina, suporte de elevada área específica que promove alta dispersão metálica no catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ [6]. DAMYANOVA e colaboradores [6] mostraram, impregnando-se uma alumina comercial com solução aquosa contendo Ce, que diferentes tipos de espécies de óxido de cério são formados dependendo da quantidade de CeO_2 e temperatura de calcinação das amostras: nanocristalitos de céria na superfície da alumina para concentrações superiores a 6 % m/m e céria amorfa para concentrações mais baixas. O teor de 6 % m/m de céria estabilizou as propriedades texturais da alumina, enquanto teores de 1 % m/m revelaram uma forte interação entre céria e alumina, levando à formação da fase CeAlO_3 , segundo análises de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios X) [6]. Posteriormente, DAMYANOVA e BUENO [28] mostraram que a temperatura de pré-tratamento e a concentração de CeO_2 no suporte influenciam significativamente na morfologia de Pt. Utilizando análises de XPS, eles mostraram a presença de interação entre Pt e Ce, promovendo uma redução mais fácil de ambas, Pt e Ce [28]. A desempenho catalítico de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma do metano com CO_2 foi melhorado pela adição de CeO_2 , sendo que o catalisador de Pt contendo 1 %

m/m de CeO_2 exibiu a mais alta atividade e estabilidade, devido ao aumento da área interfacial metal-suporte, causada pela maior dispersão de Pt [28]. Resultados muito semelhantes foram obtidos por SANTOS e colaboradores [7] para os mesmos catalisadores de Pt suportados em céria-alumina aplicados à oxidação parcial do metano (OPM), onde foi verificado que o tipo de suporte é muito importante para se obter catalisadores resistentes à formação de carbono e catalisadores com altos teores de CeO_2 ($\geq 12\%$ m/m) apresentaram as mais altas atividade e estabilidade devido à maior interface Pt- CeO_2 . Utilizando difração de raios X, XPS e espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO), RIGUETTO e colaboradores [30] estudaram o estado de oxidação da Pt e Ce e mostraram que Ce(III) é formado mais facilmente na presença de Pt causado pela transferência eletrônica entre Pt e CeO_2 enquanto Pt altamente insaturada é derivada da forte interação entre Pt e alumina modificada por Ce.

Em acordo com os resultados do nosso grupo, NAGAI e colaboradores [31] reportaram que Pt não sinteriza após tratamento de envelhecimento em ar a 1073 K sobre catalisadores de Pt baseados em óxido de cério, enquanto a sinterização ocorre em catalisadores de Pt/ Al_2O_3 . Baseados em experimentos de espectroscopia de absorção de raios X, eles concluíram que a sinterização da Pt poderia ser inibida pela interação Pt-óxido-suporte. Em suma, os comportamentos observados para os catalisadores de Pt (assim como os demais metais nobres) suportados em céria-alumina são comumente atribuídos ao efeito de forte interação metal-suporte embora a influência eletrônica do suporte sobre as propriedades eletrônicas e estruturais das partículas metálicas ainda esteja em discussão. Ou seja, apesar de sua óbvia importância, um entendimento mecanístico mais detalhado (em nível atômico e molecular) sobre a maneira de como o cério afeta o processo catalítico e reais evidências deste efeito permanecem especulativos e sem consenso.

Além disto, a busca por novas tecnologias de preparação de catalisadores com maior controle em nível molecular sobre os parâmetros que afetam a atividade, seletividade e estabilidade dos mesmos é cada vez maior. A metodologia sol-gel é uma ferramenta muito poderosa para a síntese de sistemas catalíticos ambientais nanofásicos, tais como aqueles baseados em céria, porque permite um controle preciso e ajuste da nanoestrutura catalítica tão bem quanto do seu potencial de deposição direta em suportes cerâmicos [32]. Este método representa uma rota de preparo de sólidos com características específicas, ou seja, permite obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade, área superficial e polaridade superficial dos materiais [32], bem como promover interações singulares metal-óxido ou óxido-óxido. De acordo com VAZQUEZ e colaboradores [33], a preparação de catalisadores

de metais suportados pelo método sol-gel demonstrou-se útil para um grande número de aplicações e melhorou as propriedades catalíticas da fase metálica. Entretanto, pouca atenção tem sido dada à preparação de catalisadores sol-gel de metais suportados nos quais modificações do suporte são induzidas na etapa de preparação.

Portanto, uma investigação rigorosa do efeito promotor de cério nas propriedades dos catalisadores de Pt suportada em alumina evidenciado pela preparação via método sol-gel é o objeto deste estudo. Como estratégia, partiu-se da complementação de experimentos de caracterização dos já conhecidos catalisadores convencionais Pt/CeO₂-Al₂O₃ do nosso grupo [6,7] através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de absorção de raios X *in situ* (XAS) sob condições de reação. Uma vez identificado o papel fundamental da estabilidade do suporte nesses catalisadores, almejou-se evidenciar as propriedades conferidas pelo CeO₂ à alumina e aos catalisadores de Pt suportada, adotando como estratégia o desenvolvimento de tais materiais através de um novo método de preparação: a síntese sol-gel. Nesta etapa, o objetivo foi aprofundar os estudos sobre os óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ obtidos pelo método sol-gel iniciados com o desenvolvimento do meu trabalho de mestrado [34], a respeito do efeito do teor de céria, temperatura e atmosfera de tratamento térmico nas propriedades estruturais e texturais desses óxidos. Em seguida, considerando-se as características do novo suporte, decidiu-se investigar a interface metal-suporte a partir de um estudo sistemático de caracterização físico-química e catalítica do catalisador de Pt suportado no óxido misto CeO₂-Al₂O₃ preparado pelo método sol-gel. Finalmente, modificações da interface metal-suporte foram induzidas através da preparação sol-gel em única etapa desses catalisadores, intencionando identificar parâmetros críticos de controle e otimização da mesma.

Diversas técnicas de caracterização foram empregadas para elucidar a estrutura e as propriedades eletrônicas da superfície e do *bulk* da Pt para os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃, assim como para o suporte CeO₂-Al₂O₃ em função do conteúdo de CeO₂ e de diferentes condições de tratamento das amostras. As técnicas de difração de raios X e espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X – XAFS (EXAFS e XANES) foram empregadas no estudo das propriedades do *bulk* das partículas metálicas de Pt e do CeO₂. Os experimentos de XAFS sob condições de oxi-redução e de reação foram especialmente importantes neste trabalho e, aliados à espectroscopia no infravermelho com a adsorção de CO e ciclos de oxidação e redução à temperatura programada, permitiram um grande avanço na elucidação do efeito do suporte nas propriedades eletrônicas e estruturais dos catalisadores de Pt. Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram as mudanças

estruturais e morfológicas dos catalisadores de Pt antes e após o uso, evidenciando o efeito promotor de CeO₂. Por fim, correlacionaram-se todas as propriedades verificadas com o desempenho catalítico das amostras nas reações de reforma do metano.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é investigar a interação metal-suporte e os efeitos da adição de céria nas propriedades físico-químicas, na atividade e estabilidade durante as reações de reforma do metano dos catalisadores de Pt suportada em alumina preparados pelo método sol-gel, buscando reais evidências dos efeitos promotores do Ce e da maneira como o mesmo atua no mecanismo catalítico.

1.2 Referências

1. IEA (<http://www.iea.org>). (20/10/09).
2. SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. New Synthesis of Methane *Comptes Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris, v. 134, p. 514-516, **1902**.
3. SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. New Synthesis of Methane *Comptes Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris, v. 134, p. 689-691, **1902**.
4. BAKKERUD, P. K. Update on synthesis gas production for GTL. *Catalysis Today*, v. 106, p. 30-33, **2005**.
5. ASBERG-PETERSEN, K. A.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C. S.; DYBKJAER, I. *Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 253-261, **2003**.

6. DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis. A: General*, v. 253, p. 135-150, **2003**.
7. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
8. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W.H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 107-116, **2007**.
9. ARAÚJO, J. C. S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G.; BUENO, J. M. C. The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. B: Environment*, v. 84, p. 552-562, **2008**.
10. CRACIUN, R.; DANIELL, W.; KNOZINGER, H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 230, p. 153-168. **2002**.
11. BECKER, E.; PER-ANDERS CARLSSON, GRÖNBECK, H.; SKOGLUNDH, M. Methane oxidation over alumina supported platinum investigated by time-resolved *in situ* XANES spectroscopy. *Journal of Catalysis*, v. 252, p. 11-17, **2007**.
12. PINO, L.; VITA, A.; CORDARO, M.; RECUPERO, V.; HEGDE, M. S. A comparative study of Pt/CeO₂ catalysts for catalytic partial oxidation of methane to

- syngas for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 135-146, **2003**.
13. CRAUCIUN, R.; SHERECK, B.; GORTE, R. J. Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd. *Catalysis Letters*, v. 51, p. 149-153. **1998**.
 14. RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. *Applied Catalysis. A: General* Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts v.334, p.259-267, **2008**.
 15. SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 204, p. 498-511, 2001.
 16. PANTU, P.; GAVALAS, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 253-260, **2002**.
 17. MATTOS, L. V.; OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P. D.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, p. 245-256, **2002**.
 18. HOFSTAD, K. H.; HOEBINK, J. H. B. J.; HOLMEN, A.; MARIN, G. B. Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts. *Catalysis Today*, v. 40(2-3), p. 157-170, **1998**.
 19. BERNAL, S.; BOTANA, F. J.; CALVINO, J. J.; CIFREDO, J. A.; PÉREZ-OMIL, J. A.; PINTADO, J. M. HREM study of the behavior of a Rh/CeO₂ catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions. *Catalysis Today*, v. 23, p. 219-250, **1995**.
 20. BERNAL, S.; CALVINO, J. J.; GATICA, J. M.; LARESE, C.; LOPEZ-CORTEZ, C.; PÉREZ-OMIL, J. A. Nanostructural evolution of a Pt/CeO₂ catalysts reduced at

- increasing temperatures (473-1223 K): a HREM study. *Journal of Catalysis*, v. 169, p. 510-515, **1997**.
21. BERNAL, S.; CAUQUI, M. A.; CIFREDO, G. A.; GATICA, J. M., LARESE, C., PÉREZ OMIL, J. A. Chemical and microstructural investigation of Pt/CeO₂ catalysts reduced at temperatures ranging from 473 to 973 K. *Catalysis Today*, v. 29, p. 77-81, **1996**.
 22. BERNAL, S.; BLANCO, G.; GATICA, J. M. LARESE, C.; VIDAL, H. Effect of mild re-oxidation treatments with CO₂ on the chemisorption capability of a Pt/CeO₂ catalyst reduced at 500 °C. *Journal of Catalysis*, v. 200, p. 411-415, **2001**.
 23. WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 4094-4103, **2004**.
 24. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370-383, **2004**.
 25. JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEISA, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEGC, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 147-160, **2008**.
 26. OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152-160, **1998**.

27. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, **2002**.
28. YAO, H.C.; YAO, Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. oxygen storage. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254-265, **1984**.
29. BROGAN, M. S.; DINES, T. J.; CAIRNS, E. J. A. Raman spectroscopic study of the Pt-CeO₂ interaction in the Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalyst. *Journal of Chemical Society. Faraday Trans.*, v. 90(10), p. 1461-1466, **1994**.
30. RIGUETTO, B. A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C. M. P.; PETROV, A.; BUENO, J. M. C. Surface behavior of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 5349-5358, **2004**.
31. NAGAI, Y.; HIRABAYASHI, T.; DOHMAE, K.; TAKAI, N.; MINAMI, T.; SHINJOH, H.; MATSUMOTO, S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt oxide-support interaction. *Journal of Catalysis*, v. 242, p. 103-109, **2006**.
32. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Materials Chemistry and Physics. *Sol-Gel Science*, v. 26, p. 211-212, **1990**.
33. VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, v. 167, p. 91-99, **2001**.
34. FERREIRA, A. P. Efeito do teor de CeO₂ e do tratamento oxidativo e redutivo nas propriedades dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ obtidos pelo método sol-gel. (Mestrado).

Departamento de Engenharia Química, UFSCar. São Carlos, **2005**.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil extraído de poços subterrâneos, podendo estar associado ou não ao petróleo. Ele resulta de uma mistura de hidrocarbonetos (moléculas compostas de hidrogênio e carbono) formada pela decomposição de matéria orgânica submetida à alta temperatura e pressão ao longo de milhões de anos. Os principais componentes são o metano (CH_4 - 90%, em mols) e o etano (C_2H_6 - 3 a 7%, em mols), mas pode haver também impurezas, como hidrocarbonetos mais complexos, água, nitrogênio, gás sulfídrico e gás carbônico [1]. Isso requer que o combustível seja submetido a um processo de limpeza em unidades processadoras de gás natural antes de ser distribuído para as diferentes aplicações. Entre os combustíveis fósseis, é o de queima mais limpa, produzindo apenas água e gás carbônico (CO_2). A emissão de CO_2 pela queima do CH_4 é 30% menor que pela queima de outros combustíveis fósseis, o que reduz sua participação no efeito estufa. A queima do gás natural também não emite material particulado ou óxidos de enxofre, notórios poluidores. À redução do impacto ambiental se junta outras vantagens técnicas, como facilidade de manuseio, alto rendimento energético e reduzido custo de manutenção.

No Brasil a utilização do gás natural como combustível tem sido discreta em comparação com a escala mundial, apesar das vantagens anteriormente mencionadas. Em 1997, sua produção foi de cerca de 10 bilhões de metros cúbicos (Fig. 2.1), representado menos de 3 % do consumo total de energia primária, enquanto que no mundo essa participação era, em média, de 22 %. Esta realidade está mudando através de vários programas e incentivos, e para isto, o Brasil está implementando vários projetos de uso do gás natural na geração de energia elétrica, através das usinas termelétricas. Em 2006, foram consumidos 19,7 bilhões de metros cúbicos de gás natural no Brasil, segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) [2]. Cerca de metade desse volume foi importado e o restante produzido no país. As principais áreas produtoras encontram-se nos estados do Rio de Janeiro e Bahia. A Petrobrás é a principal produtora de gás no país. Em junho de 2007, por exemplo, produziu, em média, 43 milhões de metros cúbicos por dia [3]. Mas a oferta interna de gás poderia ser muito superior. Do total obtido nos campos nacionais no ano passado, apenas um pouco mais da metade foi destinado ao mercado consumidor. Por

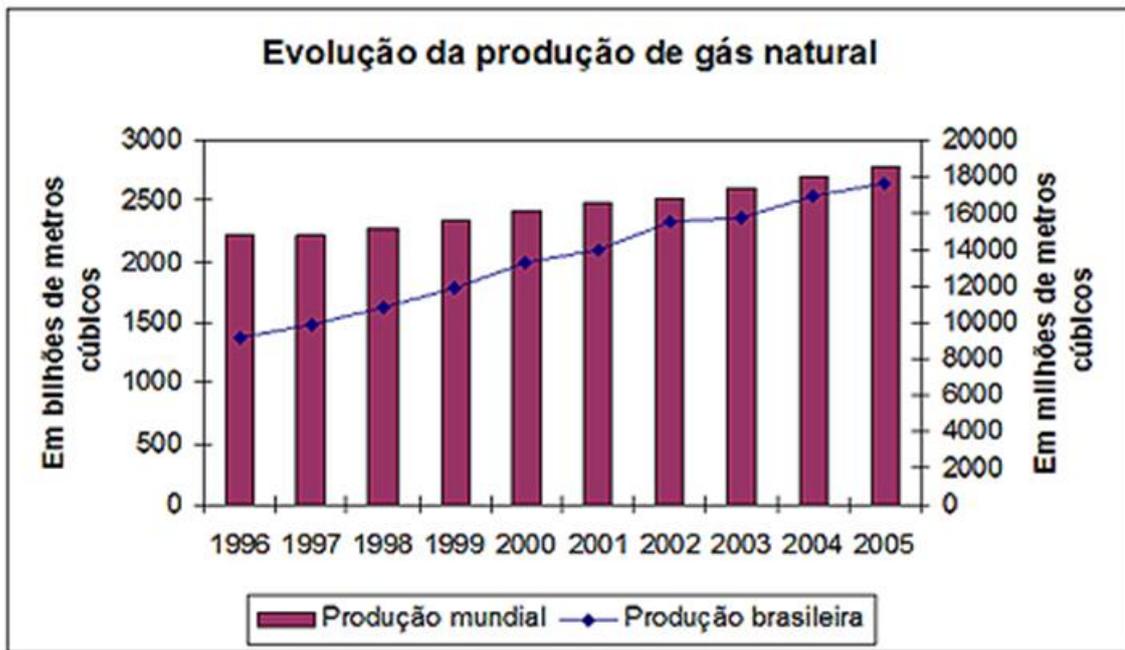


Figura 2.1 Evolução da produção de gás natural no Brasil e no mundo [3].

falta de infra-estrutura de transportes, 18% do gás foi reinjetado nos poços produtores e 10,4% perdido ou queimado em flares. Além disso, 15,8% foram destinados ao consumo próprio das empresas produtoras. A perspectiva da Petrobrás é que, em 2011, sua produção no país atinja 71 milhões de metros cúbicos por dia. A expansão da produção deve-se dar principalmente na Bacia de Santos, Campos e Espírito Santo. Outras empresas também trabalham nessa área no país, como a Eni e a Shell, mas de maneira ainda muito incipiente.

Atualmente, o gás natural é usado principalmente para aquecimentos residenciais e industriais, bem como para a geração de energia elétrica. No entanto, a sua conversão para produtos de maior valor agregado ainda é muito pequena. Assim, existe o grande interesse do aproveitamento do gás natural para: i) a produção de hidrogênio para o uso em célula a combustível com a finalidade de geração de energia elétrica, ii) a produção de gás de síntese ($H_2 + CO$) para a geração de combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL (*gas-to-liquid*), que é baseada na conversão do gás natural, inicialmente a gás de síntese e na produção de combustíveis líquidos através da síntese de *Fischer-Tropsch* [4]. Na aplicação como fonte para a geração de gás de síntese, as principais dificuldades consistem na alta demanda energética das reações e a tendência à formação de coque no sistema. Neste sentido, muitos estudos estão sendo dedicados a sanar estes problemas.

A grande abundância do gás natural e o seu baixo custo o tornam uma interessante matéria-prima para a produção de hidrogênio que, por sua vez, poderá gerar

energia elétrica a partir do uso em célula a combustível, o que o torna extremamente importante num futuro próximo. As células combustíveis são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência e confiabilidade e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. Além disto, a utilização do H₂ como combustível tem tido grande repercussão na atualidade e está associada, principalmente, à questão ambiental. A combustão do H₂ com ar produz somente água sem CO₂ como co-produto, fazendo com que o H₂ seja considerado um combustível limpo e com um grande atrativo ambiental [5-7]. Entretanto, a designação do H₂ como combustível limpo depende de como ele é obtido, pois a produção de H₂ a partir do metano e outros combustíveis fósseis através das reações de reforma é uma fonte indireta de CO₂.

As tecnologias de obtenção de hidrogênio e gás de síntese a partir do metano podem ser obtidas empregando-se diversas reações conhecidas como processos de reforma do metano.

2.2 Tecnologias Comerciais para Obtenção de Hidrogênio e Gás de Síntese a Partir das Reações de Reforma do Metano

A produção de hidrogênio ou gás de síntese com razões H₂/CO específicas para um determinado fim é alcançada por meio de três principais processos e uma combinação dos mesmos: a reforma seca (com CO₂), a reforma a vapor, a oxidação parcial e reforma autotérmica do metano, sendo que cada um deles apresentam vantagens e desvantagens.

2.2.1 Reforma Seca do Metano ou com CO₂ (RSM)

A reforma seca ou reforma do metano com CO₂ é uma reação endotérmica do metano com o dióxido de carbono, tendo como produtos principais o hidrogênio e monóxido de carbono numa razão de 1:1 [8].

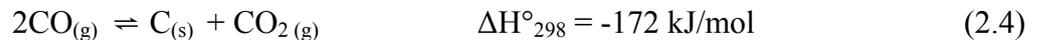


De acordo com a literatura [9], dependendo das condições experimentais, a reação reversa de deslocamento de água (2.2) e a reação de hidrogenação do CO, produzindo metano (2.3) podem ocorrer simultaneamente, e em maior intensidade dependendo principalmente do metal presente no catalisador.



Tanto a reação reversa do deslocamento de água quanto a reação de hidrogenação do CO são favorecidas a altas temperaturas, sendo que a faixa de temperatura que a reação de reforma do metano com CO₂ ocorre varia de 773 – 1023 K.

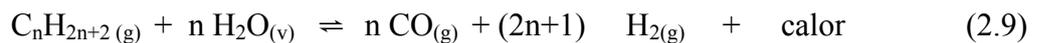
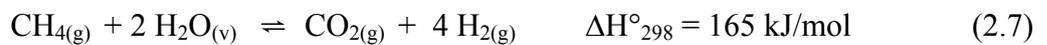
Dependendo de uma ampla faixa de condições operacionais, reações paralelas podem ocorrer juntamente com a reação de reforma seca (2.1), levando à formação de carbono via reação de *Boudouard* (2.4) e craqueamento do metano (2.5) [10], representadas abaixo:



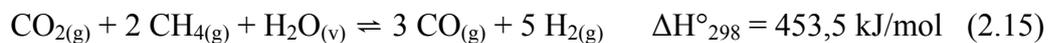
A vantagem desta tecnologia é que durante o processo de obtenção do gás de síntese uma baixa razão H₂/CO é formada, o que é bastante desejável em processos industriais de produção de formaldeído e ácido acético [11]. Além disso, outra vantagem do ponto de vista ambiental é o consumo do dióxido de carbono, reduzindo a emissão deste componente que é um dos principais causadores do efeito estufa [12]. No entanto, além de formar CO, a grande desvantagem deste processo é o grande potencial para a formação de coque, devido a altas temperaturas necessárias para atingir altas conversões [13], onde a velocidade da reação de craqueamento do metano (2.5) é mais rápida que a velocidade de remoção de carbono pela água obtida na reação descrita em (2.2).

2.2.2 Reforma a Vapor do Metano (RVM)

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos constitui a maior via de produção de hidrogênio e gás de síntese [8]. Industrialmente, a reação química entre metano e vapor de água (2.6), gerando principalmente hidrogênio e monóxido de carbono, é conduzida em reatores catalíticos multitubulares, operando a 723-1223 K e pressão de 1 a 3 MPa. O processo global consiste de três reações reversíveis, duas altamente endotérmicas (2.6 e 2.7) e outra moderadamente exotérmica (2.8), que é a reação de deslocamento gás-água ou mais conhecida como *shift*. Os hidrocarbonetos de cadeia mais longa que estão presentes no gás natural também reagem com o vapor de água de maneira similar (2.9).



Além destas reações, o processo de reforma a vapor envolve outras reações catalisadas:



As reações (2.6) e (2.8) são reversíveis e muito rápidas, estando normalmente em equilíbrio durante o processo. A composição do produto gasoso a partir de um reator convencional de reforma é, portanto, governada pela termodinâmica. Embora a estequiometria da reação apresentada pela equação (2.6) sugira a necessidade de apenas um mol de água por mol de metano, um excesso de vapor normalmente é adicionado para que o equilíbrio das

reações (2.7 e 2.8) mova em direção a produzir mais CO_2 ao invés de CO . Este procedimento evita a deposição de carbono via a reação da equação (2.11). A reação (2.6) é uma reação altamente endotérmica, sendo a temperatura de operação da maioria das unidades de reforma a vapor do metano na entrada do reator entre 723 e 923 K e na saída entre 973 e 1223 K, dependendo da aplicação. A necessidade de operar a estas temperaturas introduz vários problemas. Um deles é a estabilidade térmica do catalisador [14]. No entanto, o principal problema é a formação de coque, de acordo com as reações apresentadas pelas equações (2.11) a (2.14). Estas reações estão em equilíbrio termodinâmico e a formação de coque por meio das equações (2.11) e (2.13) torna-se menos favorecida com o aumento da temperatura [15], enquanto torna-se importante via reações (2.12) e (2.14).

As condições ideais de operação da reforma a vapor do metano para diminuir a deposição de coque, ou seja, altas razões vapor/carbono e elevadas temperaturas, introduzem vários outros problemas, em especial, a sinterização e perda de área específica deste suporte e, conseqüentemente, da fase ativa. Por este motivo e por questões econômicas, trabalhar em baixas razões vapor/carbono é uma exigência industrial, visto que o consumo de energia e os gastos para vaporizar a água e aquecê-la até a temperatura de reação afetam significativamente o custo do hidrogênio e gás de síntese produzido. Portanto, um catalisador capaz de trabalhar nas condições exigidas e que apresente as propriedades de alta resistência à sinterização e deposição de carbono é o ponto fundamental para a evolução desta tecnologia, que atualmente utiliza um catalisador de Ni. Apesar do mais baixo custo deste catalisador, ele é menos ativo que catalisadores de metais nobres e mais propício a formação de coque, sendo necessário operar sob altas razões vapor/carbono.

O mecanismo de reforma a vapor ou com CO_2 apresentado na Figura 2.2 foi proposto por WEI e IGLESIA para catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [16], onde a primeira etapa é a ativação da molécula de metano em um sítio metálico (2.12), considerada irreversível e etapa determinante da reação. Esta reação também é a principal via de formação de coque na superfície metálica. Portanto, pode-se perceber que inibir a formação de carbono interfere diretamente na ativação e, por conseguinte, na conversão do metano.

De acordo com o mecanismo, inicialmente CH_4 reage numa seqüência de etapas elementares para a abstração sucessiva de átomos de H da molécula de CH_4 e formar carbono e hidrogênio quimissorvidos (C^* e H^*). Se sítios desocupados (*), correspondentes

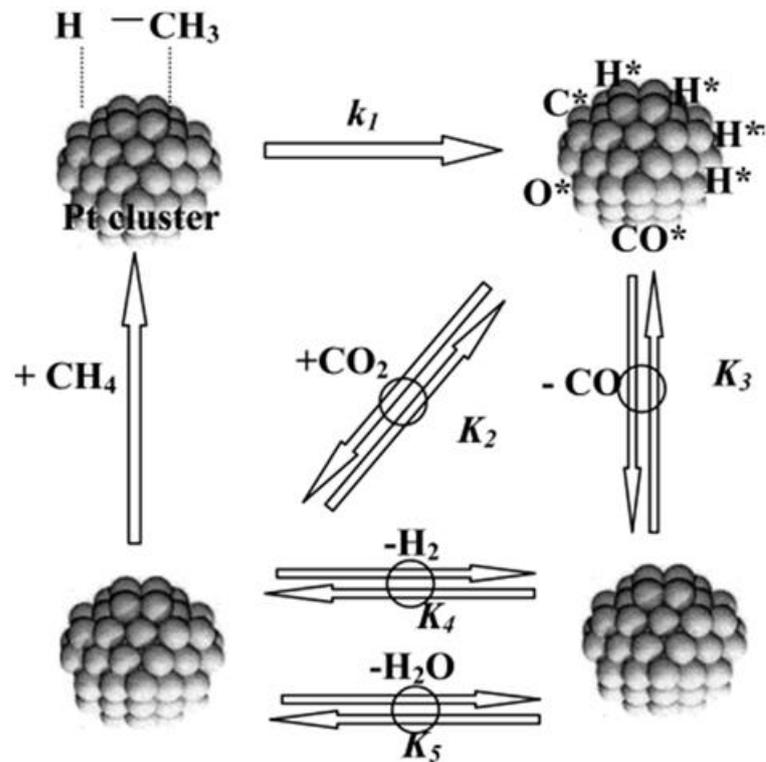


Figura 2.2 Seqüência de passos elementares para reações de CH_4 com H_2O ou CO_2 em superfícies de Pt [16]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

aos sítios de Pt livres, são as espécies reativas mais abundantes, somente a constante da etapa 1 (k_1) influencia na taxa de reação. Ou seja, a formação destas espécies é governada apenas pela quantidade de sítios nos *clusters* de Pt disponíveis para reação. Neste caso, as taxas são proporcionais à pressão de CH_4 e independentes da presença, identidade ou concentração específica dos co-reagentes CO_2 ou H_2O . A decomposição é seguida pela remoção de fragmentos derivados do metano usando intermediários derivados dos co-reagentes, isto é, há a ativação da molécula de H_2O , formando espécies O^* , que podem reagir com o C^* adsorvido e formar CO . O mesmo ocorre com o H^* , que reage com outro H^* adsorvido levando à formação de H_2 . Verifica-se, portanto, que a gaseificação de C^* depende fortemente da quantidade de O^* disponível na superfície metálica e que quanto mais moléculas de H_2O forem ativadas na superfície do catalisador menor será a deposição do coque

Medidas das concentrações dos reagentes e produtos durante as reações com H_2O e CO_2 indicaram que a reação de deslocamento gás-água (*shift*) estão equilibradas na Pt em todas as condições de reação. Logo, as etapas elementares de 2 a 5 da Fig. 2.2, que incluem todas as etapas requeridas para a *shift*, também devem estar quase em equilíbrio durante as reações de reforma do CH_4 .

2.2.3 Oxidação Parcial do Metano (OPM)

O processo de reforma por oxidação parcial é um dos métodos mais conhecidos e antigos de produção de hidrogênio que pode ser catalítico ou não-catalítico, representado pela seguinte equação:



A característica principal da OPM é a obtenção de uma razão molar H₂/CO próxima de dois, que é mais favorável para processos como a produção do metanol e a síntese de *Fischer-Tropsch* [17]. Neste processo, o metano (ou diferentes tipos de hidrocarbonetos) reage com uma quantidade limitada de oxigênio para produzir o hidrogênio, que depois é purificado. O metano (ou diferentes tipos de hidrocarbonetos) é normalmente aquecido na presença de ar ou oxigênio, sofrendo decomposição e produzindo hidrogênio, monóxido de carbono e resíduos. Este processo é seguido pela reação de *shift* (2.8), visando a purificação do H₂. A desvantagem da OPM é que na maioria das vezes precisa-se de oxigênio puro para as reações, assim como uma altíssima temperatura de operação (que pode chegar até 1673 K no processo industrial), o que compromete a estabilidade térmica dos catalisadores. A conversão para hidrogênio tem uma eficiência de 50% para plantas grandes. Para reduzir as emissões de CO₂ proveniente de reações paralelas, um sistema de captura pode ser instalado, o que aumenta o custo de 25 a 35%. Por outro lado, a reação de OPM é exotérmica, sendo o consumo energético teoricamente reduzido e o custo do processo mais atrativo, o que torna cada vez mais interessante a utilização deste processo para a obtenção de gás de síntese.

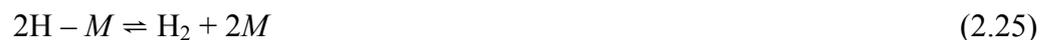
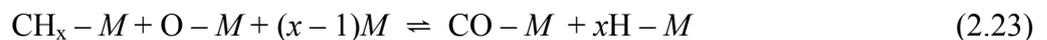
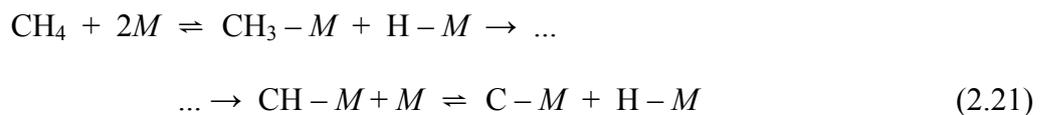
Apesar de muito antiga e da grande importância da reação de OPM para a produção de gás de síntese, existem grandes controvérsias na literatura sobre o mecanismo da OPM [18,19-22]. Na literatura recente, dois mecanismos têm sido propostos para esta reação [30], o mecanismo direto ou via um passo (pirólise-oxidação), onde CO é formado como produto primário na zona de entrada do catalisador através da reação de espécies de oxigênio superficiais com espécies carbonáceas provenientes da pirólise do metano [23], e o indireto ou via dois passos (mecanismo de combustão-reforma), que envolve a combustão do metano na primeira etapa para produzir H₂O e CO₂, os quais subseqüentemente reagem com o excesso de metano para formar CO e H₂ [24]. O mecanismo indireto foi primeiramente proposto por PRETTRE e colaboradores [24], baseados no estudo da reação de CH₄ e O₂ sobre um

catalisador de 10% de Ni em suporte refratário. Os autores observaram uma diferença de temperatura entre a entrada e a saída do leito catalítico durante a reação de OPM, com um aumento de temperatura na entrada e temperatura mais baixa na saída. Portanto, eles concluíram que o mecanismo envolve inicialmente a combustão do metano, produzindo CO₂ e H₂O, seguida das reformas a vapor e seca do restante do metano.

A reação que envolve o mecanismo indireto inicia-se com a combustão total da molécula de CH₄ produzindo CO₂ e H₂O (2.18). Em seguida, o metano não reagido produz gás de síntese mediante as reações RSM (2.19) e RVM (2.20). Como a RVM é fortemente influenciada pelo deslocamento gás-água (2.8), esta reação também pode ocorrer.



A reação de OPM se processa pelo mecanismo direto quando se trabalha a elevadas temperaturas e altas velocidades espaciais, ocorrendo através da reação de espécies de oxigênio superficiais adsorvidos (O_{ads}), provenientes da dissociação da molécula de O₂ (2.22) em um átomo de metal (M) com espécies carbonáceas provenientes da pirólise do metano (2.21), produzindo CO e H₂ [25]:



Pelo mecanismo direto, a etapa limitante da OPM envolve o consumo de $\text{O} - M$ (2.23), pois o O_{ads} pode se dessorver da superfície e formar oxigênio monoatômico gasoso. Este, por sua vez, é muito mais reativo e menos seletivo que o O_{ads} , produzindo CO₂ e H₂O. Entretanto, independentemente do mecanismo, a ligação $\text{O} - M$ proveniente da ativação e

adsorção da molécula de O_2 exerce um papel fundamental da produção do gás de síntese: na formação da ligação $O - M$, sendo forte o suficiente para promover a dissociação da molécula de O_2 , e na decomposição da ligação $O - M$ para formar CO com CH_x , de força moderada para permitir a formação do CO sem desorver o O_{ads} e aumentar a seletividade para a oxidação total.

Do ponto de vista da aplicação prática, é desejável obter catalisadores tais que a reação preferencialmente proceda pelo mecanismo direto [26], uma vez que a combustão do metano altamente exotérmica na zona de entrada do leito catalítico envolvida no mecanismo indireto deve comprometer a estabilidade do catalisador. Assim, a primeira etapa do processo de OPM é importante para obter informações mecanísticas reais para a OPM sobre diferentes sistemas catalíticos, bem como para estudar a estabilidade dos catalisadores.

As altas temperaturas envolvidas no processo de OPM assim como a combustão do metano altamente exotérmica na zona de entrada do leito catalítico envolvida no mecanismo indireto favorecem a formação dos chamados pontos quentes (*hot spots*) e atribuem à OPM a característica de condição mais drástica para a desativação catalítica dentre as reações de conversão do metano a gás de síntese e hidrogênio. A adição de CO_2 na alimentação pode diminuir a presença dos mesmos e o acoplamento da OPM com a reforma seca pode ser vantajosa devido i) a obtenção de um processo endo e exotérmico; ii) a obtenção de um processo mais eficiente energeticamente; iii) a obtenção de uma razão H_2/CO entre 1 e 2, conveniente para a síntese de *Fischer-Tropsch* e iv) a redução dos pontos quentes que levam à sinterização da fase ativa.

2.2.4 Reforma Autotérmica do Metano (RAM)

A reforma autotérmica é uma interessante alternativa para a produção de gás de síntese a partir do metano, uma vez que esta reação combina a reforma a vapor com a oxidação parcial:



O acoplamento destas duas reações apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista técnico e econômico devido i) a redução da quantidade de energia requerida pelo processo graças à contribuição exotérmica da OPM; ii) a redução do custo do processo pela simplificação da planta que utiliza a energia no mesmo local onde foi gerada e iii) a produção de gás de síntese com maior flexibilidade na razão molar H_2/CO [27,28] pela manipulação das quantidades relativas de O_2 e CO_2/H_2O presentes na alimentação [29]. Além disso, a combinação das reações de RVM e OPM permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de pontos quentes (*hot spots*) no catalisador, provenientes da reação de OPM, reduzindo a desativação catalítica por sinterização e deposição de carbono [30].

A reforma autotérmica tem sido apontada como o processo mais adequado para a geração de H_2 para células combustíveis, devido à maior capacidade e eficiência energética [31]. Dessa forma, muitos trabalhos na literatura [32-36] têm como objetivo encontrar a melhor condição de alimentação (O_2/CH_4 e H_2O/CH_4) para obter a máxima produção de H_2 para o uso em células combustíveis. Muitos trabalhos foram desenvolvidos por meio de análise termodinâmica e simulação [37-40].

2.3 Catalisadores para as Reações de Reforma do Metano

O processo de reforma do metano escolhido para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese e os objetivos e limitações específicos de cada planta industrial definirão o catalisador mais adequado. O que se pode notar, entretanto, que muitas são as variáveis envolvidas no estudo de um determinado catalisador (preparação, suportes, concentração, condições de testes catalíticos), dificultando bastante uma comparação entre eles. Apesar disso, pode-se ressaltar que os catalisadores de Ni, do ponto de vista industrial, são mais interessantes devido à alta atividade e ao baixo custo, porém apresentam uma desativação muito rápida. Os catalisadores de metais nobres, obviamente bem mais caros, são muito ativos e seletivos e menos susceptíveis a formação e a deposição de carbono na superfície, apresentando uma menor desativação [41-50].

Num estudo de determinadas propriedades dos catalisadores aplicados às reações de RVM e OPM ou das próprias reações, como é o caso do presente trabalho, utilizam-se os chamados *catalisadores modelo*, que são aqueles que têm demonstrado resultados satisfatórios para tais reações numa condição tal que se possa acompanhar a

evolução do comportamento químico e catalítico do catalisador, ainda que estes catalisadores ou as condições adotadas não sejam os mais adequados para a aplicação industrial.

Na literatura, diversos autores [17,48,51-59] têm estudado a aplicação dos catalisadores de Ni e metais nobres de Pt, Pd, Rh, Ru e Ir nas reações de RVM e OPM e os seguintes aspectos têm sido explorados: i) a atividade intrínseca da fase metálica; ii) a estabilidade do catalisador frente à deposição de carbono e iii) o tipo de suporte mais adequado para melhorar a atividade e estabilidade dos catalisadores.

Os catalisadores de metais nobres apresentam alta atividade para as reações na presença de oxigênio e são menos susceptíveis ao envenenamento por enxofre e carbono que outros metais [60]. A Pt e o Pd são geralmente os mais usados em reações de oxidação [28], sendo Pt mais ativa para reações de combustão de hidrocarbonetos e Pd para reações de oxidação do CH₄ [61-64]. Contraditoriamente, uma maior atividade da Pt para as reações de oxidação foi apontada por BALL e STACK [65]. Sendo assim, um catalisador modelo de Pt é bastante adequado para o presente estudo.

WEI e IGLESIA [16] reportaram que os catalisadores de Pt apresentam as maiores atividades para as reações de RVM e RSM (Fig. 2.3(A)) que os catalisadores de Ir, Rh e Ru, numa dada dispersão metálica e independentemente do suporte. A conclusão desses autores discordou totalmente daquela do trabalho publicado alguns anos antes por HICKS e colaboradores [66], onde os autores verificaram que a dispersão da Pt depende do tipo de suporte e do método de preparação e, mesmo a dispersões bastantes baixas, eles observaram o comportamento de alta atividade da Pt. Tendências exatamente opostas também foram apresentadas, recentemente, por NØRSKOV e colaboradores [67] através de cálculos teóricos e experimentais, onde Pt apresenta atividade bastante inferior a Ru e Rh numa dada dispersão, sendo bem pouco ativa a baixas dispersões (Fig. 2.3(B)). O único consenso neste aspecto, portanto, é sobre a forte influência da dispersão metálica na atividade catalítica.

As oxidações de hidrocarbonetos saturados, especialmente de cadeia curta, ocorrem mais rapidamente em catalisadores de Pt com cristalitos maiores, ou seja, com baixa dispersão metálica [68-70]. Para as reações que envolvem a presença de vapor (H₂O), entretanto, a atividade aumenta quando o tamanho da partícula diminui. É verdade que o tamanho dos cristalitos está diretamente relacionado à dispersão. Porém, dentro de um limite de tamanho definitivamente pequeno, o tamanho da partícula metálica afeta consideravelmente a atividade das reações que envolvem a quebra da ligação C-C, em razão das mesmas apresentarem sensibilidade à estrutura [69]. ROSTRUP-NIELSEN [71], estudando catalisadores de Ni suportados para a RVM, observou que sítios do tipo defeitos –

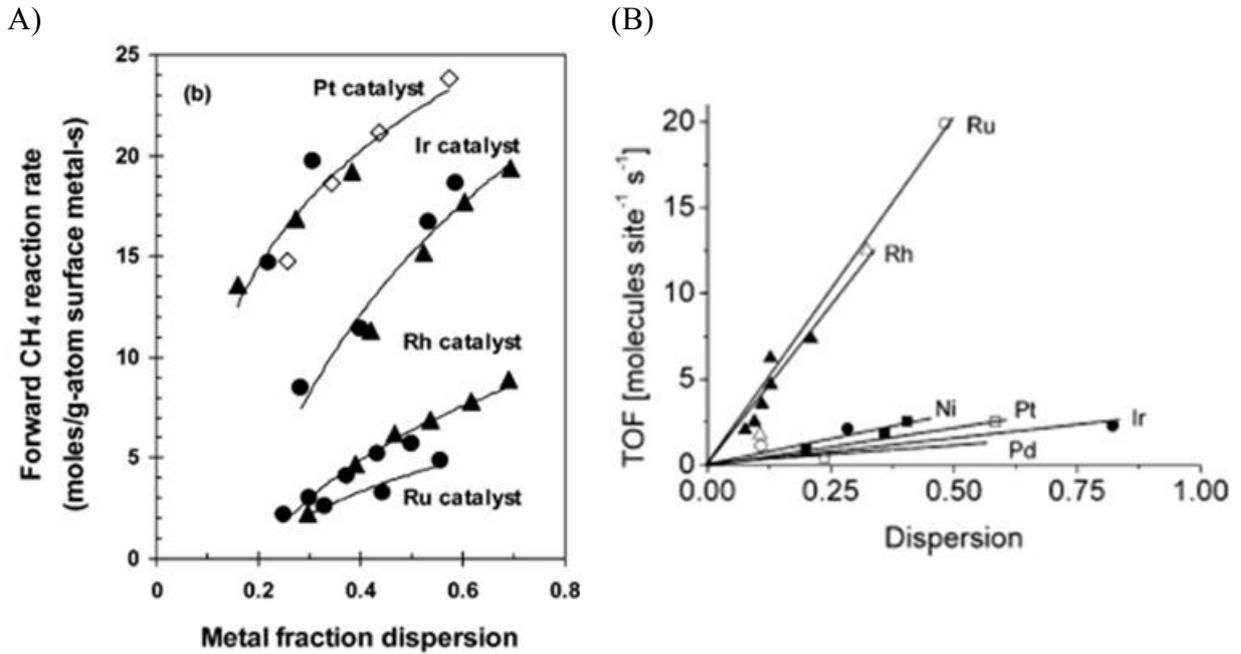


Figura 2.3 Taxa da reação de RVM do CH₄ em função da dispersão metálica dos catalisadores suportados segundo (A) WEI e IGLESIA [16], utilizando (▲) ZrO₂, (●) γ -Al₂O₃ e (◇) ZrO₂-CeO₂ como suportes e (B) NØRSKOV e colaboradores [67]. (Figuras reproduzidas com autorização dos autores)

planos de Ni(110) - são mais ativos que os terraços - planos de Ni(111), o que está relacionado à alta densidade eletrônica dos sítios do tipo defeitos (*steps* ou *corners* e *kinks*) [41], que são átomos na superfície com menor número de coordenação. WEI e IGLESIA [17,59] também atribuíram os maiores valores de TOF (*turnover rates*) na RVM à presença de átomos de Pt coordenados na superfície de forma insaturada, mais eficientes na ativação da molécula de metano e formados preferencialmente em pequenas partículas de Pt.

A partir dessas considerações, atenções especiais devem ser direcionadas à dispersão metálica e tamanho de cristalitos de Pt para um catalisador de reações do CH₄, onde a presença de sítios do tipo defeitos no metal é fundamental para um catalisador de reforma, enquanto ambos os sítios, defeitos e terraços, devem estar presentes na superfície de um catalisador de oxidação. Deve-se ter em conta ainda que a adição de altos teores de Pt favorece a formação dos planos Pt(111), bastante denso pelo elevado número de coordenação do metal ($NC_{Pt}=12$), enquanto baixos teores de Pt facilitam a dispersão da mesma, diminuindo o tamanho dos *clusters* e formando superfícies mais defeituosas como os planos do tipo Pt(110). A representação do arranjo dos átomos nos planos Pt(100), Pt(110) e Pt(111) de

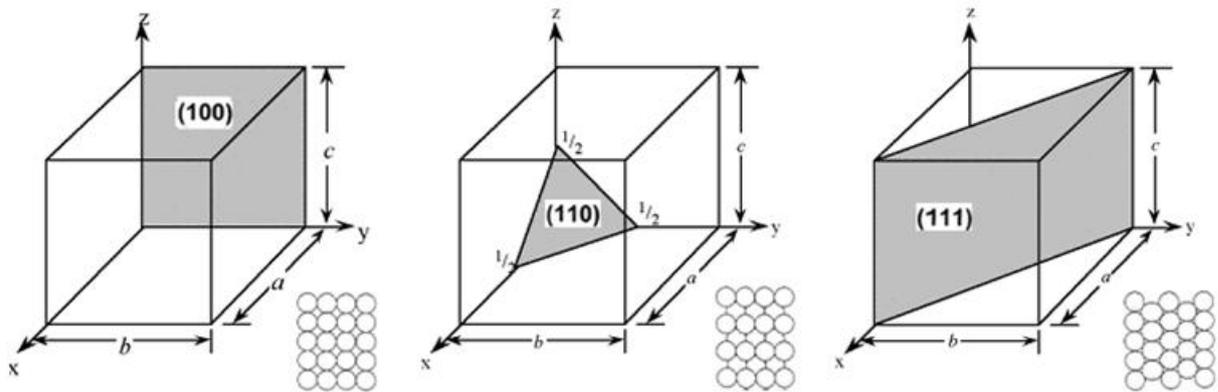


Figura 2.4 Projeção espacial dos planos (100), (110) e (111) nos cristais de Pt e seus respectivos arranjos de átomos com empacotamento tipo cúbico de face centrada [72].

cristais de metais com empacotamento tipo cúbico de face centrada está ilustrada na Figura 2.4 e uma simulação computacional dos tipos de sítios numa superfície metálica está ilustrada na Figura 2.5.

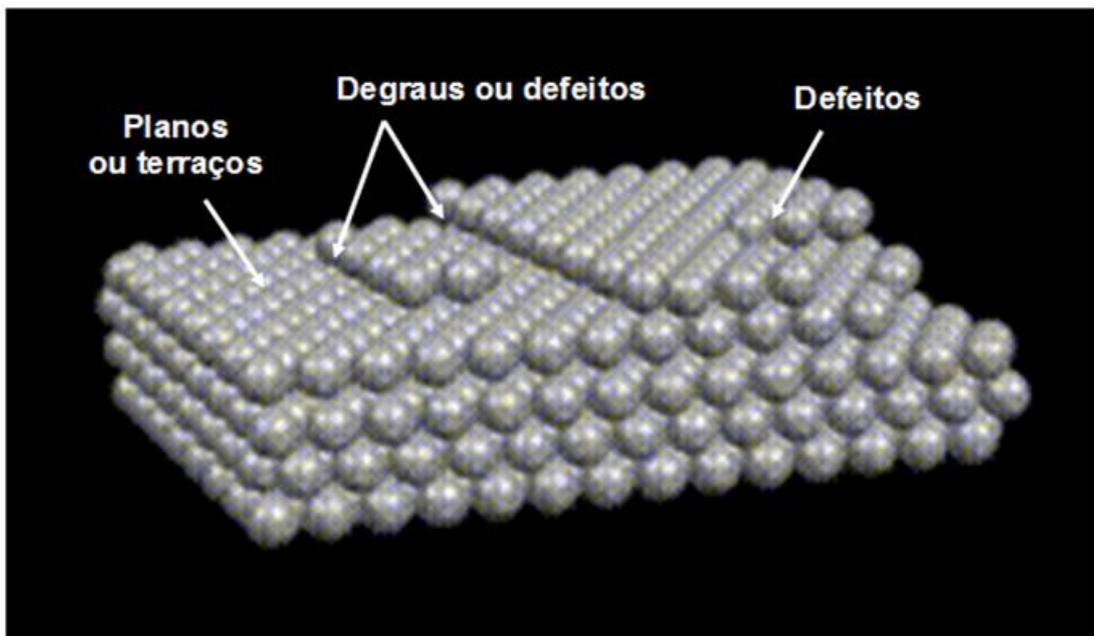


Figura 2.5 Simulação computacional dos tipos de sítios numa superfície metálica [73].

2.4 Desativação Catalítica

A desativação catalítica é a perda da atividade e/ou seletividade catalítica com o tempo e é especialmente importante em materiais catalíticos expostos a altas temperaturas como os catalisadores automotivos (*three way catalysts* - TWC). A definição precisa da

desativação é difícil, pois se trata de um fenômeno complexo e vai depender da área de aplicação. No presente trabalho a desativação catalítica pode ser definida como um fenômeno no qual a estrutura ou o estado do catalisador muda, levando à perda dos sítios ativos na superfície do catalisador e diminuindo a desempenho do mesmo. Portanto, trata-se de um fenômeno indesejável em qualquer processo e, no presente contexto, pode ter inúmeras causas sumarizadas em categorias maiores: a mudança da fase ativa (oxidação, volatilização, inativação), a formação de coque, a contaminação (por enxofre ou outras impurezas) e a sinterização metálica e do suporte (efeito térmico) [74-78]. Os principais mecanismos de desativação estão ilustrados na Figura 2.6. A obtenção de catalisadores resistentes à desativação catalítica é de grande importância e, por isso, tem sido amplamente estudada. Um bom entendimento dos fatores que levam à desativação catalítica é crucial para o desenvolvimento de catalisadores estáveis para as reações de reforma do CH₄. Considerando que catalisadores de metais nobres são, geralmente, insensíveis à desativação por oxidação e que processos antecedentes à reação removem drasticamente os contaminantes, as principais causas da desativação catalítica a serem estudadas neste trabalho são a formação de coque e a sinterização metálica e do suporte.

2.4.1 Formação de Coque

A desativação catalítica pela formação de coque algumas vezes é entendida como um tipo de envenenamento, onde uma substância interage forte e irreversivelmente com os sítios ativos, comprometendo-os, mas em alguns casos é tratada como um inibidor, cuja interação é mais fraca, podendo ser reversível.

A formação de carbono acontece principalmente de duas formas já mencionadas: i) pelo desproporcionamento do CO ou reação de *Boudouard* (equação 2.4) e ii) pela decomposição ou craqueamento do metano (equação 2.5). O coque é constituído por substâncias contendo carbono com diferentes estruturas que podem ser cristalinas (grafite) ou amorfas. Alguns autores [18,79] identificaram três diferentes tipos de espécies de carbono ou coque na reforma a vapor de hidrocarbonetos: o pirolítico, originado do craqueamento do metano em torno de 873 K; o encapsulante, formado por polimerização a menos de 773 K e o carbono do tipo *whisker*, formado a temperaturas superiores a 723 K. O carbono pirolítico pode ser eliminado aumentando-se a razão vapor/carbono no sistema reacional, enquanto os

outros dois tipos de coque são mais difíceis de evitar, pois sua formação pode ser catalisada pelo metal na reação de reforma.

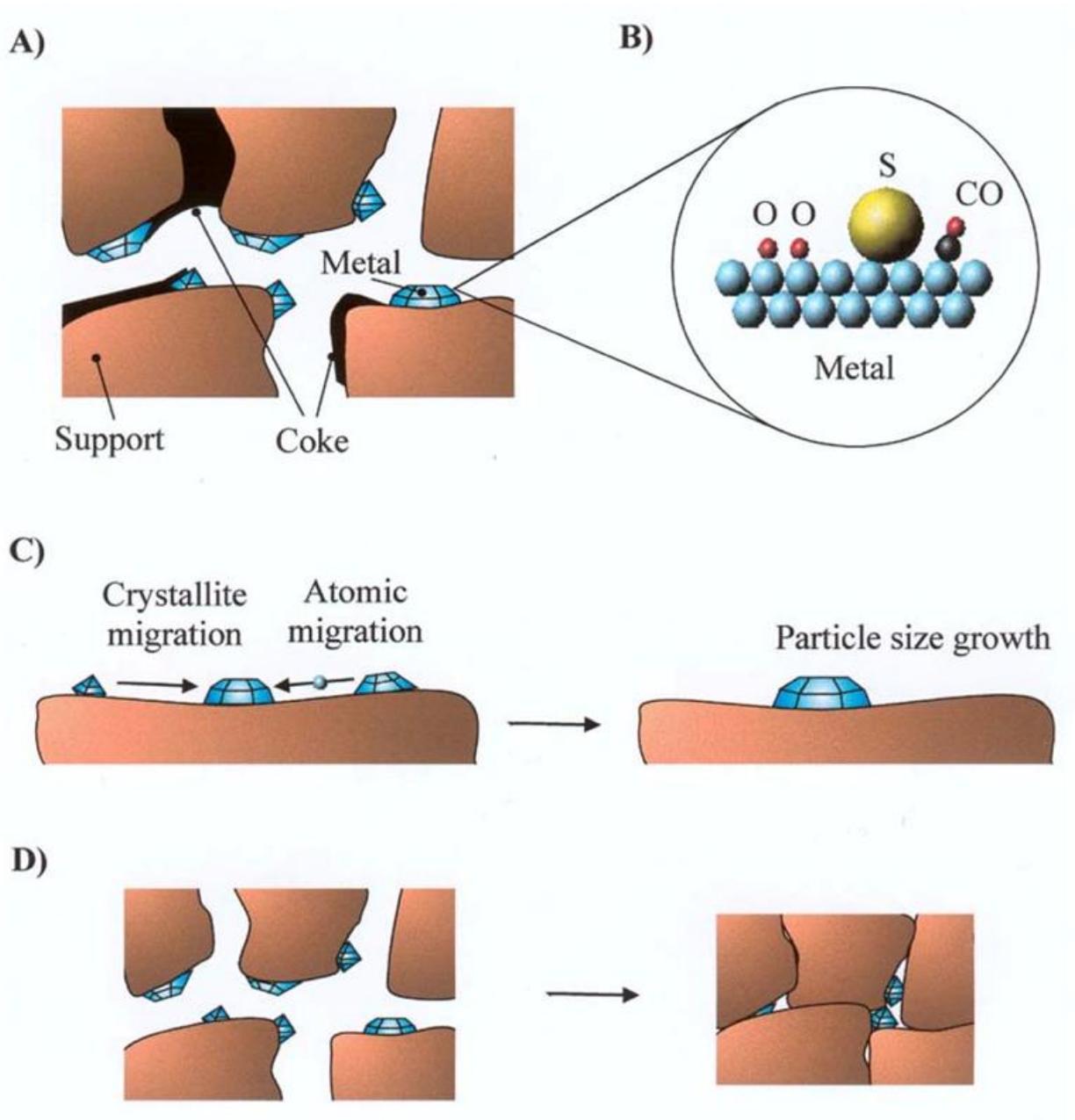


Figura 2.6 Mecanismos de desativação catalítica: A) formação de coque; B) envenenamento; C) sinterização das partículas metálicas ativas por migração atômica ou de cristalitos e D) sinterização ou transição de fase sólido-sólido do suporte propiciando o encapsulamento das partículas metálicas ativas ou a migração das mesmas [78]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

A desativação de catalisadores metálicos suportados pela formação de carbono é um grave problema nas reações de reforma do metano e hidrocarbonetos, em geral. A formação de coque geralmente leva à desativação catalítica devido: i) cobertura da superfície metálica; ii) bloqueio dos poros do catalisador, e/ou iii) desintegração física do suporte do catalisador. A perda de atividade catalítica e a destruição física do catalisador por depósitos de carbono podem ocorrer rapidamente (dentro de horas ou dias) sob condições desfavoráveis. Assim, a compreensão e o controle destes efeitos são de fundamental importância tecnológica e econômica.

Neste sentido, diversos estudos vêm sendo realizados no intuito de reduzir a formação de carbono e melhorar a eficiência do processo de reforma. Os meios empregados são baseados no mecanismo pelo qual o carbono é formado [80-82]. A razão vapor/carbono e a temperatura são parâmetros importantes que afetam a desativação por coque na RVM. Foi encontrado que o limiar de deposição de carbono é deslocado para menores razões vapor/carbono com o aumento de temperatura [80]. Assim, a formação de coque pode ser minimizada pelo aumento da temperatura de reação e/ou razão vapor/carbono.

O emprego de dopantes pode ser uma alternativa interessante na prevenção da formação de coque com pequeno efeito na RVM. O enriquecimento superficial por dopantes (Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ag) poderia formar “*clusters*” os quais definiriam um “*ensemble*” preferencial para o depósito de carbono. No entanto, não está certo se os dopantes atuam para prevenir a formação das espécies de carbono ou para delinear a formação de “*ensembles*” na superfície [15]. O uso de pequenas quantidades de metais alcalinos como dopantes pode dificultar o craqueamento do metano e, assim, reduzir a formação de coque via mudanças de acidez do suporte e na superfície do metal, de acordo com o estudo de BENGAARD e colaboradores [83]. Entretanto, em ambos os casos, a adição do metal alcalino também pode levar a conversões de metano mais baixas e é preciso encontrar um bom compromisso entre o tipo e quantidade de dopante com a atividade do catalisador.

Uma alternativa ao problema de desativação por coque sem redução da atividade é a remoção do coque após ele ter se formado. O emprego de promotores que aumentam a adsorção de O_2 e H_2O promove a gaseificação do coque mais facilmente. HOURIUCHI e colaboradores [80] mostraram que óxidos metálicos básicos reduzem a formação de carbono por meio de tal mecanismo de gaseificação. ROSTRUP-NIELSEN [84] observou o mesmo efeito em catalisadores de Ni suportados em MgO e o atribuiu ao aumento da ativação da molécula de água e, então, da remoção do carbono superficial.

2.4.2 Sinterização Metálica e do Suporte (Efeito Térmico)

A desativação térmica dos catalisadores é um processo físico que ocorre em altas temperaturas devido à perda da área específica decorrente do crescimento do cristalito metálico (Fig. 2.5(C)), à perda da área específica do suporte decorrente do colapso dos poros da estrutura (Fig. 2.5(D)) e/ou a transformações químicas de qualquer uma das fases. Os dois primeiros processos são comumente chamados de sinterização e o terceiro é conhecido como transição da fase sólido-sólido em altas temperaturas (Fig. 2.5(D)) [74-78]. As elevadas temperaturas assim como mudanças bruscas de temperatura provocam a desativação térmica, sendo acelerada na presença de oxigênio e vapor de água.

2.4.2.1 Sinterização Metálica

A sinterização metálica é a perda da superfície ativa do metal devido ao crescimento do mesmo, que ocorre via aglomeração e coalescência de pequenos cristalitos em cristais maiores [85,86], seja pela migração de átomos ou dos próprios cristalitos. Esta migração, por sua vez, pode ocorrer via difusão superficial ou fase gasosa. A migração via difusão superficial está ilustrada na (Fig. 2.5(C)) e a sinterização ocorre via cristalitos menores que tendem a sumir e formar cristalitos maiores, ou por colisão e coalescência de dois cristalitos menores [18,78, 87, 88]. A migração via fase gasosa ocorre através de um intermediário de baixa energia de sublimação e é favorecida em altas temperaturas [71].

A temperatura e a atmosfera da reação são fatores muito importantes no processo de sinterização metálica. Por exemplo, a taxa de sinterização aumenta exponencialmente com a temperatura e, no caso de metais preciosos torna-se significativa acima de 873 K, dependendo do tamanho dos cristalitos [77]. A presença de água e oxigênio também acelera o processo de sinterização [18], pois uma atmosfera oxidante promove a formação de espécies de óxidos metálicos que, geralmente, têm energias de sublimação mais baixas que as respectivas espécies metálicas, tendendo a sublimar com o aumento de temperatura e sinterizar via fase gasosa.

Além da temperatura, atmosfera e tempo, a taxa de sinterização também depende de vários outros fatores, tais como o tipo e o teor do metal, o tamanho dos cristalitos dispersos na superfície desse metal, a composição e termoestabilidade do suporte e a interação metal-suporte.

2.4.2.2 Sinterização do Suporte

Os catalisadores de metal suportado são assim requeridos para que a fase ativa, o metal, possa ser dispersa na forma de cristalitos bem pequenos de forma a se obter uma grande área metálica, com grande número de sítios ativos expostos. Todavia, diversos estudos têm mostrado que a natureza do suporte pode influenciar no desempenho do catalisador. O suporte, portanto, deve apresentar boa estabilidade nas condições de aplicação do catalisador (no caso, elevadas temperaturas, presença de água e atmosfera fortemente oxidante), boa capacidade de dispersar a fase ativa bem como de ancorar as partículas metálicas e evitar a difusão ou sublimação das mesmas.

A sinterização do suporte é a perda da área específica deste decorrente do colapso dos poros da estrutura ou transição de fase sólido-sólido (Fig. 2.5(D)), favorecendo a sinterização do metal já que lhe proporciona maior mobilidade. As transições de fases tipicamente ocorrem num suporte.

2.4.2.2.1 O Suporte Alumina

O termo alumina abrange um grande número de produtos que apresentam propriedades e aplicações variadas como adsorventes, catalisadores, materiais cerâmicos, abrasivos e refratários, além de matéria prima na manufatura do metal alumínio. É obtida, principalmente, pelo refinamento no processo Bayer do mineral bauxita e pode ser dividida em três categorias: hidróxidos de alumínio, aluminas ativadas e aluminas calcinadas [89].

Os hidróxidos de alumínio, particularmente os tri-hidróxido de alumínio (gibbsita), são numerosos e têm características físicas e químicas variadas, que lhes conferem grandes aplicações industriais principalmente como material de partida na preparação de outros compostos de Al, como também das aluminas. As propriedades físicas, a natureza química e a área específica obtidas pelo processo de desidratação do hidróxido de partida são importantes fatores que decidem as áreas de aplicação desses produtos. As aluminas ativadas são obtidas pela desidratação térmica de diferentes hidróxidos de alumínio em temperaturas entre 200-800 °C, cujos produtos apresentam porosidade e alta área específica, que são características desejáveis para obtenção de materiais para serem usados como adsorventes, catalisadores e agentes secantes. As aluminas calcinadas, obtidas pela calcinação de

hidróxidos de alumínio a altas temperaturas (1200 °C), podem ser usadas na indústria de cerâmicas, refratários e abrasivos [89].

O hidróxido de alumínio cristalino pode ser modificado em estruturas cristalinas bem definidas, como a gibsite $[(Al(OH)_3)]$, a bayerita e a nordstrandita, ou estruturas como a boemita e o diásporo (oxi-hidróxidos), que se apresentam organizadas em duas cadeias, como camadas duplas, no qual os átomos de Al estão ligados por um oxigênio, diferindo no arranjo das moléculas estendidas [90]. Entretanto, com exceção da boemita, a existência de outros hidróxidos cristalinos de alumínio tem sido objeto de controvérsia, mas a forma não-cristalina ou “amorfa” (também chamada gel ou gelatinosa) e da pseudoboemita fibrilar são bem aceitas. SANTOS e colaboradores [91] afirmaram que os cristais de boemita e pseudoboemita apresentam estruturas e propriedades físicas praticamente idênticas, e BOKHIMI [93] acrescentou que eles diferem apenas nos tamanhos cristalinos. O adjetivo fibrilar é aplicado ao hidróxido de alumínio coloidal que contém tanto fibrilas flexíveis como cristais simples [94], ou seja, a uma boemita fibrilar apresenta extrema variação nas dimensões dos cristalitos.

A boemita é, por sua vez, um dos cinco hidróxidos de alumínio cristalinos de existência comprovada, tanto natural, como sintética, chamado, obsoletamente, de monohidrato de alumínio. De fórmula $AlOOH$ é um mono-hidróxido de alumínio ou um óxido-hidróxido de alumínio [91]. Outra definição da boemita a descreve como um composto de Al^{+4} bem cristalizado, com composição química $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (com $1,0 < x < 2,0$), tendo distância interplanar basal na direção do plano (020) com valores de 6,7 Å [92] a 6,12 Å [91].

A alumina, principalmente na sua forma $\gamma-Al_2O_3$, é amplamente usada em catálise como suporte inerte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais porque é barato e estável a temperaturas relativamente altas, além de promover alta área específica para muitas aplicações industriais [90]. É também um dos mais importantes suportes de catalisadores metálicos utilizados nos processos industriais de reforma do metano e apresenta várias fases, desde a porosa $\gamma-Al_2O_3$ até a não porosa $\alpha-Al_2O_3$, sua forma mais estável e de menor área específica. As transições de fases e áreas específicas do precursor da alumina (a boemita, neste trabalho) em função da temperatura estão apresentadas na Figura 2.7. As transformações entre as fases de alumina, de acordo com CESQUINI [90], dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização, pois ela existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas ($\alpha-Al_2O_3$).

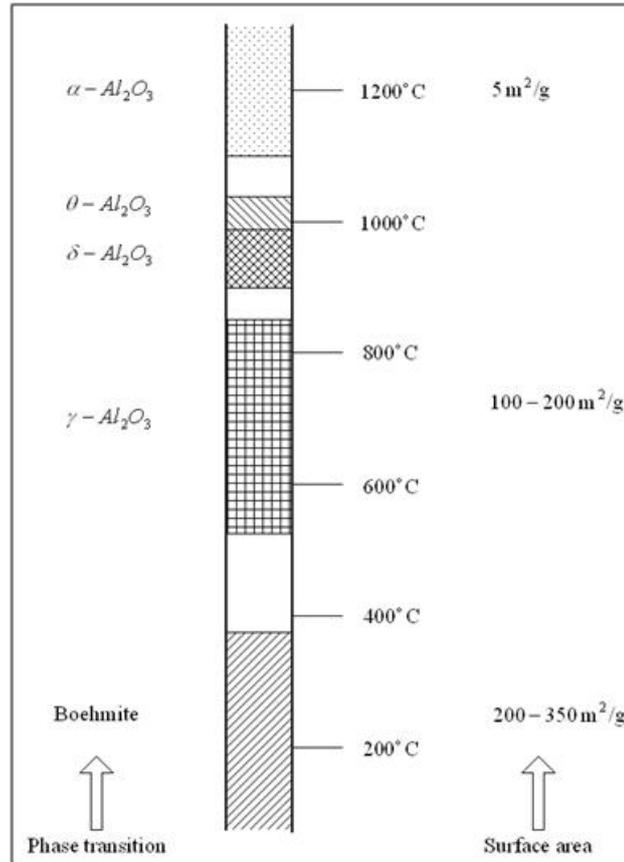


Figura 2.7 Transições de fases e áreas específicas do precursor da alumina (boemita) em função da temperatura [78]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

A boemita pode ser obtida calcinando-se oxi-hidróxidos de alumínio até 300 °C e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas acima de 1200 °C. No entanto, as outras fases de alumina estão sempre misturadas, porque o intervalo de temperaturas de transição de fase entre elas é muito estreito. O aquecimento causa desidratação e rearranjo, gerando uma série de aluminas de transição até se obter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: até 800 °C (o grupo γ , incluindo as fases ρ , χ e γ -aluminas, que são materiais de baixa cristalinidade) e entre 800 e 1000 °C (o grupo δ , incluindo as fases κ , θ e δ , melhor ordenadas, portanto com maior cristalinidade) [89]. A união e recristalização dos cristalitos de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ em θ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ começam em 1000-1100 °C. Após o aquecimento até 1200-1500 °C, esses cristalitos se unem completamente num cristal eletrônico denso e fino de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com perfil irregular. As estruturas cristalinas que caracterizam as fases γ , δ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a boemita encontram-se no Anexo A.

Como se pode observar, a estabilização da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não é usual a altas temperaturas, freqüentemente observando-se uma mistura das fases γ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com importantes percentuais desta última quando a alumina é preparada a partir de sais solúveis [95]. Logo, as condições de temperaturas elevadas e presença de vapor das reações de reforma promovem a gradual sinterização da alumina e comprometem sua habilidade em manter a fase ativa altamente dispersa. Nestas condições, os defeitos na superfície tornam-se mais móveis e reativos, fazendo com que haja uma maior interação entre as partículas da alumina, levando à transição de fase de γ para α e resultando na perda de área específica e sinterização metálica. A sinterização do suporte, neste caso, é a redistribuição do material sólido com fins de diminuir a energia superficial.

No estudo realizado por JOHNSON [96], os grupos hidroxilas na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exercem um papel importante no crescimento das partículas da alumina e no processo de sinterização e transição de fase. Baseada no modelo de Johnson, a Figura 2.8 mostra o crescimento das partículas de alumina por sucessiva eliminação de água, resultante da reação de dois grupos de hidroxilas pertencentes às partículas adjacentes. Esta reação gera ligações Al-O-Al e possibilita o contato de outras hidroxilas. O aumento da desidroxilação leva à formação da estrutura do tipo “*necks*”, acompanhada de considerável perda de área específica. Sob altas temperaturas e na presença de vapor de água, este processo pode ser intensificado, pois a concentração das hidroxilas superficiais se mantém, repetindo este mecanismo sucessivamente.

A presença de Pt [97,98] e óxidos metálicos de Fe, Ni e Cu [99,100] aceleram as transformações de fase da alumina por migração dos metais para o *bulk* do suporte,

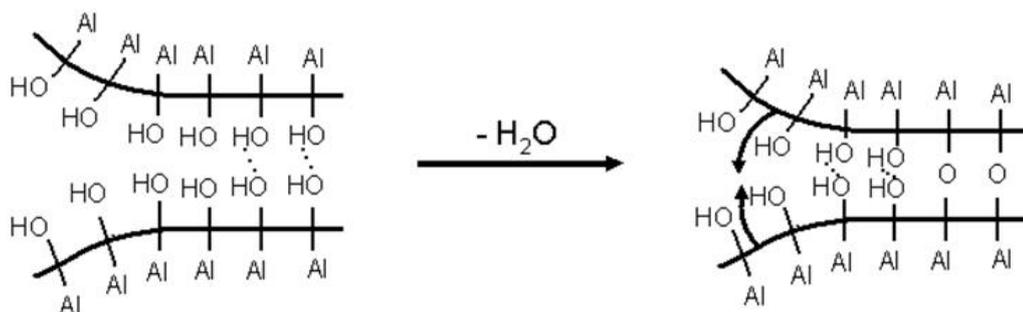


Figura 2.8 Mecanismo de perda de área específica pela desidroxilação superficial entre duas hidroxilas adjacentes.

especialmente quando estão em altas concentrações, como os metais não nobres. A presença de alguns aditivos, por outro lado, é conhecida por reduzir a sinterização do catalisador. BaO, CeO₂, La₂O₃ e ZrO₂ são exemplos de aditivos que melhoram a estabilidade da γ -alumina contra a sinterização na presença de grande teor de água [101].

2.5 Promotores dos Catalisadores

A adição de promotores aos catalisadores tem como objetivo evitar os processos responsáveis pela desativação catalítica. Nos processos de reforma do metano estudados neste trabalho a formação de coque e a sinterização foram apontadas como as principais causas de desativação catalítica. No caso de formação de coque, alternativas como controle de temperatura e razão vapor/carbono, além da adição de dopantes para constituição de *clusters* metálicos preferenciais à deposição de carbono ou para maior adsorção de O₂ e H₂O na superfície catalítica de forma a gaseificar o coque mais facilmente, foram comentadas anteriormente como procedimentos possíveis para a eliminação deste problema.

A adição de promotores será direcionada, então, à questão da desativação catalítica por sinterização do suporte que, por conseguinte, induzirá a sinterização metálica. Promotores diretamente contra a sinterização metálica também são possíveis. Entretanto, eles não são eficientes sob as drásticas condições de reforma do metano a serem utilizadas neste trabalho e a estabilização do suporte torna-se consideravelmente mais importante.

2.5.1 Promotores Estruturais

Diversos trabalhos têm demonstrado o efeito da adição de promotores de variados tipos que ajudam a estabilizar a área específica da alumina. Dentre eles, a adição de terras raras como óxido de lantânio [102] e de cério [100] à alumina tem destaque em virtude dos bons resultados alcançados. SCHAPER e colaboradores [102] estudaram a estabilidade da área superficial da alumina por meio da adição de óxido de lantânio. Neste estudo, γ -Al₂O₃ impregnada com uma solução aquosa de nitrato de lantânio foi submetida a um tratamento térmico em altas temperaturas (800 - 1100°C). Após a calcinação, os resultados de análise térmica diferencial das amostras com e sem promotor mostraram que a presença de óxido de lantânio reduziu a sinterização da γ -Al₂O₃. Os autores atribuíram o decréscimo da taxa de

difusão superficial à formação de aluminato de lantânio na superfície. A estabilidade térmica e estrutural de suportes alumina contendo diversos teores de óxido de cério sob tratamentos de oxi-redução até 1473 K foi consideravelmente melhorada pela prevenção da formação de α - Al_2O_3 [103]. O efeito foi relacionado à formação de Ce^{+3} como CeAlO_3 , o qual inibe o crescimento do cristal da alumina.

Existem várias sugestões para explicar a promoção estrutural da alumina por íons estabilizadores como os das terras raras. JOHNSON [96] sugere que esses íons substituem as hidroxilas na superfície, retardando os processos de transição de fases pela redução da velocidade de formação das ligações Al-O-Al. Segundo SCHAPER e colaboradores [102], o íon estabilizador pode ocupar a vacância na rede da Al_2O_3 reduzindo a difusão superficial, como também poderia formar um novo composto [104]. O que se percebe é que os íons do promotor estrutural devem ser volumosos para permanecer na superfície e reduzir a taxa de difusão. Portanto, os íons Ce são promotores estruturais bastante interessantes.

2.5.1.1 O Óxido de Cério e o Suporte CeO_2 - Al_2O_3

O cério é o elemento mais abundante das terras-raras. O óxido de cério (CeO_2) ou céria apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores e tem sido amplamente utilizado como promotor estrutural e eletrônico para o aumento da seletividade, atividade e estabilidade térmica dos catalisadores heterogêneos [105]. Possui estrutura fluorita (CaF_2), conforme representado na Figura 2.9, consistindo de uma disposição cúbica fechada de átomos metálicos com todos os vazios tetraédricos preenchidos por oxigênio. Cada íon Ce^{+4} é rodeado por 8 íons O_2^- , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O_2^- em torno de cada íon Ce^{+4} . Dado que o número de íons O_2^- é o dobro dos íons Ce^{+4} , o número de coordenação deles não é o mesmo de modo que 4 íons Ce^{+4} se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O_2^- [105,106].

A larga aplicação da céria deve-se às suas exclusivas propriedades ácido-base e redox e à alta capacidade de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras (OSC) como resultado da grande redutibilidade de Ce^{+4} , o qual é uma consequência da alta mobilidade do O^{2-} dentro da estrutura tipo fluorita da céria [107].

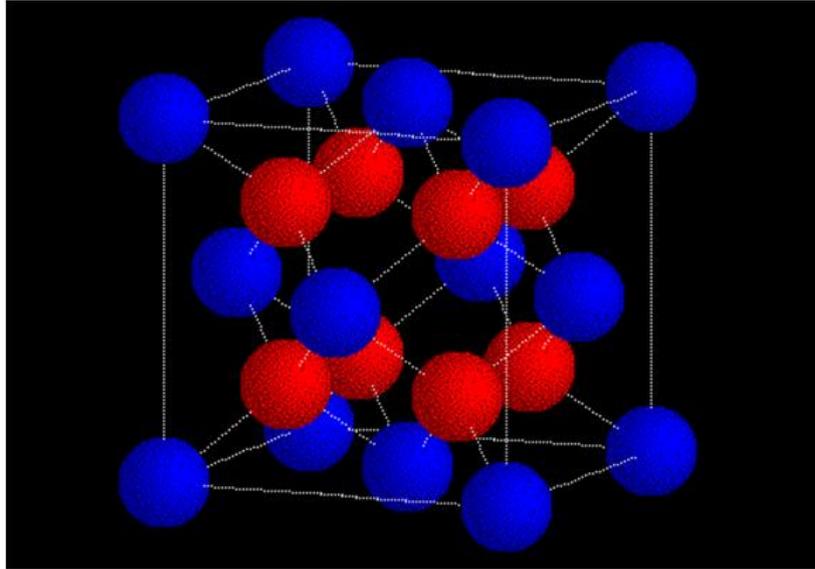


Figura 2.9 Célula unitária cúbica de face centrada do CeO_2 com a estrutura fluorita [106].

Estudos indicam que o comportamento catalítico de metais nobres suportados em CeO_2 está relacionado ao grande número de estados de oxidação do cério [105,107].

A céria, como promotor de catalisadores, tem um papel de destaque em dois dos mais importantes processos catalíticos comerciais em termos de relevância econômica e rendimento: i) a utilização da céria como componente chave em catalisadores TWC (catalisadores automotivos de três vias), para o tratamento dos gases de exaustão dos veículos automotores e ii) a utilização da céria para a remoção de SO_x no processo FCC (craqueamento catalítico do petróleo) [105,108,109]. Em catalisadores TWC, o óxido de cério atua como um promotor para melhorar a dispersão metálica dos metais Pt, Rh e Pd e um componente para o armazenamento de oxigênio [105,109]. Devido à sua propriedade redox, a céria pode armazenar o oxigênio em condições oxidantes e liberar em condições redutoras.

Além destas aplicações, o uso da céria tem um grande potencial na remoção da fuligem na exaustão dos motores a diesel, na oxidação de compostos orgânicos em águas industriais, como aditivo para os processos e catalisadores de combustão e nos catalisadores para as células combustíveis [105,109]. A céria também apresenta propriedades especiais para aplicação como suporte de catalisadores [105], as quais podem afetar as seguintes propriedades: i) a dispersão dos metais suportados, ii) a estabilidade térmica do suporte, iii) a interação metal-suporte em função da temperatura de redução e iv) a redução e oxidação dos metais nobres. Além da modificação das propriedades dos metais a céria apresenta propriedades especiais [105,108], tais como: i) a capacidade de estocar oxigênio, ii) a ativação

de moléculas como CO_2 e CH_4 , iii) promover a reação reversa do deslocamento gás-água e iv) a possibilidade de formar vacâncias na superfície e no *bulk*.

A céria pode formar óxidos não estequiométricos sob tratamento térmico em atmosfera de H_2 e vácuo. A exposição da céria a uma atmosfera oxidante, mesmo a temperatura ambiente, leva à re-oxidação dos óxidos, reconstituindo o CeO_2 . Na presença de alumina em atmosfera de H_2 em altas temperaturas, o CeO_2 pode reagir e formar o CeAlO_3 [105,108]. Devido ao comportamento de rápida oxidação e redução e um importante papel no mecanismo de reação, a céria apresenta-se como destacável suporte e promotor para as reações de RVM, com CO_2 e OPM [17,51-53,110,111]. As propriedades catalíticas do CeO_2 e dos materiais contendo o óxido de cério têm sido estudadas e revisadas extensivamente, porém o papel do suporte no comportamento catalítico, na resistência à deposição de carbono e no mecanismo de reação de RVM, com CO_2 e OPM não estão totalmente elucidados na literatura.

A desvantagem do CeO_2 como suporte isolado é, essencialmente, o seu custo elevado. Além disso, a preparação de materiais catalíticos a base de céria com área específica suficientemente alta ainda não é uma tecnologia bem dominada [15], apesar do desenvolvimento de novas metodologias visando acentuar as propriedades texturais e térmicas da céria para utilizá-la em suportes inertes como a alumina, sílica ou óxidos mistos [48, 105].

Apesar disto, suportes utilizando a alumina dopada com céria vêm sendo estudados [100,103]. Em um trabalho anterior do nosso grupo [112], os resultados obtidos para suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação da alumina convencional com solução de nitrato de cério para obtenção de diferentes conteúdos de CeO_2 (0,5, 1, 3, 6 e 12% em peso) mostraram que diferentes espécies de óxido de cério são formadas na superfície da alumina em função do conteúdo de CeO_2 [112]. As propriedades texturais, área específica e tamanho médio de poros da alumina são estabilizadas termicamente para o conteúdo de $\text{CeO}_2 < 6\%$ em peso. Os resultados sugerem também que existe uma forte interação entre a céria e a alumina para conteúdos de $\text{CeO}_2 < 3\%$ em peso, onde a céria na superfície da alumina possivelmente forma um CeAlO_3 . Todavia, para conteúdos de $\text{CeO}_2 \geq 3\%$ em peso também ocorre a formação de nanocristalitos de CeO_2 sobre a alumina, indicando a segregação das fases oxidadas. Sendo assim, pode-se perceber que a metodologia empregada não é adequada para se obter uma alumina dopada com maiores teores de céria com boa estabilidade a altas temperaturas, tal que a interação entre as fases seja conservada. A obtenção dos suportes mais adequados do tipo $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com elevada área específica e sem segregação de fases sob temperaturas elevadas vai depender, dentre outros fatores, do método de preparação.

2.5.1.2 O Método Sol-Gel

O método sol-gel é uma técnica útil para a preparação de materiais amorfos, bem como materiais estruturalmente ordenados. Este método representa uma rota de preparo de sólidos com características específicas, ou seja, permite obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade, área específica e polaridade superficial dos materiais [113,114], sendo atualmente usado em diversas áreas: materiais piezelétricos, sensores e biosensores, cerâmicas magnéticas, condutores, eletroquímica (eletrodos modificados, sólidos eletrolíticos, eletrocromismo), adsorventes cromatográficos e catalisadores [113,115].

O processo sol-gel envolve primeiramente a formação de um sol seguida pela formação de um gel. Um sol, suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas num líquido, pode ser obtido pela hidrólise e condensação de um precursor. A condensação das partículas do sol em uma rede tridimensional produz o gel, uma suspensão coloidal de partículas líquidas dispersas num sólido, como um sólido encapsulando um solvente. As vantagens deste processo estão em: i) obter materiais de alta pureza; ii) mudar as características físicas como distribuição de tamanho e volume dos poros; iii) variar a homogeneidade em nível molecular; iv) preparar amostras a baixas temperaturas; v) introduzir vários componentes em uma única etapa e vi) produzir amostras com variadas formas físicas.

A preparação sol-gel oferece excelente controle de mistura devido à sua habilidade de alterar e combinar a reatividade relativa dos precursores [116]. Outra vantagem de preparar amostras suportadas pelo método sol-gel é que a fase suportada, que pode ser um metal ou um óxido, pode ser introduzida durante a formação do suporte, ao invés de após a sua formação. Além desta conveniência, este mecanismo pode introduzir interações únicas metal-óxido ou óxido-óxido que são inacessíveis com outros métodos de preparação [116].

O precursor na preparação sol-gel pode ser um sal ou um alcóxido metálico dissolvido em um solvente apropriado ou numa suspensão coloidal estável de sol pré-formado. Em seu nível mais simples, a química sol-gel com alcóxidos metálicos pode ser descrita em termos de duas classes de reações nucleofílicas: hidrólise (2.28) e condensação (2.29) [116]. Considerando-se o alcóxido $[-M(OR)_n]$, onde M é um metal e R uma cadeia alquílica, tem-se esquematicamente:



As espécies condensadas formadas guiam a formação de oxopolímeros e, em seguida, de óxidos hidratados, quando um excesso de água é adicionado [116]. Segundo KO [116], na preparação sol-gel existem quatro etapas chaves que guiam um precursor a um produto particular: a formação do gel, a ação do gel, remoção do solvente e tratamento térmico. A versatilidade deste procedimento de preparação se baseia no número de parâmetros que podem ser manipulados em cada uma dessas etapas.

O tempo de gelatinização (*gel time*), tempo que a solução leva para sofrer o aumento de viscosidade, ou seja, transição do fluido viscoso ao gel elástico, também afeta as propriedades do gel [117]. No ponto de gel (*gel point*), há uma fase sólida contínua contendo uma estrutura que reflete a formação e relaxamento de partículas sob condições de crescimento específicas. Esta fase particular é a origem da evolução estrutural que tem lugar em todas as etapas subseqüentes do processo [116,117]. A ação representa o tempo entre a formação de um gel e a remoção do solvente. Assim, como o líquido do poro permanece na matriz, o gel não é estático e pode sofrer transformações [116,117], podendo ser proveitoso usar as condições de ação para mudar as propriedades do material. Para gels derivados de alcóxidos, a condensação entre grupos funcionais da superfície continua a ocorrer após o ponto de gel e levar a uma rede cristalina mais entrelaçada, mecanicamente mais forte e mais fácil manipular, e que é afetado pela temperatura, tempo e pH do líquido do poro [116].

Como o líquido do poro é evaporado da rede cristalina do gel, o processo de secagem é importante. A secagem supercrítica é um procedimento a alta pressão para eliminar a interface líquido-vapor e a pressão capilar que a acompanha, formando os aerogéis. É feita a temperaturas moderadas e possui uma vantagem adicional de preservar a estrutura amorfa do aerogel com alta porosidade, altas áreas específicas, baixas densidades aparentes e boa estabilidade textural. No entanto, alguns xerogéis (produtos da secagem evaporativa a pressões ambientes) podem ter propriedades físicas comparáveis aos aerogéis devido ao efeito da tensão superficial do solvente na microestrutura do material, sugerindo uma alternativa atraente no preparo de materiais de alta área específica e de baixa densidade a pressões ambiente [118]. De forma similar à ação, o gel não é estático durante a secagem, e esta pode ser vista como parte do processo global de ação [116].

Ainda em conformidade com os estudos de KO [116], um tratamento térmico é necessário para converter o xerogel ou aerogel a uma forma catalítica usual após a remoção do líquido dos poros. Geralmente o aquecimento é feito na presença de um gás reativo (fluxo de ar, oxigênio ou hidrogênio) a fim de queimar qualquer resíduo orgânico ou oxidar (ou reduzir) a amostra. Expondo a amostra a alta temperatura por um longo período de tempo leva

a *sinterese* e conseqüentemente uma diminuição da área específica. O processo também pode provocar a cristalização do material em diferentes formas estruturais. Então, as características físicas do produto após o tratamento térmico dependem de parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento, tempo e ambiente gasoso. É comum utilizar o tratamento térmico mais drástico, semelhante ao encontrado no reator catalítico, para garantir a estabilidade de suas propriedades texturais e estruturais durante a reação [116].

A simplificação do processo global de formação do gel capta a fenomenológica idéia chave que a rede cristalina tridimensional vem da condensação de espécies parcialmente hidrolisadas e os parâmetros que afetarem as reações de hidrólise e/ou condensação são prováveis, então, de interferir nas propriedades do produto. LIVAGE [117] apontou as taxas relativas de hidrólise e condensação como variáveis importantes. A mudança do tipo de precursor ou da sua concentração são maneiras efetivas de controlar as taxas de reação. Preparações a quente e a frio são ambas recomendáveis e podem ser usadas para aumentar e diminuir as taxas de reação, respectivamente. O solvente pode alterar a natureza do alcóxido ou afetar a reação de condensação diretamente. Solventes polares próticos, como a água, têm a tendência de reduzir a velocidade de condensação pela desativação do nucleófilo $[(OH)_2-Al-O]$ via interação de ponte de hidrogênio. Solventes polares apróticos, como o álcool isopropílico, não desativam o nucleófilo porque não apresentam hidrogênios capazes de formar pontes de hidrogênio [117]. A quantidade de água usada na preparação sol-gel e a taxa na qual ela é adicionada, a *taxa de hidrólise h* (número de mols de água por mol de metal alcóxido), também influenciam nas características do gel [116,119].

As inúmeras possibilidades da metodologia sol-gel de preparação, assim como as características principais dos materiais obtidos direcionadas pelo controle das etapas do processo estão esquematizadas na Figura 2.10: uma solução de alcóxido metálico pode seguir duas rotas: i) ser depositada na forma de um filme de xerogel e formar um filme denso por aquecimento ou ii) ser hidrolisada e polimerizada constituindo a fase sol, a qual tem diversas possibilidades de formar materiais diferenciados. A deposição da fase sol como um filme de xerogel também pode formar um filme denso. Partículas uniformes podem ser obtidas da precipitação da fase sol enquanto fibras cerâmicas são obtidas da centrifugação e tratamento térmico no forno da fase sol. A gelatinização da fase sol forma um gel úmido que constituirá um xerogel pela evaporação do solvente ou um aerogel por extração do solvente. O tratamento térmico do xerogel proporciona a formação de cerâmicas densas [120].

A síntese de alumina pura via processo sol-gel tem sido bastante estudada devido à grande importância tecnológica destes materiais e flexibilidade nas técnicas de

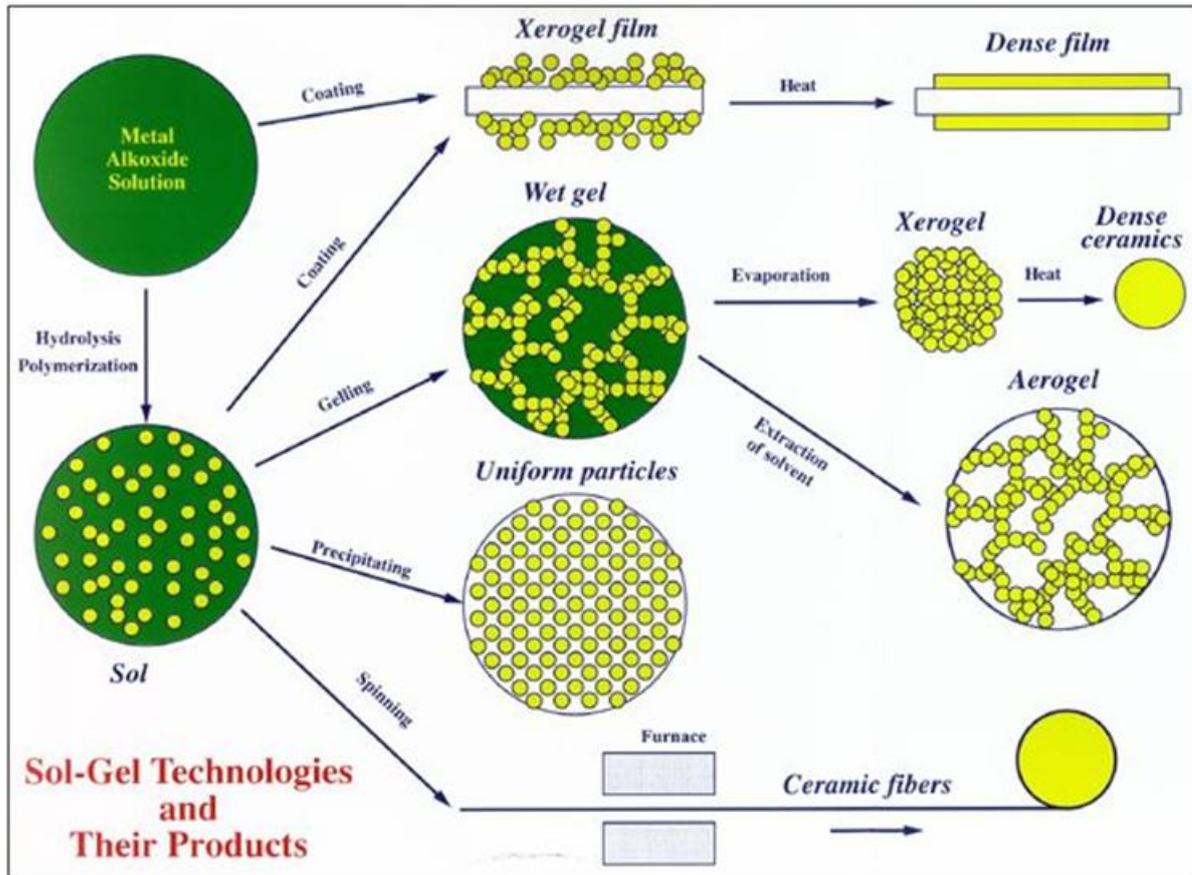


Figura 2.10 Metodologia sol-gel e seus produtos [120].

síntese em baixas temperaturas. Em relação ao método tradicional de preparação, o processo sol-gel tem-se mostrado conveniente na preparação dos catalisadores no qual é possível controlar o tamanho de poros e a área específica. O processo desenvolvido por Yoldas, citado por TSUKADA e colaboradores [121], é mais usado e consiste na hidrólise de tri-(iso-propóxido) de alumínio ou tri-(sec-butóxido) em excesso de água e presença de um ácido.

Durante a preparação das aluminas pelo método sol-gel, há a necessidade de adição de ácido no meio reacional para que a formação do gel se processe. Desta forma, o ácido empregado é indispensável durante o processo e a quantidade e o tipo de ácido usado devem ser levados em consideração. Deve-se mencionar que a utilização isolada do ácido não permite o processo de peptização, sendo necessário para isso o aquecimento durante a preparação [90]. A concentração do ácido irá determinar o tamanho e o formato das partículas. Altas concentrações de ácido tornam as partículas longas, oblíquas e não uniformes [90]. A quantidade mínima de ácido adicionado para que a peptização ocorra deve atingir uma razão molar ácido/alcóxido igual a 0,03 [118,122]. Completa peptização não é obtida abaixo desta concentração e acima desta, aumenta-se a velocidade de formação do gel e este se torna quase transparente [118,122]. Para ácidos inorgânicos a razão ácido/alcóxido deve ser de 0,03

~ 0,1 mol ácido/mol de alcóxido [118]. Quanto maior a razão ácido/alcóxido, menor o volume de poro e menor a área específica [123].

RINALDI e colaboradores [124] propuseram diferentes rotas de síntese sol-gel que resultaram em boemitas com diferentes cristalinidades, das quais a hidrólise não-catalisada de isopropóxido de alumínio, seguida pela peptização em ácido nítrico resultou na maior delas. No preparo dos óxidos mistos $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método sol-gel realizado por VAZQUEZ e colaboradores [125], áreas específicas de 459 e 418 m^2/g , respectivamente, foram obtidas para os sólidos e a estabilização da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (572 m^2/g) pela adição do promotor estrutural foi atribuída a incorporação deste na rede estrutural da alumina. Preparações sol-gel estudadas por KOSLOV e colaboradores [126] promoveram um alto grau de interação entre céria e zircônia para formar $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e retardar a formação de CeAlO_3 durante a redução e foi concluído que os métodos de co-gelatinização são os mais efetivos para promover tal interação. As propriedades redox dos diversos óxidos mistos obtidos podiam ser modificadas por um tratamento de redução-oxidação e amostras co-gelatinadas apresentaram propriedades redox altamente favoráveis para uso nos catalisadores TWC (maior OSC).

2.6 O Efeito do Suporte

A atividade da fase ativa dos catalisadores de metais suportados aplicados às reações de reforma do metano tem sido explicada em termos da estrutura superficial do catalisador, da dispersão metálica, do tipo de suporte empregado, do mecanismo da reação e da temperatura de reação [11,43,45,46,51,52,106,108,110,111, 127-135]. Entretanto e mesmo com algumas controvérsias [16] tem sido comumente observado que a natureza do suporte pode influenciar todos os demais parâmetros. Logo, a escolha do suporte é muito importante no preparo dos catalisadores.

O comportamento catalítico diferente dos catalisadores frente à formação de carbono indica uma dependência dos processos que ocorrem na superfície do catalisador em relação à natureza do suporte [45,46]. Assim, nas reações as quais o suporte participa na ativação de um ou mais reagentes, a região de interface metal-suporte pode ter um significativo papel na reação. BRADFORD e VANNICE [45] estudaram o papel do suporte na atividade catalítica e na resistência à deposição de carbono dos catalisadores de Pt suportada em diferentes óxidos, TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 e SiO_2 na reação de reforma seca do metano. Os

resultados indicaram que o suporte apresentou influência principalmente no decréscimo da deposição de carbono e foi atribuído à forte interação metal-suporte, indicando que os sítios de Pt responsáveis pela deposição de carbono foram desativados ou destruídos pela cobertura parcial da superfície das partículas metálicas de Pt por espécies oxidadas dos suportes [45]. WANG e ZHANG [127] verificaram a influência do CeO₂ no catalisador de Ni-PdCe/ γ -Al₂O₃ para a reforma autotérmica do metano. Os autores observaram um aumento de atividade com o aumento de CeO₂, cuja principal função foi a de impedir a formação de depósito de carbono na superfície do metal e conseqüentemente, manter a estabilidade do catalisador.

BRADFORD e VANNICE [45] observaram a seguinte ordem de atividade para os catalisadores de Ru suportado: Ru/TiO₂ > Ru/Al₂O₃ >> Ru/C. Segundo os autores a atividade superior observada para o catalisador Ru/TiO₂ em comparação aos catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/C pode ser devido à presença da interação metal-suporte através da formação das espécies Ru-Tiⁿ⁺O_x. CHENG e colaboradores [43] estudaram o papel do suporte para os catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ e propuseram uma forte interação entre o metal e o suporte na forma de NiAl₂O₄. Os autores sugeriram que as partículas de Ni⁰ são essenciais para a boa atividade dos catalisadores, mas o suporte γ -Al₂O₃ está, também, envolvido na ativação e reação do metano com o CO₂. FERREIRA-APARÍCIO e colaboradores [11] mostraram que o suporte exerce uma grande influência nos valores de atividade específica de um dado metal através do estudo da atividade e estabilidade dos catalisadores de Co, Ni, Ru, Rh, Ir e Pt suportados em SiO₂ e γ -Al₂O₃ na reação de reforma do metano com CO₂. ZHANG e colaboradores [128] pesquisaram em seu trabalho a atividade e estabilidade do Rh em suportes como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, La₂O₃ e YSZ. Os autores concluíram que três tipos de desativação podem ocorrer: desativação por deposição de carbono, por sinterização do metal e envenenamento do Rh por espécies originárias do suporte. A importância de cada um desses processos de desativação foi dependente do tipo de suporte e do tamanho das partículas metálicas de Rh. PORTUGAL e colaboradores [129] estudaram o catalisador Ru/NaY para a reação de reforma do metano com CO₂ e observaram que este catalisador apresentou uma estabilidade maior que Ru/SiO₂, porém o catalisador Ru/NaY apresentou uma baixa atividade em relação à Ru/Al₂O₃.

OTSUKA e colaboradores [52] propuseram que o suporte também pode participar ativamente no mecanismo da reação, mostrando que a céria é capaz de converter metano a gás de síntese com uma razão H₂/CO igual a 2, entre 527 - 800°C.

SANTOS [110] investigou o efeito do CeO_2 nos catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação e verificou que a cérria promoveu a estabilização da área superficial da alumina nas amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para teores de $\text{CeO}_2 \leq 6\%$ em massa, sendo que para maiores teores a estrutura fluorita da cérria foi detectável. Através de dados de TPR- H_2 observou-se que a presença de Pt promoveu a redução da cérria em região de menor temperatura em relação ao suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Com o aumento do teor de CeO_2 , verificou-se um aumento na capacidade de estocagem/liberação de oxigênio do catalisador, que possibilitou o aumento da remoção de carbono e uma maior acessibilidade do metano aos sítios metálicos. As atividades dos catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para as reações de RVM, RAM e OPM mostraram-se dependentes do teor de CeO_2 e do íntimo contato entre Pt-Ce. Resultados similares foram obtidos por DAMYANOVA e BUENO [51], PASSOS e colaboradores no estudo de catalisadores de Pt suportada em CeO_2 , ZrO_2 e $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ [130] e por FEIO e colaboradores no estudo de catalisadores de $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [131]. BROWN e colaboradores [132] verificou o efeito promotor da cérria na atividade e seletividade da produção de hidrogênio a partir da decomposição catalítica do metanol de catalisadores do tipo $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ promovidos por CeO_2 preparados em etapa única pelo método sol-gel, obtendo alto nível de interação entre Pt e o suporte, teor ótimo de 10% para a atividade e seletividade para hidrogênio excepcionalmente alta.

NAGAI e colaboradores [133], através de estudos de XAS, conseguiram demonstrar que Pt não sofre sinterização após tratamento oxidante a 1073 K num catalisador do tipo Pt/CeO_2 como ocorre para o catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ devido à interação Pt-O-suporte, que ancora as partículas, evitando sua mobilidade ou sublimação. Os resultados desses autores mostram que a interação Pt-O-suporte aumenta na seguinte ordem: $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. O mecanismo de inibição da sinterização de Pt pela ancoragem no suporte proposto pelos autores está ilustrado na Figura 2.11. Como a interação da Pt no catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ é fraca, os *clusters* metálicos são formados e crescem até 24 nm pelo tratamento em ar a 1073 K. Por outro lado, a formação da ligação Pt-O-Ce evita que as partículas de Pt cresçam e, após a redução, esta ligação se quebra e as pequenas partículas de Pt (1 nm) tornam-se altamente dispersas no suporte.

Em catalisadores de metais suportados em óxidos redutíveis, tais como TiO_2 [456], CeO_2 [112-118] e ZrO_2 [41,456,134] a região de interface metal-suporte pode promover: i) o mecanismo de transferência de oxigênio do suporte para a superfície da partícula metálica com a remoção das espécies de carbono adsorvidas, ii) a maior dispersão dos metais suportados, evitando a aglomeração das partículas altamente dispersas, iii) a

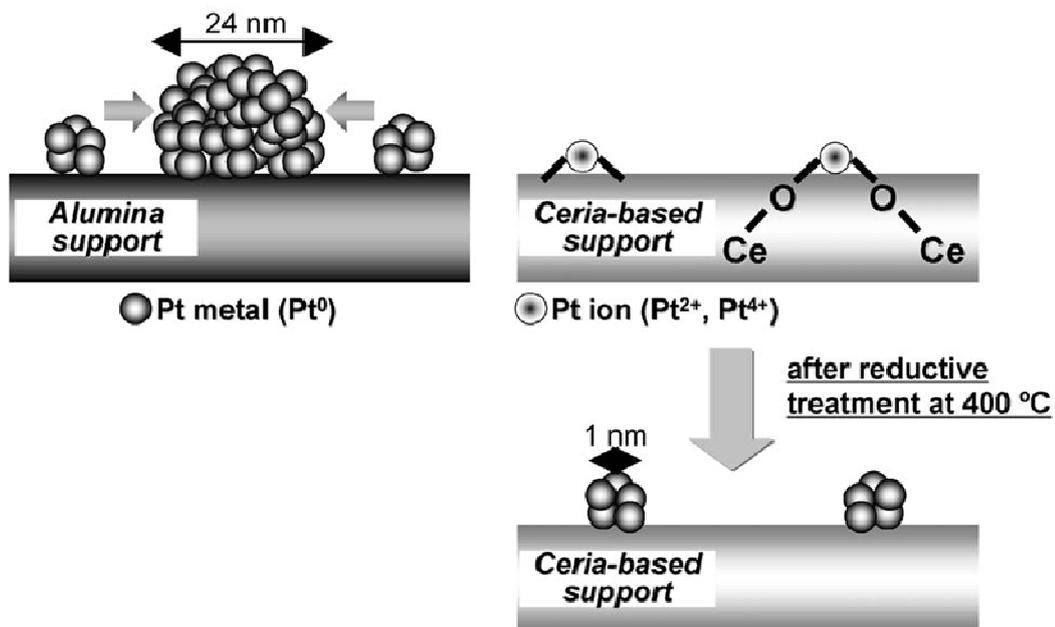


Figura 2.11 O mecanismo de inibição da sinterização de Pt pela ancoragem no suporte para catalisadores do tipo Pt/CeO_2 e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante tratamento térmico em ar a 1073 K e posterior redução a 673 K [133]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

ativação das moléculas de CO_2 e H_2O com o suporte e iv) o mecanismo de ativação do CO_2 sobre os catalisadores com a formação de espécies intermediárias adsorvidas, bem como, na mobilidade destas espécies na superfície do catalisador.

Entretanto, a influência do suporte na atividade dos catalisadores nas reações de reforma a vapor e reforma seca do CH_4 tem apresentado muitas controvérsias. Como apresentado no item 2.3, WEI e IGLESIA [16,59] propuseram que os valores de frequência de reação (*turnover of frequency – TOF*) para as reações de reforma do CH_4 com CO_2 e H_2O não dependem da natureza do suporte. A quebra da ligação C-H nas reações de reforma seria exclusivamente realizada pelo metal, não sendo afetada pela presença dos co-reagentes (CO_2 e H_2O). Os autores demonstraram que os catalisadores dos metais nobres Pt, Rh, Ir e Ru suportados em diferentes óxidos são os catalisadores mais ativos e estáveis para a RVM, conforme apresentado na Figura 2.3(A), e também para a reforma com CO_2 , decrescendo na seguinte ordem: $\text{Pt} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Ru}$. Os resultados desses autores [16,59] sugeriram que nenhum efeito do suporte foi detectado sobre os valores de TOF para os catalisadores estudados e eles concluíram que os valores de TOF para as reações de reforma do metano com CO_2 e H_2O , não dependeu da natureza do suporte e que o aumento do TOF está relacionado ao aumento da dispersão do metal nos catalisadores [16,59].

Com base em tudo que foi discutido anteriormente, o efeito do suporte na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pt nas reações de reforma do metano permanece como um tema a ser mais bem esclarecido. Neste contexto, o estudo da interface metal-suporte nos catalisadores do tipo Pt/CeO₂-Al₂O₃ aplicados nas reações de reforma do metano é bastante adequado para a elucidação do efeito do suporte.

2.7 Caracterização dos Catalisadores de Pt

O estudo da estrutura superficial e das propriedades eletrônicas da Pt suportada é de fundamental importância na elucidação da interface metal-suporte e requer o uso de diversas técnicas de caracterização. Entre outras, as técnicas de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) e a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) têm sido utilizadas extensivamente fornecendo informações valiosas sobre a morfologia das partículas metálicas, o ambiente químico e o estado de oxidação da Pt na superfície dos *clusters*. Diversos estudos [135-141] têm mostrado que a espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS e XANES) vem sendo empregada com êxito para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e o ambiente químico do *bulk* das partículas de Pt. Por este motivo, o presente trabalho fará uso desta poderosa ferramenta na elucidação da interface metal-suporte dos catalisadores de Pt suportada em alumina e promovida por céria. Logo, uma breve introdução desta técnica é apresentada a seguir.

2.7.1 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS)

A espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X (XAFS) é a única técnica espectroscópica que permite obter informações sobre a estrutura local e as propriedades eletrônicas das partículas metálicas em catalisadores sob condições de reação, sendo particularmente interessante no caso onde é geralmente difícil ou mesmo impossível obter informações utilizando outras técnicas. Outra vantagem é que a utilização de ultra alto vácuo não é necessária, como no XPS, mas de uma fonte de alta intensidade de energia: a radiação síncrotron [142-150]. Uma descrição mais detalhada da teoria de XAFS, dos

métodos experimentais e da análise de dados, pode ser obtida consultando-se algumas publicações originais [151-157] e revisões [142-150, 158].

Numa visão clássica, XAFS é dividida em duas partes, XANES (Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X) e EXAFS (Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida), que são provenientes do mesmo fenômeno de absorção de raios X, com ejeção dos fotoelétrons que sofrem espalhamentos e retro-espalhamentos na vizinhança do átomo absorvedor. A diferença entre as técnicas está na energia cinética do fotoelétron emitido em cada caso. O limiar de absorção de raios X é único para os elétrons de um determinado nível eletrônico de cada espécie. Uma vez alcançado, um grande salto de absorção é verificado no espectro de XANES e é conhecido como linha branca ou borda de absorção [148]. Em baixa energia acima da borda de absorção, o livre caminho médio do fotoelétron é alto, proporcionando a presença de espalhamento múltiplo, ou seja, a onda sofre espalhamento em vários átomos vizinhos antes de retornar para o átomo absorvedor de raios X, caracterizando o fenômeno de XANES. Por outro lado, na região do EXAFS, alta energia acima da borda de absorção, o livre caminho médio do fotoelétron é limitado, fazendo com que o espalhamento simples seja predominante. No espalhamento simples, o elétron é espalhado apenas uma vez antes de retornar para o átomo absorvedor [142-147]. Um esquema simplificado do espectro de XAFS está ilustrado na Figura 2.12.

Na literatura diversos trabalhos [135-141,149] utilizam a técnica de EXAFS para a caracterização de catalisadores de Pt, com o objetivo principal de investigar as propriedades eletrônicas e a morfologia das partículas de Pt e dos promotores. Embora estas propriedades possam ser determinadas através de outras técnicas, como por exemplo, a determinação do tamanho de partícula da Pt pode ser feita através da quimissorção de CO e H₂, muitas limitações são impostas na aplicação desta técnica ao estudo das amostras Pt/Ce-Al, dentre os quais se pode destacar: i) durante a redução das amostras, as partículas de Pt podem ser decoradas com espécies CeO_x e nos casos em que isto ocorre a determinação do tamanho de partícula através da quimissorção de H₂ e CO resulta em valores irrealistas [105,109]. Por outro lado, a utilização de difração de raios X não se aplica para determinação do tamanho de partículas nos catalisadores altamente dispersos. Além disso, a técnica EXAFS, também, permite uma determinação mais precisa do comprimento de ligação entre os átomos e isolar a contribuição de cada um dos átomos vizinhos da primeira esfera de coordenação de um elemento nas contribuições do sinal EXAFS [149,150].

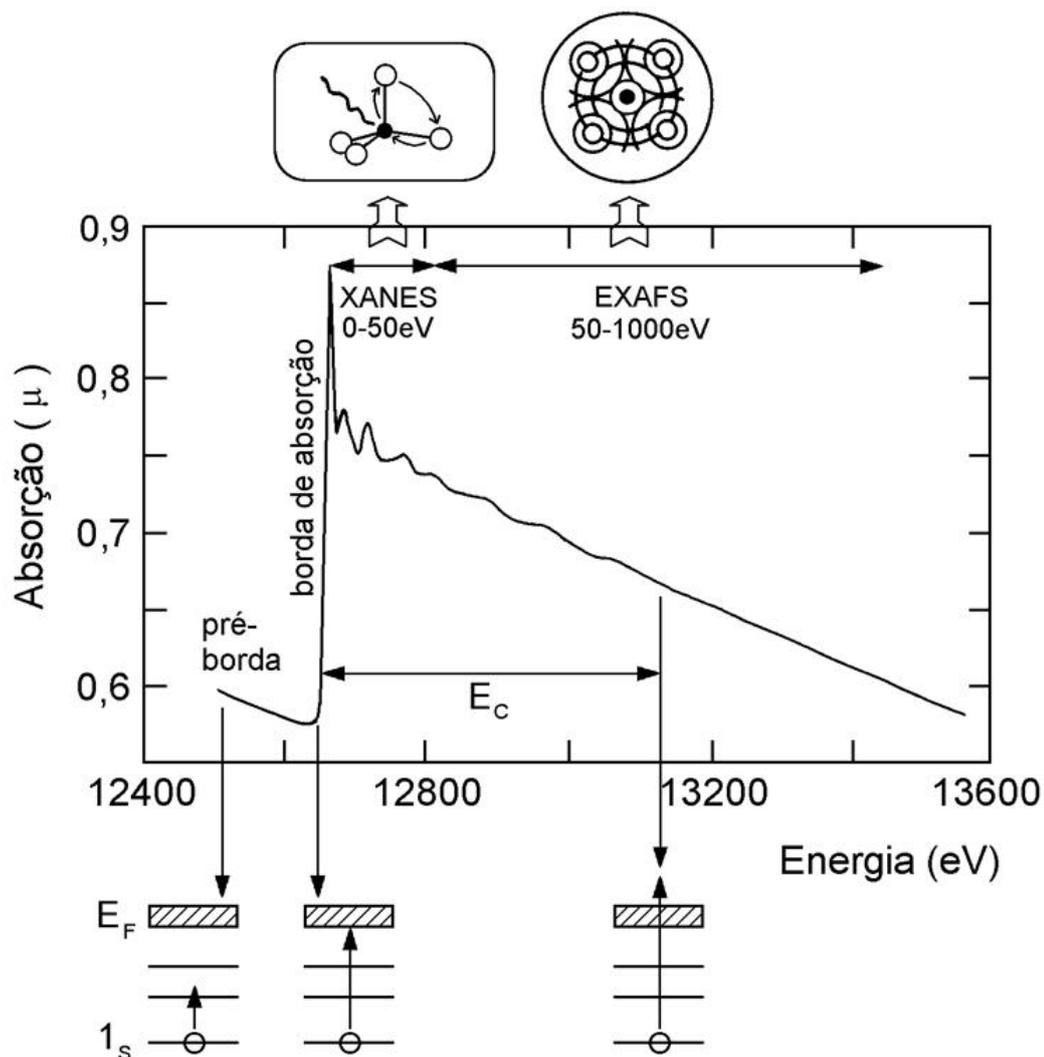


Figura 2.12 Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro [158]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

Avanços recentes proporcionaram a utilização de XAFS para, também, prover informações sobre as propriedades eletrônicas, através de XANES. Em catalisadores contendo Pt, XANES tem sido extensivamente utilizada para estudar as propriedades eletrônicas, o estado de oxidação, a simetria e geometria locais, e determinar a densidade eletrônica nos orbitais d dos átomos de Pt nas partículas metálicas suportadas [148, 151-158], características que refletem diretamente o comportamento do catalisador sob condições de reação [148] branca das bordas de absorção L_{III} e L_{II} pode ser interpretada como sendo as transições eletrônicas a partir dos subníveis internos $2p_{3/2}$ ou $2p_{1/2}$, respectivamente, para os orbitais d não preenchidos do átomo absorvedor de raios X [151-156], ou seja, representa o grau de ocupação destes orbitais. Os espectros de absorção de raios X dos elementos Pt, Au, Ir

apresentaram uma boa correlação entre a área da linha branca e os estados eletrônicos dos orbitais d [153] e esta informação pode ser utilizada para estudar as propriedades eletrônicas das partículas metálicas de Pt. As mudanças na densidade eletrônica dos átomos de Pt em função do tamanho, da forma, da morfologia das partículas de Pt, da quantidade e do tipo de espécies adsorvidas também podem ser observadas no estudo das bordas de absorção L_{III} e L_{II} da Pt.

Os métodos de análise dos dados constituem as ferramentas básicas para estudar as propriedades eletrônicas e a estrutura de catalisadores heterogêneos constituídos de partículas metálicas suportadas em diferentes óxidos por EXAFS e XANES [135,142-147]. As ferramentas básicas incluem: (i) o ajuste do espaço R , ou seja, à distância interatômica dos átomos, (ii) utilização de compostos de referências para determinar os elementos de contribuições desconhecidas, sendo que estes parâmetros são transferíveis de um composto para outro, uma vez que os mesmos átomos absorvedores e espalhadores estão envolvidos, e (iii) controle do procedimento de ajuste com diferentes valores de pesos de k (k^1 , k^2 e k^3) na amplitude corrigida através da Transformada de Fourier [145-147]. Estas ferramentas possibilitam não só estudar a estrutura das partículas metálicas suportadas, mas também a interação entre as partículas e o suporte [135,145,148,156]. O uso de compostos contendo os mesmos átomo absorvedor e átomos vizinhos da primeira esfera de coordenação como referência torna possível a análise dos dados de EXAFS até valores muito baixos de k [147]. Isto permite uma determinação mais precisa do comprimento de ligação entre átomos com baixo número atômico presentes nos dados de EXAFS. Além disso, é também possível isolar a contribuição de cada um dos átomos vizinhos da primeira esfera de coordenação das contribuições de EXAFS do átomo absorvedor.

2.8 Referências

1. DICS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, v. 61, p. 113-124, **1996**.
2. Statistical Review of World Energy, **2007**.
3. catedradogas.iee.usp.br/gasnatural/producao.html. (02/11/09).

4. SOUSA, E. F.; APPEL, L. G.; MOTTA, C. Natural gas chemical transformation: The path to refining in the future. *Catalysis Today*, v. 101, p. 3-7, **2005**.
5. ARMOR, J. N. The multiple roles catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 159-176, **1999**.
6. LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century. *Catalysis Today*, v. 63, p. 165-174, **2000**.
7. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, v. 63, p. 159-164, **2000**.
8. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, v. 18, p. 305-324, **1993**.
9. BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. I. Catalysts characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 142, p. 73-96, **1996**.
10. EDWARDS, J. H; MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Process Technology*, v. 42, p. 269-289, **1995**.
11. FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRIGUES-RAMOS, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane and medium reaction temperatures to syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 170, p. 177-187, **1998**.
12. CHEN, P., ZHANG, L. LIN, G., TSAY, K. Development of coking-resistant Ni based catalyst for partial oxidation and CO₂ - reforming of methane to syngas. *Applied, Catalysis A: General*, v. 166, p. 343-350, **1998**.

13. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 81, p. 25-41, **1994**.
14. TRIMM, D. L. Thermal stability of catalysts supports, in “Catalyst deactivation”. *Science Publishers B.V.*, Amsterdam, v. 68, **1991**.
15. TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, v. 49, p. 3-10, **1999**.
16. WEI J.; IGLESIA E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparison among noble metals. *Journal Physical. Chemistry B*, v. 108, p. 4094-4103, **2004**.
17. PANTU, P.; GAVALAS, G. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 253-260, **2002**.
18. BARTHOLOMEW, C. H.; BUTT, J. B. Catalysts Deactivation. *Elsevier Science Publishers B.V.*, Amsterdam, v. 85, **1991**.
19. HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Isotopic GCMS of the mechanism of the methane partial oxidation to synthesis gas. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 10568-10571, **1998**.
20. RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts. *Applied Catalysis. A: General*, v. 334, p. 259-267, **2008**.
21. ENGER, B.C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v. 346, p. 1-27, **2008**.

22. DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M. P.; KHARAS, K. C. C.; LUNSFORD, J. H. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 132, p. 117-127, **1991**.
23. HICKMAN, D. A.; SCHMIDT, L. D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths. *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 267-282, **1992**.
24. PRETTRE, M.; EICHNER, C. H.; PERRIN, M. Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Transactions Faraday Society*, v. 42, p. 335-350, **1946**.
25. QIN, D., LAPSZEWICZ, J., JIANG, X. Comparison of partial oxidation and steam-CO₂ mixed reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals. *Journal of Catalysis B: Environmental*, v. 159, p. 140-149, **1996**.
26. CHOUDHARY, T. V.; CHOUDHARY, T. R. Energy-efficient syngas to production through catalytic oxy-methane reforming reactions, *Angewandte Chemistry International Edition English*, v.47, p.1828-1847, **2007**.
27. LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/γ- Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 141-146, **2000**.
28. HOANG, D. L.; CHAN, S. H.; DING, O. L. Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 1248-1257, **2006**.
29. SONG, X.; GUO, Z. Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas. *Energy Conversion and Management*, v. 47, p. 560-569, **2006**.
30. AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 261-269, **2003**.

31. ERSOZ A.; OLGUN, H.; OZDOGAN, S.; GUNGOR, C.; AKGUN, F.; TÝRÝS, M. Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 118, p. 384-392, **2003**.
32. AVCI, A. K.; TRIMM, D. L.; ÖNSAN, Z. I. I. Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 90, p. 77-87, **2002**.
33. DOSS, E. D.; KUMAR, R.; AHLUWALIA, R. K.; KRUMPELT, M. Fuel processors for automotive fuel cell systems: a parametric analysis. *Journal of Power Sources*, v. 102, p.1-15, **2001**.
34. HAGH, B. J. Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production. *International journal of Hydrogen Energy*, v. 28 (12), p. 1369-1377, **2003**.
35. HEINZEL, A.; VOGEL, B.; HÜBNER, P. reforming of natural gas-hydrogen generation for small state stationary fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 202-207, **2002**.
36. AHMED, S.; KRUMPELT, S. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, **2001**.
37. CHAN, S.H.; WANG, H.M. Effect of natural gas composition on autothermal fuel reforming products. *Fuel Processing Technology*, v. 64, p. 221-239, **2000**.
38. MAIYA, P. S.; ANDERSON, T. J.; MIEVILLE, R. L.; DUSEK, J. T.; PICCIOLO, J. J.; BALACHANDRAN, U. Maximizing H₂ production by combined partial oxidation of CH₄ and water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 196, p. 65-72, **2000**.
39. SEO, Y. S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of three different reforming technologies. *Journal of Power Sources*, v. 108, p. 213-225, **2002**.

40. CHAN, S. H.; WANG, H. M. Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process. *Journal of Power Sources*, v. 101, p. 188-195, **2001**.
41. BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. I. Catalysts characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 142, p. 73-96, **1996**.
42. BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Review – Science Engineer*, v. 41(1), p. 1-42, **1999**.
43. CHENG, Z. X.; ZHAO, X. G.; ZHU, L. Q. M. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 205, p. 31-36, **2001**.
44. TOMISHIGE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.; YOKOYAMA, K.; LI, X.; FUJIMOTO, K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 45, p. 35-39, **1998**.
45. BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 157-171, **1998**.
46. BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ reforming of CH₄ over supported Ru catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 183, p. 69-75, **1999**.
47. SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 204, p. 498-511, **2001**.
48. RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Effect of support on partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 187, p. 151-159, **1999**.
49. PORTUGAL, U. L.; SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. CO₂ reforming of CH₄ over Rh-containing catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 184, p. 311-322, **2002**.

50. GHENO, S. M.; DAMYANOVA, S.; RIGUETTO, B. A.; MARQUES, C. M. P.; LEITE, C.A.P.; BUENO, J. M. C. CO₂ reforming of CH₄ over Ru/zeolite catalysts modified with Ti. *Applied Catalysis A: General*, v. 198, p. 263-275, **2003**.
51. DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis. A: General*, v. 253, p. 135-150, **2003**.
52. OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152-160, **1998**.
53. MATTOS, L. V.; OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P. D.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, p. 245-256, **2002**.
54. HOFSTAD, K. H.; HOEBINK, J. H. B. J.; HOLMEN, A.; MARIN, G. B. Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts. *Catalysis Today*, v. 40(2-3), p. 157-170, **1998**.
55. WALTER, K.; BUYEVSKAYA, O. V. WOLF, D. & BAERNS, M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂ - in-situ DRIFTS studies on surface intermediates. *Catalysis Letters*, v. 29(1-2), p. 261-270, **1994**.
56. WENG, W. Z.; CHEN, M. S.; YAN, Q. G.; WU, T. H.; CHAO, Z. S.; LIAO, Y. Y.; WAN, H. L. Mechanistic study of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium and ruthenium catalysts using in situ time-resolved FTIR spectroscopy. *Catalysis Today*, v. 63, p. 317-326, **2000**.
57. FERREIRA-APARICIO, P.; RODRIGUES-RAMOS, I.; ANDERSON, J. A.; GUERRERO-RUIZ, A. Mechanistic aspects of the reforming of methane over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 183-196, **2000**.

58. WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 4094-4103, **2004**.
59. WEI, J.; IGLESIA, E. Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru-based catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 7253-7262, **2004**.
60. SHELEF, M.; OTTO, K.; OTTO, N. C. Poisoning of automotive catalysts. *Advances in Catalysis*, v.27, p. 311-365. **1978**.
61. KUMMER, J. T. Catalysts for automobile emission control. *Programm of the Energy and Combustion Science*, v. 6, p. 177-199. **1980**.
62. SATTERFIELD, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. New York: McGrawHill, **1991**.
63. KANG, S. K.; MOON, S. H.; YOU, L. S.; HA, Y. O. The study of the characteristics of low temperature catalytic combustion and sulfur poisoning of noble metals. *Proceedings of International Workshop on Catalytic Combustion*.Tokyo: H. Arai, p. 10, **1994**.
64. BURCH, R.; HAYES, M. J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.100, p. 13-33. **1995**.
65. BALL, D. J.; STACK, R. G. Catalysts for diesel powered vehicles, in “*Catalysis and automotive Pollution Control II*”. Amsterdam: Elsevier, v. 71, p. 337-351. **1991**.
66. HICKS, R. F.; QI, H.; YOUNG, M. L.; LEE, R. G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. *Journal of Catalysis*, v. 122, p. 280-294, **1990**.
67. JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEISA, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEGC, S.;

- HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 147-160, **2008**.
68. BRIOT, P.; AUROUX, A. Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina. *Applied Catalysis*, v. 59, p. 141-152, **1990**.
69. GANDHI, H. S.; SHELEF, M. The role of research in the development of new generation automotive catalysts in *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 30, p. 199-214, **1987**.
70. OTTO, K. Methane Oxidation over Pt on γ - alumina: kinetics and structure sensitivity. *Langmuir*, v. 5, p. 1364-1369, **1989**.
71. ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. H .B. Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, v. 47, p. 65-139, **2002**.
72. <http://cnx.org/content/m16927/latest/graphics11.png>. (20/10/09)
73. http://www.themolecularuniverse.com/MMMGIF/steps_and_kinks.gif. (20/10/09).
74. BUTT, J. B.; PETTERSEM, E. E. Activation, deactivation and poisoning of catalysts. Academic Press, San Diego, v. 4, p. 171, 1988.
75. SOMORJAI, G. A.; CHEN, P. Surface materials: the frontier of solid state chemistry. *Solid State Ionics*, v. 141, p. 3-19, **2001**.
76. BARTHOLOMEW, C. H. Mechanism of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 17-60, **2001**.
77. NIJHUIS, T.A.; KREUTZER, M. T.; ROMIJN, A. C. J.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors. *Catalysis Today*, v. 66(2-4), p. 157-165, **2001**.

78. LASSI, U. Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits. Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time. *Acta Universitatis Ouluensis (Technica, C180)*, Universidade de Oulu, **2003**.
79. ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; HANSEN, J.H.B. CO₂-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, v. 144, p. 38-49, **1993**.
80. HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 111-, **1996**.
81. TRIMM, D. L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. *Catalysis Today*, v. 37, p. 233-238, **1997**.
82. TRIMM, D. L. Catalysis for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, v. 49, p. 3-10, **1999**.
83. BENGAARD, H. S.; NØRSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 365–384, **2002**.
84. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalyst deactivation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, **1991**.
85. GUNTER, J. L. J. Realistic model catalysts and the application of photoelectronic spectroscopy to study their morphology, (PhD). **1997**.
86. STAKHEEV, A. Y.; KUSTOV, L. M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, p. 3-35, **1999**.
87. BOISTELLE, R.; ASTIER, J. P. Crystallization mechanisms in solution, *Journal of Crystal Growth*. v. 90, p. 14-30, **1988**.

88. FORZATTI, P. LIETTI, L. Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, v. 52, p. 165-181, **1999**.
89. MISRA, C. Industrial alumina chemicals. *American Chemical Society*, v. 3, p. 177-178, **1987**.
90. CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação. (Dissertação). Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 58 p., **2004**.
91. SANTOS, P. S.; KIYOHARA, P. K.; SANTOS, H. S. Morfologia dos cristais do mono-hidróxido de alumínio boemita: estudo por microscopia eletrônica. Bol. Téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, v. 41(122), p. 45-63, **1998**.
92. BAKER, B. R.; PEARSON, R. M. Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure. *Journal of Catalysis*, v. 33, p. 265-278, **1974**.
93. BOKHIMI, X.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; GUSMÁN-CASTILLO, M. L.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 159, p. 32-40, **2001**.
94. SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K.; SANTOS, P. S. Thermal transformation of synthetic euhedral and fibrillar crystal of boehmite into aluminas. *Materials Research Bulletin*, v. 31(7), p.799-807, **1996**.
95. VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/ CeO₂-Al₂O₃ and Pt/ La₂O₃ -Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, v. 167, p. 91-99, **2001**.
96. JOHNSON, M. F. L. Surface area stability of alumina. *Journal of Catalysis*, v. 123, p. 245-259. **1990**.

97. KOZLOV, N. S.; LAZAREV, M. Y.; MOSTOVAYA, L. Y.; STREMOK, I. P. An X-ray diffraction study of aluminium-platinum catalysts. *Kinetic and Catalysis*, v. 14(5), p.1287-1291. **1973**.
98. BURTIN, P.; BRUNELIE, J. P.; PIJOLAT, M.; SOUSTELIE, M Influence of surface area end additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. *Applied Catalysis*, v34, p.225-238. **1987**.
99. BYE, G. C.; SIMPKIN, G. T. Influence of Cr and Fe on Formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃. *Journal of American Ceramics Society*, v. 57, p. 367-371. **1974**.
100. OZAWA, M.; KIMURA, M.; ISOGAI, A. Thermal stability and characterization of Al₂O₃ modified with rare earths. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 162, p. 297-308. **1990**.
101. HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J. Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, p. 443-457, **2001**.
102. SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; DE KORTE, P. H. M.; VAN REIJEN, L. L. Thermal stabilization of high surface of alumina. *Solid State Ionics*. v. 16, p. 261-266, **1985**.
103. PIRAS, A., TROVARELLI, A., DOLCETTI, G. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 28, p. 77-81, **2000**.
104. BÉGUIN, B.; GARBOWSKI, E.; PRIMET, M. Stabilization of alumina by addition of lanthanum. *Applied Catalysis*, v.75(1), p. 119-132. **1991**.
105. TROVARELLI, A. Catalytic Properties of ceria and containing materials. *Catalysis Review – Science Engineer*, 38, 439-519, **1996**.
106. <http://www.lutanho.net/drawlat/images/fluorite.gif>. (13/07/08)

107. YAO, H. C.; YAO, Y. F. Y. Ceria in automotives exhaust catalysis: I. Oxygen. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254-265, **1984**.
108. BERNAL, S.; CALVINO, J. J. CAUQUI, M. A.; GATICA, J. M. LARESE, C. PÉREZ-OMIL, J. A. PINTADO, J. M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, 50, 175-206, **1999**.
109. TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, 50, 353-367, **1999**.
110. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of PtCeO₂Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
111. NORONHA, F. B.; FENDLEY, E. C.; SOARES, R. R.; ALVAREZ, W. A.; RESASCO, D. E. Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming methane over Pt/ Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 82, p. 21-31, **2001**.
112. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, **2002**.
113. BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. Materials Chemistry and Physics. *Sol-Gel Science*, v. 26, p. 211-212, **1990**.
114. ASSIH, T.; AYRAL, A.; ABENOZA, M.; PHALIPPOU, J. Raman study of alumina gels. *Journal of Material Science*, v. 23, p. 3326-3331, 1988.

115. YING, J. Y; TSCHÖPE, A.; SCHAADT, D.; BIRNINGER, R. Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation. *Nanostructured Materials*, v. 9, p. 423-432, **1997**.
116. KO, E. I., Preparation of solid catalysts. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley – VCH, Germany, **1997**.
117. LIVAGE J., SANCHEZ C., Sol-gel chemistry. *Journal Non-Crystalline Solidic*, v. 145, p. 11-19, **1992**.
118. MANDELLI, D.; VAN VLIET, M. C. A.; SHELDON, R. A.; SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, v. 219, p. 209-213, **2001**.
119. DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E.; SHIMADA, H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 241 p. 319–329, **2003**.
120. <http://sariyusriati.files.wordpress.com/2008/10/flowchat-sol-gel1.jpg>. (20/10/2009).
121. TSUKADA, T.; SEGAWA, H.; YASUMORI, A.; OKADA, K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal of Material Chemistry*, v. 9, p. 549-553, **1999**.
122. BOSCO, R.; KAMATH, B.; RAO, K; KRISHNAMURTHY, K. nome *Study Surface Science Catalysis*, v. 113, p. 591-600, **1998**.
123. BUELNA, G.; LIN Y. S. Sol-gel-derived mesoporous γ -alumina granules. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 30, p. 359-369, **1999**.
124. RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 109-116, **2004**.

125. VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/ CeO₂-Al₂O₃ and Pt/ La₂O₃ -Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, v. 167, p. 91-99, **2001**.
126. KOSLOV, A. I.; KIM, D. H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 417-426, **2002**.
127. WANG, Y. H., ZHANG, J. C. Hydrogen production on Ni-Pd-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons for potential application in fuel cells. *Fuel*, v. 84, p. 1926-1932, **2005**.
128. ZHANG, Z. L.; TSIPOURIARI, V. A.; EFSTATHIOU, A. M.; VERYKIOS, X. E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported rhodium catalysts. 1 - Effects of support and metal crystallite size on reaction activity and deactivation characteristics. *Journal of Catalysis*, v. 158, p. 51-63, **1996**.
129. PORTUGAL Jr, U. L.; MARQUES, C. M. P.; ARAUJO, E. C. C.; MORALES, E. V.: GIOTTO, M. V.; BUENO, J. M. C. CO₂ reforming of methane over zeolite-Y supported ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 193, p. 173-183, **2000**.
130. PASSOS, F. B., OLIVEIRA, E.R., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catalysis Today*, v. 101, p. 23-30, **2005**.
131. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W.H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the

- properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 107-116, **2007**.
132. BROWN J. C.; GULARI E. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, v. 5, 431–436, **2004**.
133. NAGAI, Y.; HIRABAYASHI, T.; DOHMAE, K.; TAKAI, N.; MINAMI, T.; SHINJOH, H.; MATSUMOTO, S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt oxide-support interaction. *Journal of Catalysis*, v. 242, p. 103-109, **2006**.
134. FAN, J.; WU, X.; RAN, R.; WENG, D. Influence of the oxidative/reductive treatments on the activity of Pt/Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ catalyst. *Applied Surface Science*, v. 245, p. 162–171, **2005**.
135. VAARKAMP, M.; MILLER, J. T.; MODICA, F. S.; KONINGSBERGER, D. C. On the relation between particle morphology, structure of the metal-support interface, and catalytic properties of Pt/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 294-305, 1996.
136. BORGNA, A.; GARRETO, T. F.; APESTEGUIA, C. R.; LE NORMAND, F. & MORAWECK, B. Sintering of chlorinated Pt/γ-Al₂O₃ catalysts: an in situ study by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 433-441, **1999**.
137. GRACIA, F. J.; MILLER, J. T.; KROPF, A. J.; WOLF, E. E. Kinetics, FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of chlorine on Pt-supported catalysts during oxidation reactions. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 341-354, **2002**.
138. ALEXEEV, O.; KIM, D.; GRAHAM, G. W. SHELEF, M.; GATES, B. C. Temperature-programmed desorption of hydrogen from platinum particles on γ-Al₂O₃: Evidence of platinum-catalyzed dehydroxylation of γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 185, p. 170-181, **1999**.

139. CARLSSON, P.; ÖSTERLUND, L.; THORMÄHLEN, P.; PALMQVIST, A.; FRIDELL, E.; JANSSON, J.; SKOGLUNDH, M. A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 226; p. 422-434, **2004**.
140. HOSOKAWA, S.; TANIGUCHI, M.; UTANI, K. KANAI, H.; IMAMURA, S. Affinity order among noble metals and CeO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 289, p. 115-120, **2005**.
141. KONNIGSBERGER, D. C.; PRINS, R. X-Ray Absorption: Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. *Chemical Analysis*, Ed. John Wiley & Sons. USA, v. 92, **1988**.
142. NIEMANTSVERDRIET, J. W. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction. Ed. VCH. Weinheim, 137 p., **1995**.
143. TEO, B. K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Springer-Verlag, USA, **1986**.
144. REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, v. 72(3), p. 621-654, **2000**.
145. KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy: fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, v. 10; p. 143-155, **2000**.
146. BAZIN, D. Solid state concepts to understand catalysts using nanoscale metallic particles. *Topics in Catalysis*, v. 18, p. 79-, **2002**.
147. KONINGSBERGER, D. C.; OUDENHUIJZEN, M. K.; BITTER, J. H.; RAMAKER, D. E. Study of geometrical and electronic effects induced by hydrogen chemisorption on supported Pt particles. Analysis of Pt-H EXAFS and Pt-H anti-bonding state shape resonances. *Topics in Catalysis*, v. 10, p. 167-177, **2000**.

148. D. C. KONNIGSBERGER, R. PRINS.; X-Ray Absorption: Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. *Chemical Analysis*, v. 92, Ed. John Wiley & Sons. USA, **1988**.
149. REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72(3), p. 621-654, **2000**.
150. REHR, J. J.; ANKUDINOV, A. L. Progress in the theory and interpretation of XANES. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249; p. 131-140, **2005**.
151. MANSOUR, A. N. ; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalysts using the $L_{2,3}$ X-ray absorption edge spectra. *Journal of Physical Chemistry*, **88**: 2330, 1984.
152. KONINGSBERGER, D. C.; OUDENHUIJZEN, M. K.; BITTER, J. H. & RAMAKER, D. E. Study of geometrical and electronic effects induced by hydrogen chemisorption on supported Pt particles. Analysis of Pt-H EXAFS and Pt-H antibonding state shape resonances. *Topics in Catalysis*, **10**: 167, 2000.
153. MILLET, J. T.; MOJET, B. L.; RAMAKER, D. E.; KONINGSBERGER, D. C. A new model describing the metal-support Interaction in noble metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 62, p. 101-114, **2000**.
154. BAZIN, D.; SAYERS, D.; REHR, J. J.; MOTTET, C. Numerical simulation of the platinum L_{III} edge with line relative to nanometer scale clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 5332-5536, **1997**.
155. RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; REQUEJO, F. G.; CRAIEVICH, A. F.; WEIC, J.; AVALOS-BORJAD, M.; IGLESIA, E. Complementary methods for cluster size distribution measurements: supported platinum nanoclusters in methane reforming catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, p. 299-307, **2005**.

156. REIFSNYDER, S. N.; OTTEN, M. M.; SAYERS, D. E.; LAMB, H. H. Hydrogen chemisorption on silica-supported Pt clusters: in situ X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 4972-4977, **1997**.
157. MEITZNER, G.; VIA, G. H.; LYTLE, F. W.; SINFELT, J. H. Analysis of X-ray absorption edge data on metal catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, p. 4960-4964, **1992**.
158. MAZALI, I. O. EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais : fundamentos teóricos e aplicações. Monografia de Qualificação de Doutorado, UNICAMP. Campinas, 1998.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e Gases Utilizados

Reagente	Fórmula química	Marca
tri- <i>sec</i> -butóxido de alumínio (99%)	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Merck
Etanol absoluto (99,5%)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	QM
Ácido nítrico (99%)	HNO_3	Merck
Nitrato de cério(III) hexaidratado (99%)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Hexacloroplatinato(IV) de hidrogênio hexaidratado	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Degussa
Hexanitratocerato(IV) de amônio (99,99%)	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	Degussa
γ -Alumina	Al_2O_3	Engelhard
Nitreto de boro 99%	NB	Merck
Cicloexano (99,5%)	C_6H_{12}	Vetec
Monóxido de carbono (99,999%)	CO	Air Liquide
Hélio (99,997%)	He	AGA
Hidrogênio (99,997%)	H_2	AGA
Mistura de H_2 :Ar (95:5)	H_2 :Ar (95:5)	White Martins
Mistura de He: H_2 (5:1)	He: H_2 (5:1)	White Martins
Nitrogênio (99,997%)	N_2	AGA
Ar sintético super seco	SS	AGA
Metano (99,997%)	CH_4	AGA
Mistura de He: CH_4 (5:1)	He: CH_4 (5:1)	White Martins
Oxigênio (99,997%)	O_2	AGA
Mistura de He: O_2 (5:1)	He: O_2 (5:1)	White Martins
Ar comprimido medicinal	-	AGA

3.2 Síntese das Amostras

3.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt Suportada pelo Método de Impregnação Úmida de Suportes Comerciais (*Catalisadores Convencionais*)

Os suportes comerciais e os catalisadores convencionais foram preparados conforme descrito em trabalhos anteriores deste grupo [1-4]. A γ - Al_2O_3 comercial utilizada como suporte e na preparação dos suportes CeO_2 - Al_2O_3 foi calcinada em fluxo de 80 mL/min de ar sintético medicinal, numa taxa de 10 K/min, por 4 horas a 773 K. CeO_2 - Al_2O_3 contendo 12 % de CeO_2 em massa (12CeO_2 - Al_2O_3) foi preparado pela impregnação da γ - Al_2O_3 com solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. A alumina foi adicionada à solução aquosa com quantidade apropriada de $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ e a suspensão resultante foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. O solvente foi, então, removido lentamente em um rotaevaporador a 333 K e o material obtido foi seco em estufa a 333 K por 12 horas. γ - Al_2O_3 e 12CeO_2 - Al_2O_3 foram calcinadas em fluxo de 80 mL/min de ar sintético, numa taxa de aquecimento de 5 K/min, por 8 horas a 1073 K.

Os *catalisadores convencionais*, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/CeO_2 - Al_2O_3 (contendo 12% m/m de CeO_2) foram preparados por impregnação úmida dos suportes γ - Al_2O_3 e 12CeO_2 - Al_2O_3 calcinados a 1073 K com solução etanólica de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1-4]. A solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada ao suporte e as suspensões foram agitadas por 1 hora. A seguir as amostras foram secas em rotaevaporador a 343 K e secas em estufa a 333 K por 12 horas. O conteúdo teórico de Pt nos catalisadores é de 1 % em massa. Após secagem, os catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/CeO_2 - Al_2O_3 foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos (referenciados no texto pelo sufixo entre parênteses):

- i) catalisadores frescos (- O_2 -B): calcinação sob fluxo de 100 mL/min de ar sintético, aquecendo-se a 5 K/min até 773 K, mantendo-se esta temperatura por 2 horas;
- ii) catalisadores reduzidos (- H_2 -B): aquecimento sob fluxo de 50 mL/min de uma mistura de He/H_2 (5:1), aquecendo-se a 5 K/min até a 773 K, permanecendo-se nesta temperatura por 2 horas;

- iii) catalisadores envelhecidos em ar (-O₂-A): calcinação dos catalisadores frescos sob fluxo de 150 mL/min de ar sintético, aquecendo-se a 5 K/min até 1073 K, permanecendo-se nesta temperatura por 24 horas;
- iv) catalisadores envelhecidos em H₂ (-H₂-A): aquecimento dos catalisadores frescos sob fluxo de 50 mL/min de uma mistura de He/H₂ (5:1), aquecendo-se a 5 K/min até 1073 K, permanecendo-se nesta temperatura por 24 horas;

3.2.2 Preparação da Al₂O₃ e dos Óxidos Mistos CeO₂-Al₂O₃ pelo Método Sol-Gel

Os óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ foram preparados pelo método sol-gel, misturando-se tri-*sec*-butóxido de alumínio (103,5 mmol), em etanol absoluto (3,25 mol), conforme apresentado no meu trabalho de mestrado [5] e o esquema da Figura 3.1. Os reagentes foram mantidos sob agitação constante e refluxo a aproximadamente 363 K. Em seguida, foram adicionados 26,5 mL de solução aquosa de nitrato de cério (III) hexaidratado contendo 0,31, 0,95, 2,0, 4,2 e 7,7 mmol de Ce(III) para obtenção de conteúdos teóricos de 1, 3, 6, 12 e 20 % (m/m) de CeO₂ respectivamente. O gel formado foi mantido por 1 hora sob refluxo e agitação constante. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução aquosa a 109 mmol.L⁻¹ de ácido nítrico e os reagentes foram mantidos sob agitação constante e refluxo por 14 horas. A taxa de hidrólise (número de mols de H₂O por número de mols de alumínio) foi 28.

Para a síntese do suporte de referência, γ -Al₂O₃ sol-gel, 26,5 mL de água deionizada foi adicionada à solução de alcóxido de alumínio (tri-*sec*-butóxido de alumínio em etanol absoluto) e foi seguido o mesmo procedimento anteriormente descrito para os óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ [5]. O gel úmido foi transferido para um refratário de vidro e o solvente removido por evaporação natural à temperatura ambiente por 48 horas. Após secagem, as amostras (xerogéis) foram desaglomeradas e passadas por peneiras de 120-80 mesh [5]. Os xerogéis precursores da γ -Al₂O₃ e dos óxidos mistos x CeO₂-Al₂O₃ (onde x representa o conteúdo teórico de CeO₂ nos óxidos mistos) foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos:

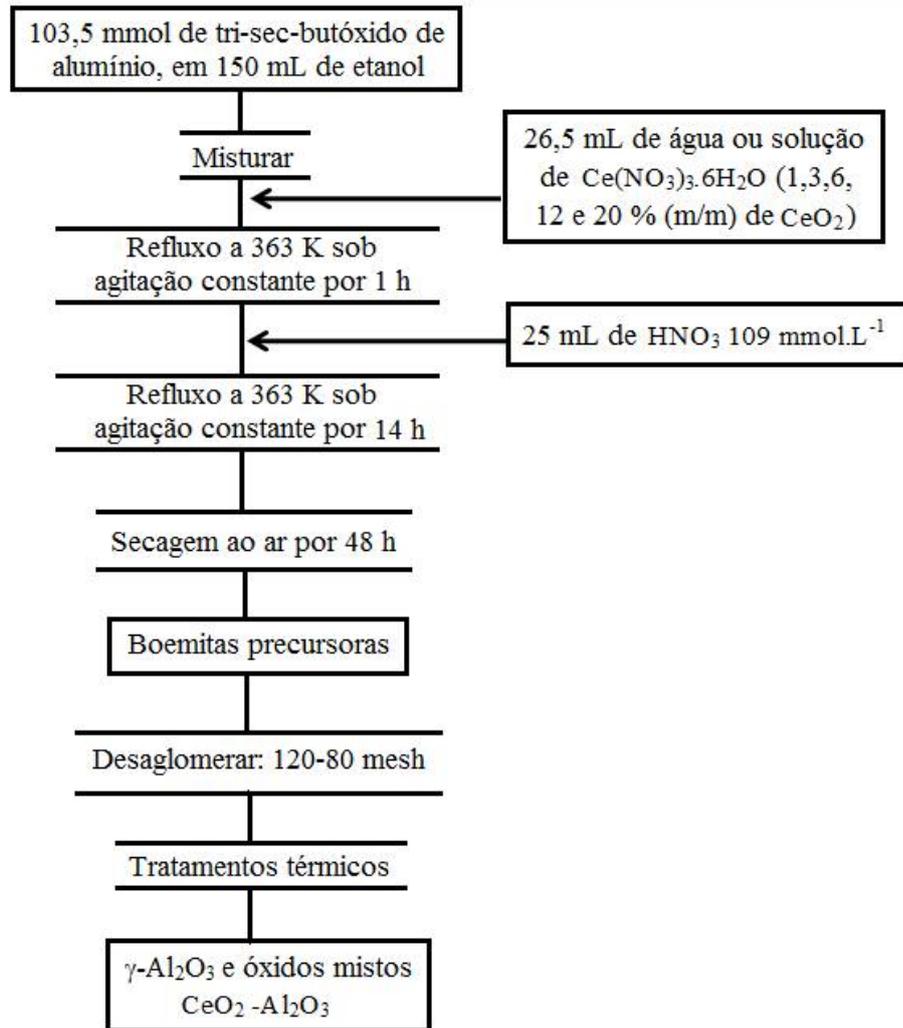


Figura 3.1 Esquema da síntese sol-gel da γ -Al₂O₃ e dos óxidos mistos CeO₂ -Al₂O₃ [5].

- i) calcinação sob fluxo de 140 mL/min de ar sintético super seco, em duas temperaturas, 823 e 1223 K, aquecendo-se a 10 K/min até atingir a temperatura desejada, permanecendo-se nela por 6 horas;
- ii) aquecimento sob fluxo de 50 mL/min de uma mistura de He/H₂ (5:1), em duas temperaturas, 823 e 1073 K, aquecendo-se a 5 K/min até atingir a temperatura desejada, permanecendo-se nela por 10 horas.

As amostras termicamente tratadas estão indicadas, no texto, como x CeAl onde Ce e Al denotam CeO₂ e Al₂O₃, respectivamente, e x refere-se ao conteúdo teórico de CeO₂. Para comparação, o CeO₂ foi obtido após decomposição térmica de nitrato de cério (IV) amoniacal, (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆], a uma vazão de fluxo de 100 mL/min de ar sintético super seco, com aquecimento a 5 K/min até 923 K por 4 horas.

3.2.3 Preparação dos Catalisadores de Pt Suportada pelo Método de Impregnação Úmida da Al_2O_3 e do Óxido Misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtido pelo Método Sol-Gel (*Catalisadores Sol-Gel da Série I*)

Os *catalisadores sol-gel da série I*, I-Pt/ Al_2O_3 e I-Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (contendo 12% m/m de CeO_2) foram preparados por impregnação úmida do correspondente suporte (preparado pelo método sol-gel como descrito no item 3.2.2 e previamente calcinado em ar a 1223 K) com solução etanólica de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Inicialmente adicionaram-se 5 mL de etanol aos suportes num balão de destilação de 250 mL. Em seguida, dissolveu-se a devida quantidade de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de etanol para obtenção do conteúdo teórico de 1% (m/m) de Pt em relação aos suportes e a solução foi adicionada ao balão, em duas etapas, no intervalo de 1 hora. As suspensões foram agitadas por 4 horas e, então, o solvente foi removido lentamente, em rotaevaporador, a 343 K. As amostras foram secas em estufa a 333 K durante 12 horas e submetidas aos mesmos tratamentos térmicos mencionados para os catalisadores convencionais no item 3.2.1 (ii-iv), exceto pelo uso de ar sintético super seco e pela diferença de calcinação dos catalisadores frescos, que foi assim realizada:

- i) catalisadores frescos (-O₂-B): calcinação sob fluxo de 100 mL/min de ar sintético super seco, aquecendo-se a 5 K/min até 393 K, permanecendo-se nesta temperatura por 1 hora e, seqüencialmente, aquecendo-se a 4 K/min até 773 K, permanecendo-se nesta temperatura por 4 horas.

Para fins de uma comparação mais próxima dos catalisadores convencionais, um catalisador do tipo Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (contendo 12% m/m de CeO_2) foi preparado pelo mesmo procedimento de impregnação úmida de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre o suporte, como descrito acima, mas a partir do suporte $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado pela impregnação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel com solução aquosa de nitrato de cério (III) hexaidratado. A alumina foi adicionada à solução aquosa com quantidade apropriada de nitrato de cério (III) hexaidratado e a suspensão resultante foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. O solvente foi, então, removido lentamente em um rotaevaporador a 333 K e o material obtido foi seco em estufa a 333 K por 12 horas e calcinado em fluxo de 100 mL/min de ar sintético super seco, numa taxa de aquecimento de 10 K/min, por 6 horas a 1223 K.

3.2.4 Preparação dos Catalisadores de Pt Suportada em Al_2O_3 e no Óxido Misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo Método Sol-Gel em Única Etapa (*Catalisadores Sol-Gel da Série U*)

Os catalisadores sol-gel da série U, U-Pt/ Al_2O_3 e U-Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (contendo 12% m/m de CeO_2) foram preparados pelo método sol-gel em única etapa, ou seja, pela adição de todos os componentes na etapa de hidrólise do xerogel. O procedimento está esquematizado na Figura 3.2 e foi exatamente o mesmo da preparação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ descrita no item 3.2.2, com a adição da solução etanólica de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após a etapa de adição da solução aquosa contendo (ou não) Ce.

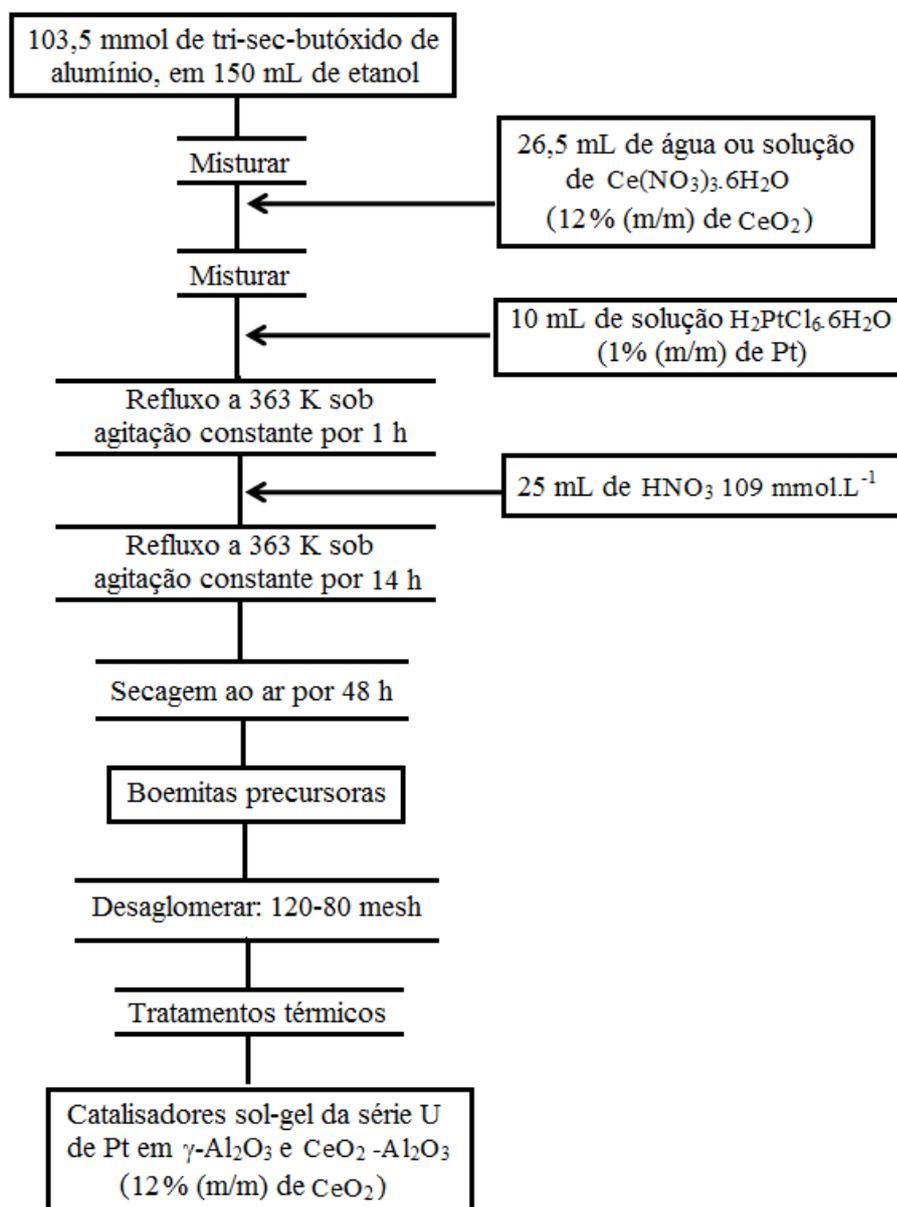


Figura 3.2 Esquema da preparação em única etapa dos *catalisadores sol-gel da série U*.

Após secagem na estufa a 333 K e desaglomeração, *catalisadores sol-gel da série U* aos mesmos tratamentos térmicos mencionados para os *catalisadores sol-gel da série I*, também utilizando- ar sintético super seco.

Para eliminar diferenças relacionadas simplesmente à estabilização térmica do suporte (os *catalisadores sol-gel da série I* foram calcinados em ar a 1223 K antes da impregnação dos mesmos e os *catalisadores sol-gel da série U* foram submetidos apenas à etapa final de calcinação em ar a 773 K por 4 horas) e uma comparação mais segura entre as duas séries ser possível, um catalisador similar ao I-Pt/CeO₂-Al₂O₃ foi preparado a partir do óxido misto 12CeO₂-Al₂O₃ calcinado apenas a 773 K antes da impregnação e chamado I-Pt(CA)₇₇₃.

3.3 Caracterização das Amostras

3.3.1 Análise Química Elementar

A análise elementar das amostras foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).

As análises por FRX foram realizadas utilizando-se o equipamento Rigaku, modelo RIX 3100, com tubo de Ródio (4 KW) do Núcleo de Catálise da COPPE-UFRJ (Rio de Janeiro-RJ) para determinar e quantificar os teores de Pt e Ce. 1,0 g das amostras foram secas em estufa a 383 K por 1 hora, resfriadas, moídas e prensadas de forma a se obter pastilhas compactas, espessas e homogêneas. As medidas foram feitas em triplicata.

As análises por EAA foram realizadas utilizando-se o espectrômetro SpectrAA 50B, da Varian, do Departamento de Engenharia Química da UEM (Maringá-PR), para determinar e quantificar os teores de Pt. A análise por EAA requer que as mesmas se encontrem na forma líquida, por isso faz-se necessário uma etapa de digestão: 0,1 g da amostra foram aquecidos com 0,5 mL de água régia (HNO₃:HCl a 1:3, PA, MERCK) e 3,0 mL de ácido fluorídrico (PA, MERCK), até a solução se tornar límpida. O material foi resfriado e, em seguida, foram adicionados 10 mL de água deionizada, 5,0 mL de solução a 4% de H₃BO₃ (PA, MERCK) e 1,0 mL de HCl. Após novo aquecimento, o material foi resfriado e transferido para balões volumétricos de 100 mL, onde foi devidamente diluído. As triplicatas das medidas foram feitas transferindo-se três alíquotas de 10 mL de cada amostra para frascos individuais apropriados e 2,0 mL de solução padrão de La 10000 mg/L foram

adicionados para evitar interferência de outros cátions na solução, de acordo com o procedimento descrito no manual do equipamento. Esta solução também foi adicionada aos padrões da curva de calibração do equipamento, que foram soluções com 4, 8, 12 e 16 mg/L de Pt, preparadas a partir da solução padrão Pt 1000 mg/L SpecSol[®] com 5% de HNO₃ e 5% de HCl. As condições utilizadas para leitura do teor de platina foram: lâmpada de cátodo oco para leitura de platina (Varian); chama de ar/acetileno; corrente da Lâmpada: 10 mA; comprimento de onda: 265,9 nm; fenda de 0,2 nm.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, utilizando uma radiação CuK α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada com 2θ variando de 5 a 80°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição 2 s.

O tamanho dos cristalitos de Ce e de Pt foi estimado pela equação de *Scherrer* [6] (equação 3.1) utilizando os parâmetros relativos às reflexões dos planos: (020) da boemita ($2\theta = 12,4^\circ$) para os xerogéis precursores da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃; (111) do CeO₂ ($2\theta = 28,55^\circ$) para os suportes e catalisadores contendo Ce e (111) da Pt metálica ($2\theta = 39,9^\circ$) para os catalisadores de Pt.

$$D_{DRX} = \frac{\lambda K}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde:

D_{DRX} = tamanho aparente do cristalito;

K = uma constante (igual a 0,9 para formas esféricas);

λ = comprimento de onda da radiação CuK α ;

θ = o ângulo de Bragg;

B_M e B_S = larguras à meia altura em radianos dos picos de difração da amostra e do padrão interno (quartzo (SiO₂)), respectivamente.

A largura a meia altura dos picos de difração foi calculada utilizando-se uma função gaussiana através do software Origin[®] 7.5.

3.3.3 Propriedades Texturais: Análise de Fisissorção de N₂

A determinação da área específica (S_{BET}) das amostras de suportes e catalisadores foi feita através do método BET [7] enquanto o cálculo do diâmetro médio dos poros (D_p), o volume total de poros (V_p) e a distribuição de tamanho de poros foram obtidos pelo método BJH [7]. Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantachrome Corporation NOVA modelo 1200. As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 473 K durante 2 horas e, posteriormente, levadas à temperatura criogênica. Obtiveram-se as isotermas de adsorção de nitrogênio, que tem ponto de ebulição de $-195,8^\circ\text{C}$ (77 K) a 1 atm de pressão (10% de N₂/He), onde se dá adsorção do gás sobre o sólido.

3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al no Estado Sólido (RMN de ²⁷Al)

As análises de ressonância magnética para os núcleos foram realizadas em um espectrômetro Inova 500, equipado com uma sonda de 4 mm de alta velocidade (Doty scientific, Inc), com rotação no ângulo mágico de 13 kHz. Para os espectros de RMN de ²⁷Al os deslocamentos químicos foram referenciados com uma solução de 1 mol.L⁻¹ de Al(NO₃)₃. As condições experimentais foram: frequência de operação de 130,26 MHz; tempo de aquisição de 5 ms; duração do pulso 2,4 μs ($\pi/2$); tempo de relaxação de 0,1 s; largura espectral de 32,2 kHz. Foram adquiridos 2400 transientes. O processamento dos FIDs foi feito utilizando uma função exponencial com largura de linha de 1 Hz. As decomposições dos espectros de RMN de ²⁷Al foram obtidas por meio do programa Microcal Origin® 7.5.

3.3.5 Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A termogravimetria (TG), através da variação de massa das amostras em função da temperatura e do tempo, permite determinar propriedades dos materiais, tais como estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza e decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, temperatura ideal de calcinação e transições de fases dos precursores. A termogravimetria derivada (DTG) mostra a faixa de temperatura onde ocorre uma determinada reação de decomposição, caracterizando diferentes espécies presentes nas amostras. As análises termogravimétricas foram obtidas em um equipamento

TA Instruments, modelo 2050, onde 20,0 mg dos precursores das amostras foram aquecidas sob fluxo de ar sintético até 1473 K, a uma taxa de 10 K/min.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 LV, operando a 20 kV com detector de elétrons secundários, do Instituto de Química da UNICAMP (Campinas). As amostras foram colocadas em suportes e recobertas com um filme de carbono e em seguida com um filme de paládio-ouro (20 e 80%) no instrumento Bal-Tec MD 020 (20 s e 30 μ A).

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (MET)

As imagens de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 3010 (300 kV, ponto de resolução de 1,7 Å) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas). A transferência do catalisador para o porta-amostras se deu da seguinte forma: uma suspensão de isopropanol contendo a amostra reduzida foi gotejada sobre um filme de carbono amorfo suportado em uma grade de cobre. A identificação dos planos cristalinos das espécies observadas foi feita com base no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Análises qualitativas também foram realizadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS/EDX) com sonda aberta de 25 nm.

3.3.8 Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂)

As análises de redução à temperatura programada (RTP-H₂) foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705, acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD). As amostras (150 mg) foram colocadas em um microreator de quartzo e inicialmente aquecidas a 473 K por 2 horas sob fluxo de N₂ a fim de remover qualquer umidade remanescente na amostra. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, as amostras foram aquecidas até 1273 K a uma taxa de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de

50 mL/min de uma mistura de 5% H₂/Ar. O cálculo do consumo de H₂ foi baseado na área dos picos de redução utilizando-se o perfil de redução do CuO como referência.

Os catalisadores de Pt foram submetidos aos seguintes ciclos de oxidação e redução: 1) após a redução dos catalisadores frescos, os mesmos foram reoxidados em ar sintético a 773 K por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5 K/min e resfriados; em seguida, procedeu-se a redução a 1273 K como descrito anteriormente; 2) após a o ciclo redox 1, os catalisadores foram reoxidados em ar sintético a 1073 K por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5 K/min e resfriados; em seguida, procedeu-se a redução a 1273 K como descrito anteriormente.

3.3.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO)

A adsorção de CO nos catalisadores de Pt suportada foi realizada utilizando uma célula HTPV de Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier da Spectra Tech, com janela de CaF₂, instalada em um espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus, com Detector MCT-B (Telureto de Mercúrio e Cádmiio). Antes dos ensaios de adsorção, as amostras foram reduzidas em H₂ a 773 K por 2 h a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Após a redução, o sistema foi resfriado sob fluxo de N₂ até a temperatura ambiente. A coleta dos espectros de adsorção de CO nos catalisadores reduzidos foi realizada por meio de pulsos de CO (um pulso equivale a P_{CO} = 10 Torr) em diferentes intervalos de tempo, até a completa saturação da superfície do catalisador. A aquisição foi realizada 5 minutos após cada pulso de CO. Os ensaios de dessorção foram realizados após os experimentos de adsorção, aquecendo-se as amostras a 100, 200, 300 e 400 °C em fluxo de N₂. Após cada tratamento térmico, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e os espectros coletados. A coleta dos espectros foi realizada com 64 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.10 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os espectros de XPS da γ -Al₂O₃ e dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ foram obtidos no espectrofotômetro VG Scientific ESCALAB II acoplado com um analisador de

elétrons hemisférico do Laboratório ESCA do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A fonte de radiação usada para excitar os fotoelétrons foi a Al K α com energia de 1486,6 eV. Inicialmente, as amostras prensadas em forma de pastilhas foram mantidas em uma câmara de pré-tratamento sob vácuo a 373 K por 1 h (amostras oxidadas) ou sob fluxo de H₂ a 823 K por 1h (amostras reduzidas). Após esta etapa, os catalisadores foram transferidos para a câmara de análise e submetidos a uma pressão residual abaixo de 1,0.10⁻⁸ mbar. Os valores de energia de ligação (EL) do O 1s, Al 2p e Ce 3d foram determinados por análise computacional dos espectros utilizando a energia do C 1s (284,6 eV) como referência. Os ajustes foram feitos usando o software XPSpeak®. A precisão destas medidas foi de + 0,2 eV. As razões atômicas dos elementos Ce, Al e O na superfície foram calculadas por meio da equação 3.1. Nesta equação são consideradas as intensidades de cada pico e as correções feitas pelos fatores teóricos de sensibilidade baseados nas secções de choque de fotoionização de *Scofield* [8].

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_{j=1} n_j} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (3.1)$$

Onde:

C_x = a fração atômica de cada elemento;

I = a intensidade do sinal de XPS, ou seja, o número de fotoelétrons por segundo medido experimentalmente;

S = fator atômico de sensibilidade.

3.3.11 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS)

3.3.11.1 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS)

As medidas *ex situ* de XANES na borda de absorção L_{III} do Ce (5724 eV) para os óxidos mistos contendo Ce e as medidas de EXAFS na borda de absorção L_{III} da Pt (11564 eV) para os catalisadores de Pt foram realizadas na linha de luz XAFS1 e XAFS2 - Estrutura

Fina de Absorção de Raios X - do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas). Estas linhas de luz são equipadas com monocromador de cristal sulcado duplo de Si (Si(111) ($2d=6,271 \text{ \AA}$): 3000 - 12000 keV) que seleciona energia da fonte de luz síncrotron (com energia do anel em 1,37 GeV e corrente média de 200 mA).

As medidas *ex situ* de XANES na borda de absorção L_{III} do Ce foram feitas no modo de fluorescência usando o detector do estado sólido Ge (15 elementos) e pastilhas de 70 mg diluídas com nitreto de boro numa proporção de 1:1 seladas em porta-amostras com fita de Kapton. A varredura foi feita da seguinte maneira: de 5600 – 5710 eV com incremento de 2,0 eV e passo de 1,0 seg/eV; de 5710 – 5750 eV com incremento de 0,7 eV e passo de 3,0 seg/eV e de 5750 – 5800 eV com incremento de 10,0 eV e passo de 1,0 seg/eV.

As medidas de EXAFS na borda de absorção L_{III} da Pt foram feitas no modo de transmissão, usando as câmaras de ionização e pastilhas de 150 mg presas em porta-amostras de material cerâmico de alta resistência térmica. O porta-amostras foi posicionado no interior de um tubo de vidro de quartzo do forno alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz. Para medidas feitas sob tratamentos térmicos sob fluxo de gases, o tubo é equipado com entrada para termopar e para gases e resfriamento das janelas de Kapton com ajuda de um banho termostático a 313 K. O esquema do sistema de alimentação de gases, utilizando controladores de vazão e rotâmetros de entrada e saída do forno está esquematizado na Figura 3.3. A Figura 3.4 esquematiza o posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de estocagem para a amostra na linha de luz operando a medida de absorbância de raios X pelo modo de transmissão.

As medidas de EXAFS na borda de absorção L_{III} da Pt foram feitas com a seguinte varredura: de 11450 – 11550 eV com incremento de 2,0 eV e passo de 1,0 seg/eV; de 11550 – 11590 eV com incremento de 0,7 eV e passo de 1,0 seg/eV; de 11590 – 11650 eV com incremento de 1,0 eV e passo de 2,0 seg/eV; 11650 – 11720 eV com incremento de 1,0 eV e passo de 4,0 seg/eV e de 11720 – 12400 eV com incremento de 1,0 eV e passo de 8,0 seg/eV. As medidas foram coletadas *in situ* durante tratamento térmico dos catalisadores de Pt sob fluxo de 200 mL/min de He:H₂ (95:5) a 773 K por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 K/min e posterior resfriamento.

Os softwares Athena e Artemis (utilizando o código FEFF6) foram utilizados para extração do sinal de XANES e das oscilações de EXAFS dos espectros obtidos, utilizando procedimentos padrão [9]. As oscilações de EXAFS foram ajustadas no espaço R usando o peso de k^2 para as transformadas de Fourier. Em algumas medidas o terceiro cumulante foi incluído como parâmetro das análises em consideração à não-harmonicidade

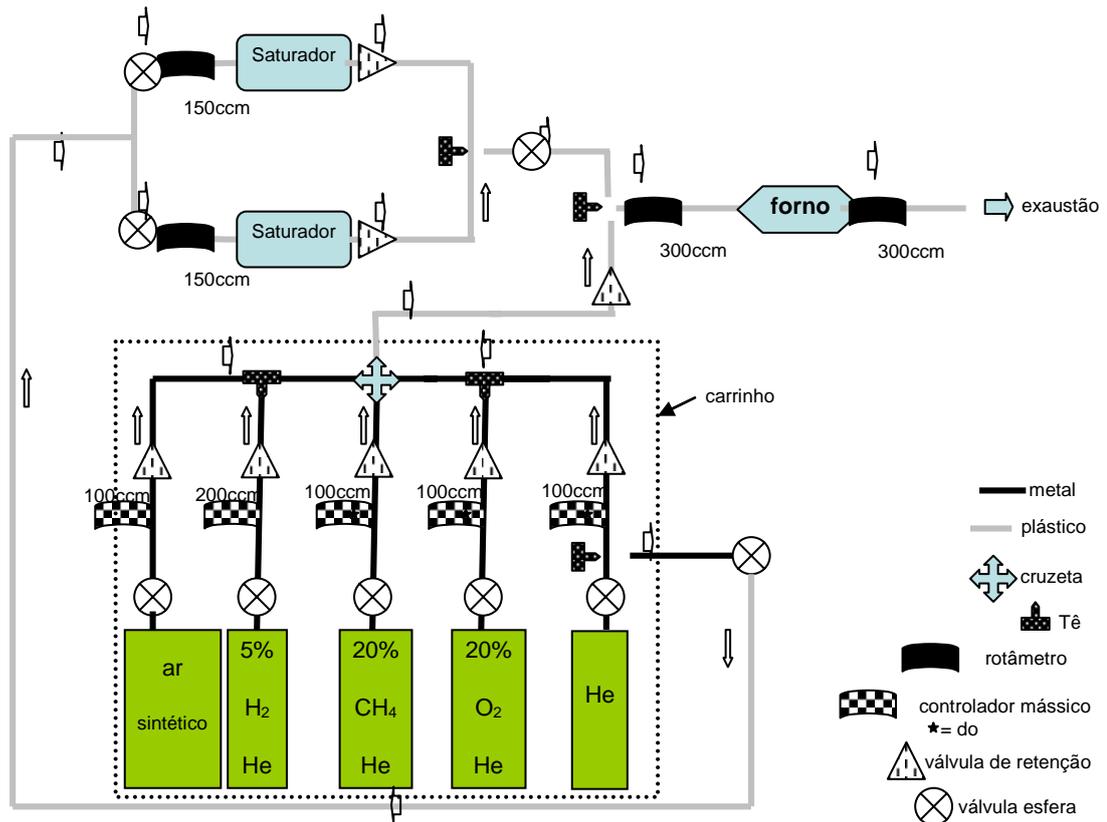


Figura 3.3 Esquema do sistema de medidas *in situ* durante tratamentos térmicos sob fluxo de gases nas linhas de luz fornecido pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. Os saturadores não foram utilizados em experimentos deste trabalho. (Figura autorizada para reprodução)

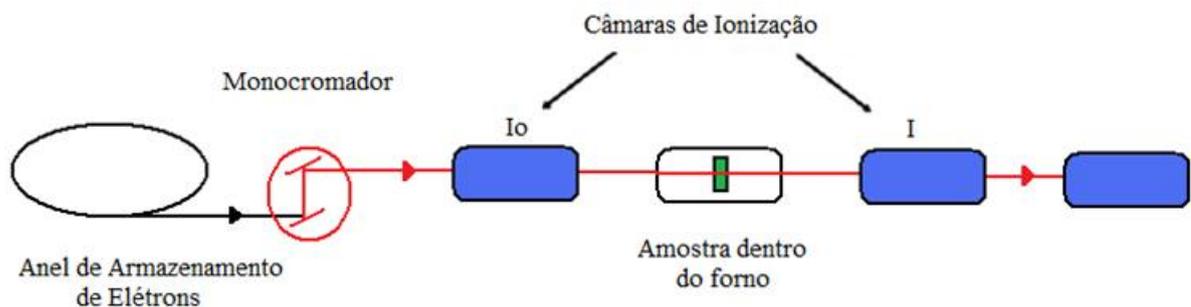


Figura 3.4 Posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de armazenamento para a amostra na linha de luz operando a medida de absorvância de raios X pelo modo de transmissão.

dos potenciais pareados. Os ajustes foram feitos considerando as contribuições dos espalhamentos Pt-Pt e Pt-O, $R = 1,0 - 3,2 \text{ \AA}$, janela do tipo Kaiser-Bessel e amplitudes de espalhamento calculadas com o código FEFF6. As referências teóricas foram calibradas com os dados experimentais de EXAFS da folha de Pt.

3.3.11.2 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X (XANES) com Acoplamento de Espectrômetro de Massas

As medidas de XANES com resolução em temperatura durante tratamentos térmicos sob fluxo de gases na borda de absorção L_{III} da Pt (11564 eV) para os catalisadores de Pt foram realizadas na linha de luz DXAS - Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivos - do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas). Esta linha de luz de raios X dispersivos é equipada com monocristal de Si curvo focalizante (Si(111) ($2d=6,271 \text{ \AA}$): 4000 - 12000 keV) como monocromador e espelho focalizante vertical, que opera no modo Bragg e seleciona a banda de energia passante entre 200 e 800 eV (11400–12000 eV para a borda L_{III} da Pt). Utiliza detector do estado sólido CCD de 1152×1242 (500×900) pixel com conversão de raios X para luz visível em modo de imagem ou espectroscópico.

As medidas de XANES *in situ* foram feitas no modo de transmissão usando pastilhas de 150 mg presas em porta-amostras de material cerâmico de alta resistência térmica, posicionado no interior de um tubo de vidro de quartzo do forno, alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz da mesma forma que o sistema esquematizado na Figura 3.3. À saída do reator foi acoplado um espectrômetro de massas, modelo Omnistar QMS, para análise da evolução dos reagentes e produtos durante os tratamentos térmicos. Os perfis de XANES nas medidas cinéticas das amostras foram obtidos pelo tratamento dos espectros no programa Microcal Origin® 7.5.

As medidas de XANES com resolução em temperatura foram realizadas durante diferentes tratamentos térmicos e referenciadas conforme sufixo entre parênteses:

- Oxidação à temperatura programada sob ar sintético ou fluxo de 120 mL/min de $O_2:He$ (1:5), correspondendo à velocidade espacial (WHSV) de 70000/h, com taxa de aquecimento de 10 K/min até a temperatura desejada, permanecendo um determinado tempo no patamar de temperatura conforme o tipo de experimento (oxidação dos precursores dos catalisadores a 1073 K – 30 min a 673, 773, 923 e 1073 K - ou reoxidação

a 773 e 1073 K dos catalisadores reduzidos durante ciclos redox – 1 hora) e posterior resfriamento (XANES-O₂);

- Redução à temperatura programada sob fluxo de 200 mL/min de He:H₂ (95:5), correspondendo à velocidade espacial (WHSV) de 70000/h, com taxa de aquecimento de 10 K/min, permanecendo um determinado tempo no patamar de temperatura conforme o tipo de experimento (redução dos catalisadores frescos a 773 ou 1273 K – 1 hora - ou redução a 1223 K dos catalisadores reoxidados durante ciclos redox – 1 hora ou 5 min) e posterior resfriamento (XANES-H₂);
- Oxidação parcial do metano à temperatura programada sob fluxo de 100 mL/min de uma mistura de CH₄/O₂ (2:1 (v/v)) diluído em He, num fluxo total de 500 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 K/min até 973 ou 1073 K, permanecendo 30 min nesta temperatura e posterior resfriamento (XANES-OPM).

3.3.12 Desidrogenação do Cicloexano (DCE) – Dispersão Metálica Aparente

A reação de desidrogenação do cicloexano vem sendo considerada uma técnica alternativa à quimissorção de H₂ ou CO para medidas de dispersão metálica aparente de catalisadores suportados em materiais como La₂O₃ ou CeO₂ por ser uma reação insensível a estrutura [10]. A capacidade de hidrogênio sofrer *spillover* nestes óxidos utilizados como suporte pode superestimar a quantidade de sítios metálicos expostos. Quando se utiliza catalisadores de Pt e Pd suportados esta reação é bastante seletiva, levando à formação apenas de benzeno. Logo, ela tem sido utilizada como ferramenta para se medir indiretamente a dispersão metálica desses tipos de catalisadores [11,12].

As medidas de dispersão deste estudo foram realizadas a pressão atmosférica utilizando-se 10 mg de catalisador e 110 mg de quartzo finamente dividido em um reator de vidro (ajustando-se a massa para se obter conversão máxima de 10%). A amostra foi previamente tratada a 423 K sob fluxo de N₂ (30 mL/min) por 30 min e ativada sob fluxo de H₂ (30 mL/min por 2 horas a 773 K, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Em seguida, resfriou-se a 533 K e a mistura reacional foi introduzida no reator por meio do arraste do vapor de cicloexano por uma corrente de 200 mL/min de H₂ que borbulha no saturador onde cicloexano está contido a 298 K, passando em seguida por um condensador a 285 K e, então chegando ao reator. A temperatura de reação foi variada entre 533, 543, 553, 563 e 573 K. A velocidade espacial utilizada (WHSV) foi de 170/h. Os produtos da reação foram analisados

em um cromatógrafo a gás modelo VARIAN 3800, equipado com uma coluna empacotada 10% Dinonilftalato em Cromossorb W (4,5 m x 1/8") e um detector de ionização de chama (FID). As condições de operação foram: temperatura da coluna: 353 K; temperatura do detector: 473 K; vazão do gás de arraste (He): 30 mL/min e alimentação da chama com 30 mL/min de H₂ e 100 mL/min de ar. A velocidade de consumo específico de cicloexano foi calculada em mols de cicloexano por grama de catalisador por segundo (r_{DCE} , mol/g_{cat}.s), com base nas quantidades de cicloexano de entrada e saída do reator

$$C_6H_{12}^c = C_6H_{12}^e - C_6H_{12}^s \quad (3.1)$$

Onde,

$C_6H_{12}^c$ = mols de cicloexano consumidos

$C_6H_{12}^e$ = mols de cicloexano na entrada do reator, considerado como a soma dos mols de C₆H₆, e C₆H₁₂ que saem do reator.

$C_6H_{12}^s$ = mols de cicloexano na saída do reator.

Para determinar a dispersão das amostras usadas na desidrogenação do cicloexano foi utilizada uma curva de calibração (linear) baseada em catalisadores de Pt/Al₂O₃ com diferentes dispersões de Pt, previamente determinadas pela quimissorção de H₂, que foram usados na reação de desidrogenação do cicloexano com fins de coletar a atividade dos mesmos a 543 K. Assim, foi possível obter uma correlação entre os valores de taxa na desidrogenação e a dispersão metálica aparente. Essa relação foi utilizada para determinar o número de sítios expostos para os demais catalisadores, assumindo que a taxa de desidrogenação é independente do suporte.

3.4 Testes Catalíticos

3.4.1 Sistema de Avaliação Catalítica

Os ensaios de atividade e estabilidade foram realizados na unidade reacional esquematizada na Figura 3.5 [12]. A alimentação dos gases utilizados (N₂, O₂, CH₄ e H₂) foi feita mediante o uso de controladores de fluxo mássico modelo MKS. Utilizou-se um reator

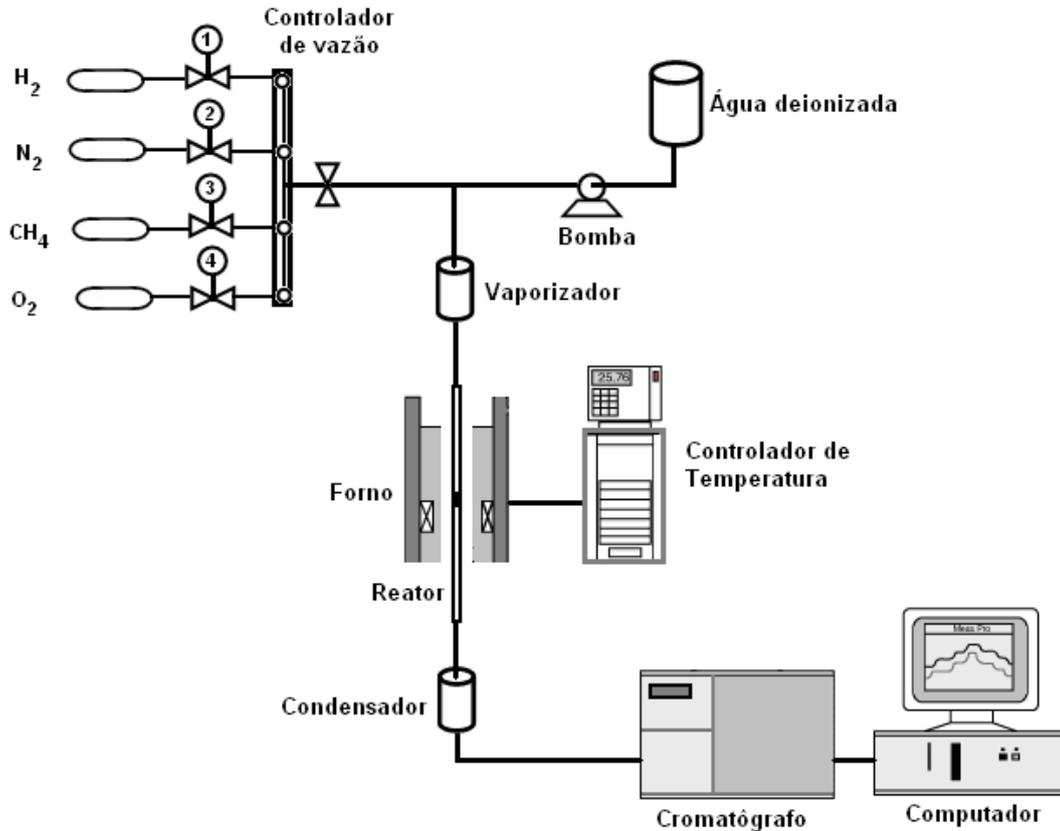


Figura 3.5 Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos [12]. (*Figura reproduzida com autorização do autor*)

tubular de quartzo de leito fixo acoplado com um termopar do tipo K (de modo a assegurar a temperatura da amostra durante a reação), dentro de um forno de resistências fabricado pela Maitec, controlado por uma unidade RKC. Na entrada e saída do reator todas as conexões e tubulações foram aquecidas e isoladas termicamente, para evitar a condensação dos produtos. A eliminação da água foi feita por meio de um condensador localizado pós-reator.

A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa utilizando dois cromatógrafos VARIAN conectados em série. O cromatógrafo modelo 3400 foi utilizado para a análise de H_2 enquanto que o cromatógrafo modelo 3800 foi utilizado para os demais produtos e reagentes (CO , CO_2 , CH_4 e N_2). Os dois cromatógrafos são compostos por duas válvulas colocadas em série, sendo a primeira de 6 vias e a segunda de 8 vias, e detectores de condutividade térmica. Os efluentes da reação injetados foram absorvidos em duas colunas cromatográficas empacotadas ligadas em série-by pass: a Porapak N (granulometria 80/100, 12" 1/8") responsável pela separação do CO_2 e a peneira molecular 5 A (granulometria 45/60, 4" 1/8"), responsável pela separação do CO , CH_4 e N_2 . O sistema de válvulas em série e

colunas em série - *by pass* - controlam o preenchimento do *looping* de amostragem, injeção e desvio da amostra nas colunas e no detector para a separação dos componentes do efluente. No cromatógrafo modelo 3400 foi utilizado detector de condutividade térmica com N₂ como gás de arraste e no modelo 3800 foi utilizado detector de condutividade térmica com He como gás de arraste. As condições de operação do cromatógrafo foram: temperatura da coluna: 323 K; temperatura do detector: 423 K e vazão do gás de arraste: 30 mL/min.

A análise dos dados foi feita através de computadores acoplados ao cromatógrafos para processar e armazenar os cromatogramas gerados dos sinais dos detectores através do software STAR.

3.4.2 Ensaios de Atividade Catalítica na Reforma a Vapor do Metano (RVM)

Os ensaios de atividade catalítica na RVM foram realizados à pressão atmosférica utilizando-se 100 mg de catalisador (80-120 mesh) diluído em 300 mg de quartzo finamente dividido (o diluente é usado para evitar os *hot spots* - pontos de calor – no leito catalítico e, assim, a difusão por transporte de calor; o tipo e a quantidade vão depender da temperatura de reação e finalidade da medida que, neste caso, serão de até 783 K e deseja-se obter dados da atividade dos catalisadores). Os catalisadores de Pt foram previamente tratados em N₂ a 423 K por 30 min para remoção de água remanescente nas amostras, resfriados e ativados em H₂ (30 mL/min) a 773 K por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Após ativação, a atmosfera foi trocada para N₂ e o reator foi resfriado a 673 K, quando os reagentes H₂O_v:CH₄:N₂ numa razão molar igual a 1:3:0,5 foram introduzidos na entrada do reator, com vazão total de CH₄ igual à 75 mL/min e taxa de fluxo total de 2-4 x 10⁻³ mol/s. A temperatura do reator foi elevada 10 em 10 K até 783 K (de modo que a conversão de CH₄ não ultrapassasse 10%, a fim de anular os efeitos de transporte de massa na atividade), coletando-se 10 amostragens dos efluentes em cada temperatura. A velocidade de consumo específico de CH₄ (r_{CH_4}) foi calculada em mols de CH₄ por grama de catalisador por segundo (mol/g_{cat}.s) com base nas quantidades de metano de entrada e saída do reator:

$$CH_4^c = CH_4^e - CH_4^s \quad (3.1)$$

Onde,

CH₄^c = mols de metano consumidos

CH₄^e = mols de metano na entrada do reator

CH₄^s = mols de metano na saída do reator.

A frequência de reação (TOF_{CH_4}) é o parâmetro que mede o número de moléculas que reagem por sítios ativos por unidade de tempo e é calculada da relação entre a velocidade de consumo específico de CH_4 (r_{CH_4}) numa dada temperatura e o número de sítios determinados pela velocidade de consumo específico do cicloexano (r_{DCE}).

Segundo WEI e IGLESIA [13], a reação de RVM é de primeira ordem em relação ao CH_4 e de ordem zero em relação à H_2O . A velocidade da reação global (no sentido direto) pode ser representada pela própria equação de r_{CH_4} , sendo:

$$r_{\text{CH}_4} = k \cdot P_{\text{CH}_4} \quad (3.2)$$

onde,

k = constante de velocidade da reação;

De acordo com Arrhenius, a energia de ativação aparente, E_a^{ap} , pode ser obtida por:

$$k = k_o \cdot \exp(-E_a^{\text{ap}}/R.T) \quad (3.3)$$

Linearizando a equação 3.3, temos:

$$\ln K = K_o - \frac{E_a^{\text{ap}}}{R} \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

Sendo que,

K é a velocidade específica de reação;

K_o é um fator pré-exponencial;

E_a^{ap} é a energia de ativação aparente;

R é a constante dos gases (8,314 kJ/mol.K);

T é a temperatura que a velocidade foi obtida (Kelvin).

Portanto, a determinação da E_a^{ap} foi feita por meio da equação de Arrhenius relacionando o logaritmo neperiano da constante de velocidade de reação com o inverso da temperatura de reação. Assim, um gráfico ($\ln K \times 1/T$) produz um ajuste linear dos pontos experimentais e a inclinação da reta obtida por esse ajuste pode ser utilizada para calcular a E_a^{ap} como mostrado na equação 3.4.

3.4.3 Ensaios de Estabilidade Catalítica nas Reações de Reforma do Metano

Os catalisadores de Pt foram previamente tratados em N_2 a 423 K por 30 min para remoção de água remanescente nas amostras, resfriados e ativados em H_2 (30 mL/min) a 773 K por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Após ativação, a atmosfera foi trocada para N_2 e a temperatura aumentada de 773 para 1073 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min. A 1073 K, a mistura reacional foi introduzida no reator. Os ensaios de estabilidade catalítica foram realizadas durante 24 horas a 1073 K sob misturas reacionais de composição molar variada $H_2O:CH_4:O_2$.

3.4.3.1 Reforma Autotérmica do Metano (RAM)

Para os testes de estabilidade na RAM foram utilizados 40 mg dos catalisadores convencionais (80-120 mesh) diluídos em 72 mg de SiC (carbeto de silício, diluente utilizado para reações a temperaturas mais elevadas). Após ativação, a atmosfera foi trocada para N_2 e a temperatura aumentada de 773 para 1073 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min. A 1073 K, a mistura reacional de $H_2O:CH_4:O_2$ com razões molares de 2:1:0,2 ou 2:1:0,64 foi introduzida no reator a uma vazão total de 130 mL/min e velocidade espacial (WHSV) de 180/h. O catalisador foi mantido nesta condição por 24 h. As amostras usadas nos testes de estabilidade foram devidamente guardadas com fins de se realizar as análises termogravimétricas das mesmas e verificar a formação de carbono.

3.4.3.2 Oxidação Parcial do Metano (OPM)

Os ensaios de estabilidade na OPM foram realizados utilizando 40 mg de catalisador (20 mg para os *catalisadores sol-gel das séries I e U*) (80-120 mesh) diluído em 36 mg de SiC (carbeto de silício) (36 mg para os *catalisadores sol-gel das séries I e U*). Antes da reação a amostra foi tratada a 150 °C sob N_2 (30 mL/min) por 30 min. Após ativação, a atmosfera foi trocada para N_2 e a temperatura aumentada de 773 para 1073 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min. A 1073 K a mistura reacional de $CH_4:O_2$ com razão molar 2:1 (v/v) foi introduzida no reator a uma vazão total de 130 mL/min e velocidade espacial (WHSV) de 180/h. O catalisador foi mantido nesta condição por 24 h. As amostras usadas nos testes de

estabilidade foram devidamente guardadas com fins de se realizar as análises termogravimétricas das mesmas e verificar a formação de carbono.

As áreas dos picos dos cromatogramas para os produtos e reagentes da reação foram integradas com o objetivo de calcular as quantidades desses produtos (utilizando-se os respectivos fatores de resposta térmicos) e obter a conversão e seletividades. Esses cálculos se realizaram segundo as seguintes expressões:

i) Conversão de Metano:

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i}$$

Sendo:

CH_4^i = número de moles de metano inicial (ou na entrada do reator) que pode ser considerado como a soma dos moles de CO, CO₂ e CH₄ quem saem do reator.

CH_4^f = número de moles de metano que saem do reator.

ii) Seletividades a CO, CO₂ e H₂:

$$Sel_{CO} = \frac{nCO}{nCO + nCO_2}$$

$$Sel_{CO_2} = \frac{nCO_2}{nCO + nCO_2}$$

$$Sel_{H_2} = \frac{nH_2}{nH_2O + nH_2}$$

3.5 Referências Bibliográficas

1. DAMYANOVA, S.; PEREZ; C. A., SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, **2002**.
2. A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on

- the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
3. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of PtCeO₂Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
 4. FERREIRA, A. P.; ZANCHET, D.; ARAÚJO, J. C. S.; LIBERATORI, J. W. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. The effects of CeO₂ on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis. *Journal of Catalysis*, v. 263, p. 335–344, **2009**.
 5. FERREIRA, A. P. Efeito do teor de CeO₂ e do tratamento oxidativo e redutivo nas propriedades dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ obtidos pelo método sol-gel. (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar. São Carlos, **2005**.
 6. GUINER, A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. New York: Dover Publications. **1994**.
 7. SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. v. 57, p. 603-619, **1985**.
 8. SCOFIELD, H. J. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal Electron Spectroscopy Related Phenomena*, v.8, p.129. **1976**.
 9. KONINGSBERGER, D. C. IN: BARUCHEL, J.; HODEAU, J. L.; LEHMANN, M. S.; REGNARD, J. R.; SCHLENKER, C. Applications to solid state physics and

- chemistry, neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, Vol. II, Springer, Berlin, 213 p., **1994**.
10. ARAÚJO, E. C. C. Discriminação seqüencial de modelos cinéticos para a reforma a vapor do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 185 p. **1997**.
 11. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v.316, p.107-116, **2007**.
 12. ARAÚJO, J. C. S. Efeito do teor de Pt e La₂O₃ no desempenho catalítico de catalisadores de Pt/La₂O₃-Al₂O₃ na reforma a vapor e oxidação parcial do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, UFSCar, São Carlos-SP, **2008**.
 13. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370-383, **2004**.

4 Os efeitos de CeO₂ na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pt suportada para as reações de reforma do metano: elucidação através de análises de MET e XAFS *in situ*

O objetivo específico deste capítulo é investigar os efeitos do CeO₂ buscando elucidar sua influência como um promotor da atividade e estabilidade dos catalisadores de Pt suportada em Al₂O₃ para a reação de reforma autotérmica (RAM) e oxidação parcial do metano (OPM), pois a literatura é extensa sobre o efeito promotor de CeO₂, especialmente como suportes catalíticos, mas os resultados que mostram as reais evidências deste efeito e a atuação do Ce no catalisador permanecem especulativos e sem consenso. Os resultados de experimentos de caracterização destes catalisadores complementares a vários outros já reportados por nosso grupo [1,2] serão apresentados e seguidos por análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de absorção de raios X *in situ* (XAFS) sob condições de OPM, as quais embasam a discussão de fechamento sobre o efeito do suporte nos catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃. O conteúdo deste capítulo foi recentemente publicado [3].

4.1 Caracterização e Avaliação Catalítica dos Catalisadores Convencionais de Pt Suportada em Al₂O₃ promovida com CeO₂

4.1.1 Preparação e Propriedades Gerais dos Catalisadores Convencionais

O efeito do teor de CeO₂ nas propriedades e comportamento catalítico dos catalisadores de Pt suportados em CeO₂-Al₂O₃ na RSM e OPM foi previamente reportado por este grupo [1,2], sendo que o catalisador contendo 12 % m/m de CeO₂ apresentou a maior atividade e estabilidade. Portanto, os experimentos de caracterização complementares àqueles previamente reportados [1,2] serão aplicados aos catalisadores de 1,0 % m/m de Pt, Pt/Al₂O₃ e Pt/12CeO₂-Al₂O₃.

Os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ contendo 12 % m/m de CeO₂ preparados pela impregnação do precursor de Pt em suportes comerciais calcinados sob fluxo de ar a 1173 K (item 3.2.1) são identificados como *catalisadores convencionais* neste trabalho

para diferenciá-los de outras séries de catalisadores apresentadas posteriormente e simbolizados por Pt/A e Pt/CA, respectivamente, neste capítulo.

Os catalisadores convencionais Pt/A e Pt/CA foram submetidos a diferentes condições de tratamento térmico, as quais estão sumarizadas na Tabela 4.1 abaixo:

Tabela 4.1 Condições dos tratamentos térmicos dos catalisadores convencionais

	Amostra de partida	Atmosfera	Temperatura (K)	Duração (h)
Pt/A-O ₂ -B	Pt/A Precursor*	Ar sintético	Baixa - 773	2
Pt/A-O ₂ -A	Pt/A-O ₂ -B	Ar sintético	Alta - 1073	24
Pt/A-H ₂ -B	Pt/A-O ₂ -B	He:H ₂	Baixa - 773	1
Pt/A-H ₂ -A	Pt/A-O ₂ -B	He:H ₂	Alta - 1073	24
Pt/CA-O ₂ -B	Pt/CA Precursor*	Ar sintético	Baixa - 773	2
Pt/CA-O ₂ -A	Pt/CA-O ₂ -B	Ar sintético	Alta - 1073	24
Pt/CA-H ₂ -B	Pt/CA-O ₂ -B	He:H ₂	Baixa - 773	1
Pt/CA-H ₂ -A	Pt/CA-O ₂ -B	He:H ₂	Alta - 1073	24

*Catalisador após impregnação do suporte calcinado, sem tratamento térmico.

O conteúdo de platina e céria das amostras determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) nos catalisadores de Pt suportados mostram teores de Pt iguais a 1.00 ± 0.05 % (m/m), os quais mostram um bom acordo com os valores nominais.

As propriedades texturais dos catalisadores tratados em H₂ a 773 K (Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B) foram previamente reportadas por SANTOS e colaboradores [1], com áreas específicas (S_{BET}) de 76 e 72 m²./g, respectivamente. A dispersão de Pt nos catalisadores, calculada dos dados da taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K, foram 66 % para Pt/A-H₂-B e 54 % para Pt/CA-H₂-B [1].

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de DRX dos catalisadores reduzidos a 773 K, Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B estão apresentados na Figura 4.1, curvas (a) e (c), respectivamente. Essas amostras não mostraram claramente as linhas de difração características da Pt metálica ($2\theta = 39,9$ e $47,0^\circ$). As amostras tratadas em H₂ a 1073 K (Pt/A-H₂-A e Pt/CA-H₂-A) (dados não apresentados), mostraram perfis de DRX similares àqueles das respectivas amostras reduzidas em baixa

temperatura (Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B). Esses resultados sugerem que a Pt está bem dispersa e que não há aglomeração das partículas de Pt após redução em alta temperatura (1073 K). Por outro lado, os catalisadores tratados em O₂ a 1073 K (Pt/A-O₂-A e Pt/CA-O₂-A), claramente mostraram as linhas de difração da Pt metálica (Fig. 4.1(b,d)). O tamanho aparente da partícula cristalina de Pt obtida pela equação de Scherrer foi aproximadamente 30 nm para

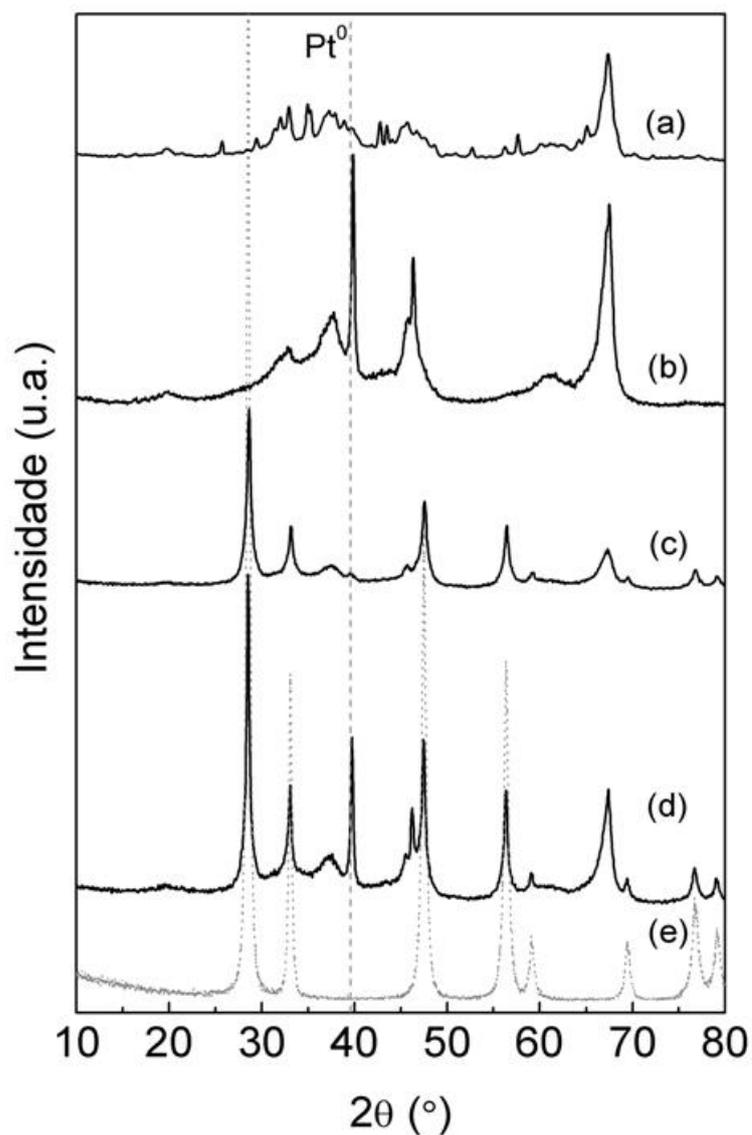


Figura 4.1 Difratogramas de raios X dos catalisadores: (a) Pt/A-H₂-B; (b) Pt/A-O₂-A; (c) Pt/CA-H₂-B; (d) Pt/CA-O₂-A; (e) CeO₂. A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$).

Tabela 4.2 Tamanho aparente de cristalito de Pt e CeO₂ (D_{DRX}) e consumos total e relativo (redução de espécies oxidadas de Pt) dos catalisadores frescos e após os ciclos de oxi-redução

	D _{DRX} Pt (nm)	D _{DRX} CeO ₂ (nm)	H ₂ (μmol.g ⁻¹ _{cat}) x 10 ²	H ₂ (μmol.g ⁻¹ _{Pt}) x 10 ⁴
Pt/A-O ₂ -B	-	-	1,2	1,0
Pt/A-O ₂ -A	31	-	-	-
Pt/A-O ₂ -B (ciclo1)	21	-	-	-
Pt/A-O ₂ -B (ciclo2)	21	-	-	-
Pt/CA-O ₂ -B	-	16	3,9	2,1
Pt/CA-O ₂ -A	30	28	-	-
Pt/CA-O ₂ -B (ciclo1)	17	19	3,9	0,8
Pt/CA-O ₂ -B (ciclo2)	18	18	2,7	0,7

ambas as amostras (Tab. 4.2). Esses resultados revelam um aumento de tamanho da partícula de Pt quando tratadas em ar. As linhas de difração da estrutura fluorita da CeO₂ em $2\theta = 28,5, 33,3, 47,5$ e $56,4^\circ$ (Fig. 4.1(e)) foram claramente observadas para as amostras Pt/CA-O₂-B e Pt/CA-O₂-A, e os tamanhos de partículas de CeO₂ foram 16 e 28 nm, respectivamente (Tab. 4.2). Esses resultados mostram a cristalização do CeO₂ quando o catalisador é tratado em ar e o crescimento da partícula com o aumento de temperatura.

4.1.3 Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A Figura 4.2 apresenta os perfis de RTP para as amostras Pt/A-O₂-B e Pt/CA-O₂-B e após os ciclos de oxi-redução (descritos no item 3.3.8) das mesmas. A amostra Pt/A-O₂-B (Fig. 4.2(A-a)) mostra um pico principal em 576 K e picos menores em 500 e 685 K, enquanto Pt/CA-O₂-B mostra um pico principal em menor temperatura (480 K). Foi mostrado que espécies do tipo [PtCl₂⁻⁶]⁻² na superfície da Al₂O₃ são reduzidas a 390 K enquanto espécies oxiclорadas (PtO_xCl_y) são reduzidas a maiores temperaturas, as quais dependem do tratamento térmico da amostra [4]. Como consequência, este resultado sugere a presença de espécies oxiclорadas (PtO_xCl_y) em ambos os catalisadores. O consumo de H₂ calculado dos perfis de redução desses catalisadores está reportado na Tabela 4.2. No caso da Pt/CA-O₂-B

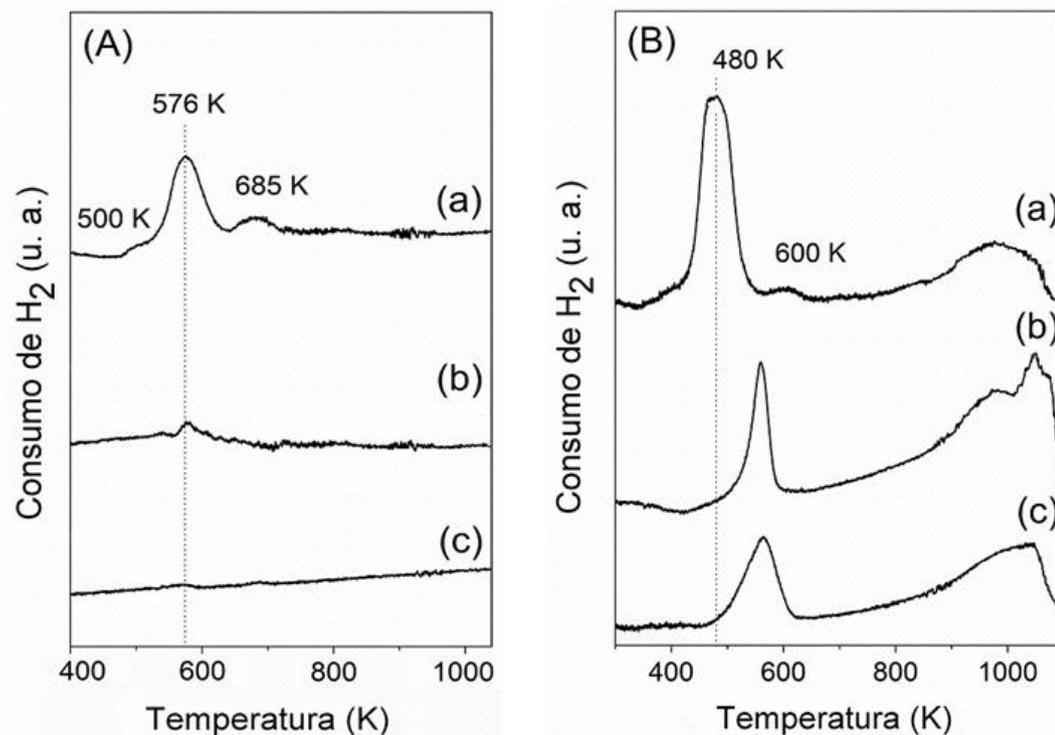


Figura 4.2 Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores (A) Pt/A-O₂-B e (B) Pt/CA-O₂-B: (a) frescos, (b) após ciclo redox 1 e (c) e após ciclo redox 2.

(Fig. 4.2(B-a)), o valor de consumo relativo de H₂, relacionado à redução de espécies oxidadas de platina, é maior que aquele esperado para reduzir a quantidade de Pt^{+δ} presente ($5,1-10,2 \times 10^3 \mu\text{mol/g}_{\text{Pt}}$), indicando que a céria superficial também está sendo reduzida a 480 K, contribuindo para o pico de redução principal de Pt/CA-O₂-B [2]. O consumo global de H₂ pelo catalisador contendo Ce revela valores mais altos devido à redução da céria: o H₂ consumido ao redor de 950-1050 K na amostra Pt/CA-O₂-B foi atribuído à redução de cristalitos de céria *bulk* e do precursor de um CeAlO₃ [5,6].

No caso do Pt/CA-O₂-B, após o ciclo redox 1 o consumo de H₂ na região de baixa temperatura diminui e o pico principal desloca de 480 a 580 K (Fig. 4.2 (B-a,b)). Em alta temperatura, há um aumento da intensidade relativa do pico a 1050 K. Analisando o perfil de RTP após o ciclo redox 2 (Fig. 4.2 (B-c)), verifica-se que ele é bastante similar ao anterior, mas com menor consumo de H₂ (Tab. 4.2) e um pouco alargado, o que pode indicar uma interação um pouco mais forte com o suporte após o ciclo redox 2. As mudanças na forma do pico em alta temperatura indicam a dispersão e aglomeração de céria devido ao tratamento redox, como previsto na literatura [7] e verificado pelo aumento de intensidade do pico $2\theta = 28,5^\circ$ referente ao CeO₂ nos difratogramas de DRX dessas amostras (Fig. 4.3(c,d)) em

comparação com o catalisador fresco Pt/CA-H₂-B (Fig. 4.1(c)) assim como nos difratogramas dos catalisadores contendo céria quando submetidos ao aumento de temperatura de 773 para 1073 K sob tratamento térmico em atmosfera oxidante (Fig. 4.1(c,d)). Observa-se, também, a formação do precursor de um CeAlO₃ a 1050 K com o tratamento redox. Os difratogramas de DRX (Fig. 4.3(c,d)) confirmam a presença de Pt metálica após ambos os ciclos, com tamanho de partículas de 17 nm (ciclo 1) e 18 nm (ciclo 2) (Tab. 4.2). Desses resultados é razoável propor que, na amostra Pt/CA-O₂-B, Pt e céria superficial são reduzidas em temperaturas similares a 480 K e, após os ciclos 1 e 2, Pt aglomera no estado de Pt⁰ e as espécies reduzidas em baixa temperatura (580 K) correspondem principalmente à redução de céria superficial. Nestas condições de oxi-redução a sinterização de Pt ocorre para ambos os catalisadores Pt/A-O₂-B e Pt/CA-O₂-B, sendo levemente menor para aquele que contém céria e, consideravelmente menos drástica para ambos que quando estes são submetidos ao envelhecimento em ar a 1073 K.

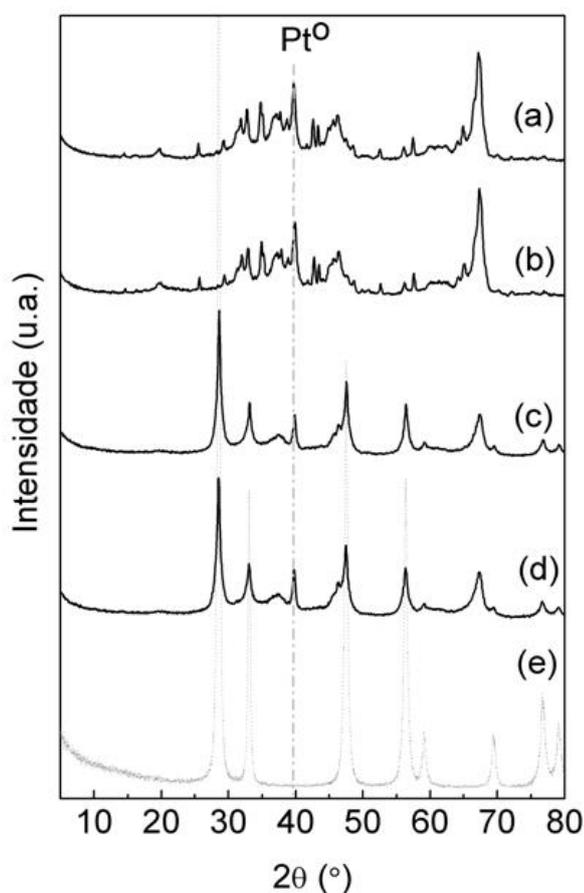


Figura 4.3 Difratogramas de raios X dos catalisadores: Pt/A-O₂-B (a) após ciclo redox 1 e (b) após ciclo redox 2 e Pt/CA-O₂-B (c) após ciclo redox 1 e (d) após ciclo redox 2. A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$). (e) CeO₂ de referência.

4.1.4 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução à Temperatura Programada (XANES-H₂)

A Figura 4.4 apresenta a evolução dos espectros de XANES da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura durante redução à temperatura programada das amostras Pt/A-O₂-B e Pt/CA-O₂-B (XANES-H₂).

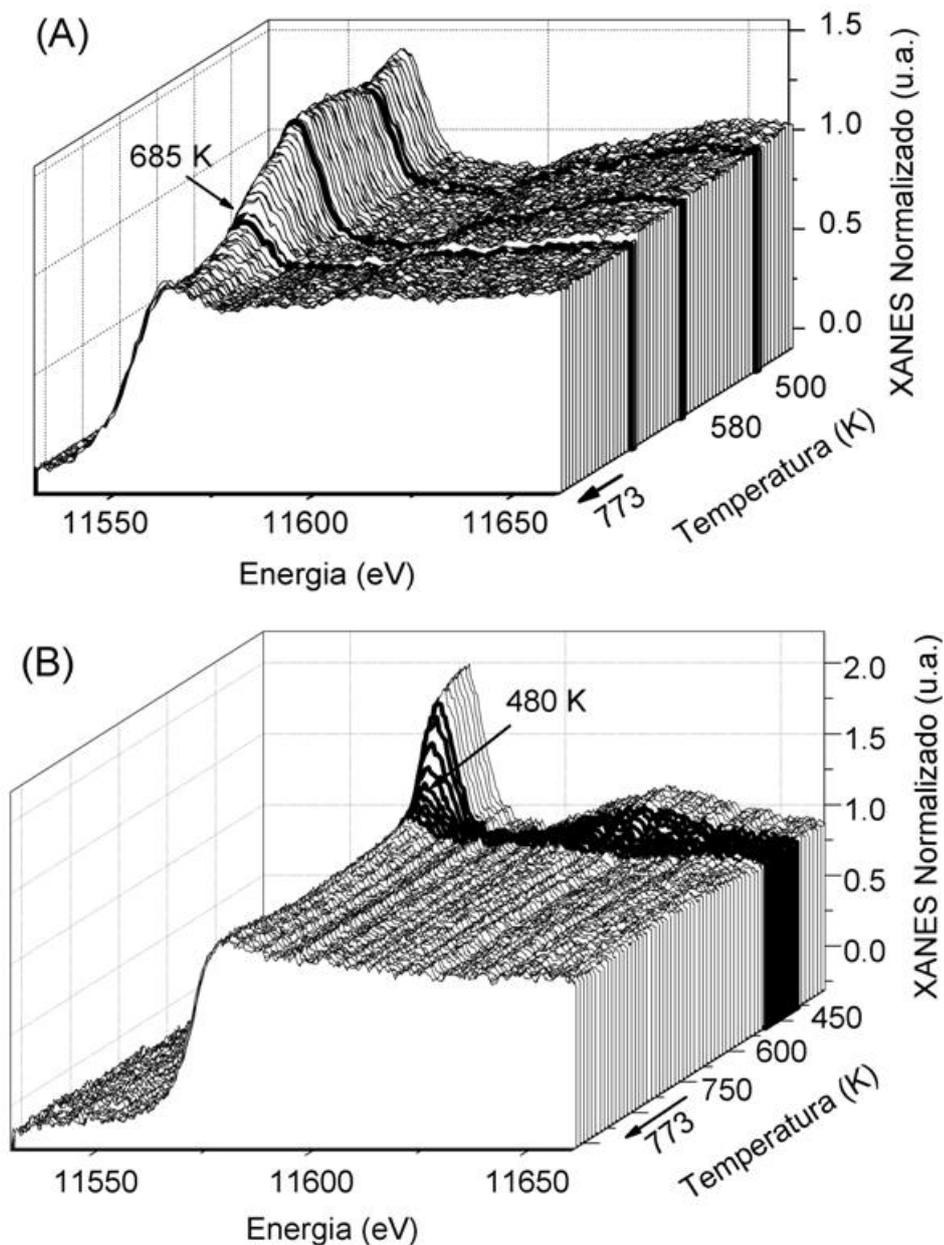


Figura 4.4 XANES-H₂ em resolução de temperatura para as amostras (A) Pt/A-O₂-B e (B) Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (5:95).

Para ambas as amostras, os espectros exibem inicialmente uma intensa linha branca (LB), refletindo o alto grau de desocupação nos orbitais $5d$ dos átomos de Pt [8], o que é característico de Pt oxidada. Aparentemente o catalisador fresco Pt/CA-O₂-B apresenta maior quantidade de espécies oxidadas de Pt após a calcinação sob ar sintético devido à sua LB inicial ser mais intensa que para Pt/A-O₂-B. Para Pt/A-O₂-B a intensidade da LB diminui na região de temperatura de 406 a 450 K, indicando que uma pequena fração de óxido de Pt está reduzido, enquanto a principal redução do óxido de Pt ocorre a temperaturas mais altas que 580 K (Fig. 4.4(A)). Por outro lado, Pt/CA-O₂-B revela uma única e repentina redução da LB na região de temperatura de 470-490 K (Fig. 4.4(B)). As temperaturas de redução observadas nos espectros de XANES-H₂ estão em bom acordo com os resultados de RTP *ex situ* (Fig. 4.2).

4.1.5 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida durante Redução à Temperatura Programada (EXAFS-H₂)

A Figura 4.5 apresenta as oscilações de EXAFS da borda L_{III} da Pt adquiridas dos catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B sob tratamento em He:H₂ (5:95) a 773 K (A,B) assim como para as correspondentes magnitudes da Transformada de Fourier (E,F) e as partes reais da Transformada Inversa (função $\text{Re}[\chi(q)]$) (C,D) com os respectivos melhores ajustes para a primeira esfera de coordenação das amostras. A Figura 4.6 apresenta conjunto similar de dados para os catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B sob tratamento em He:H₂ (5:95) após resfriamento à temperatura ambiente (298 K). A Tabela 4.3 apresenta os resultados dos ajustes e os parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS desses catalisadores sob tratamento em He:H₂ (5:95) e dos padrões de Pt metálica e PtO₂ para comparação.

A análise de dados dos catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B coletados após o resfriamento a 298 K sob He:H₂ revelam os números de coordenação médios da primeira esfera ($\text{NC}_{\text{Pt-Pt}}$) menores que os valores do *bulk* (8,3 e 7,2, respectivamente) e maiores fatores Debye-Waller, o que está de acordo com a formação de nanopartículas menores que 2 nm [9,10].

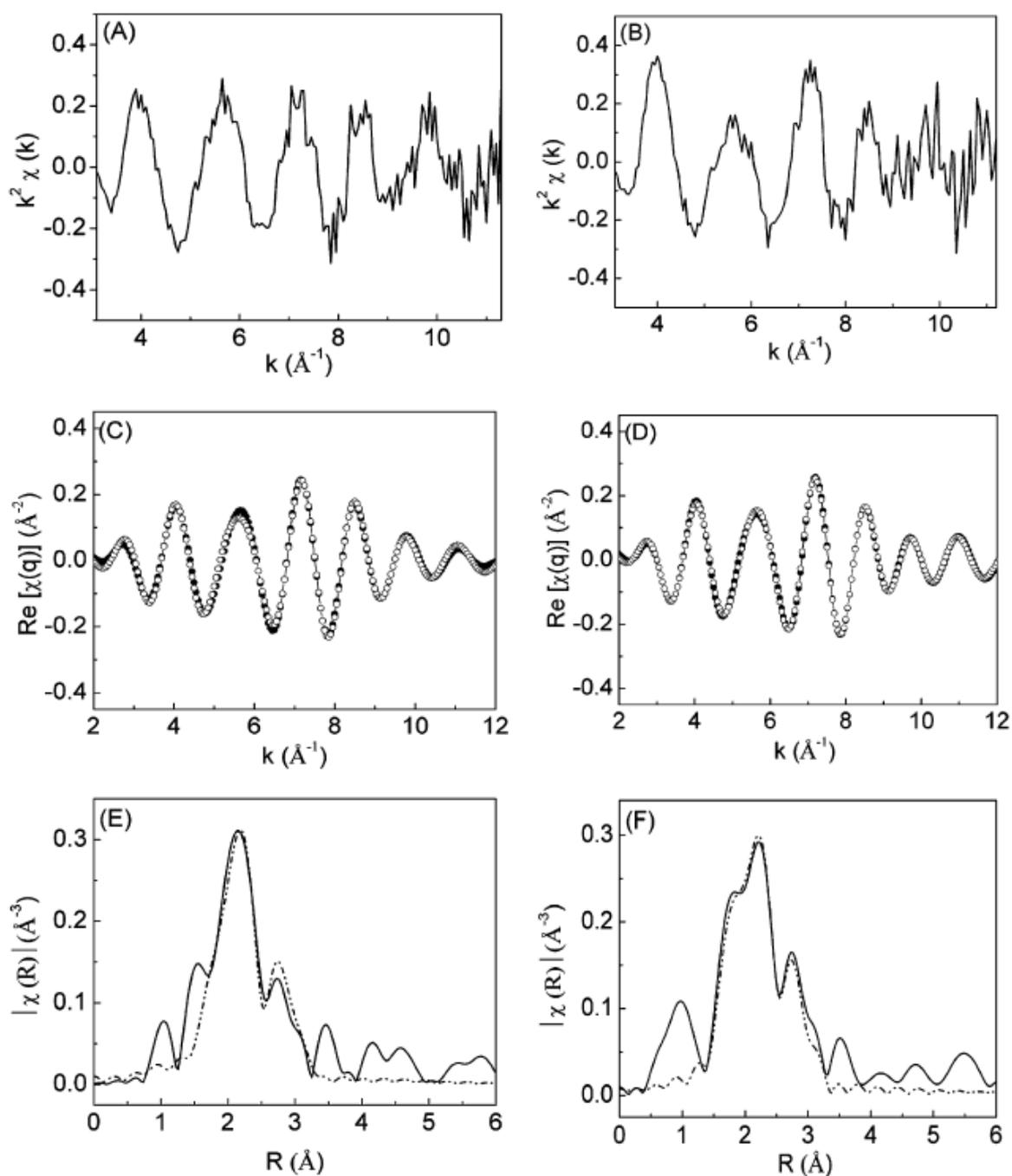


Figura 4.5 Oscilações de EXAFS coletadas dos catalisadores Pt/A-H₂-B (à esquerda) e Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (5:95) a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

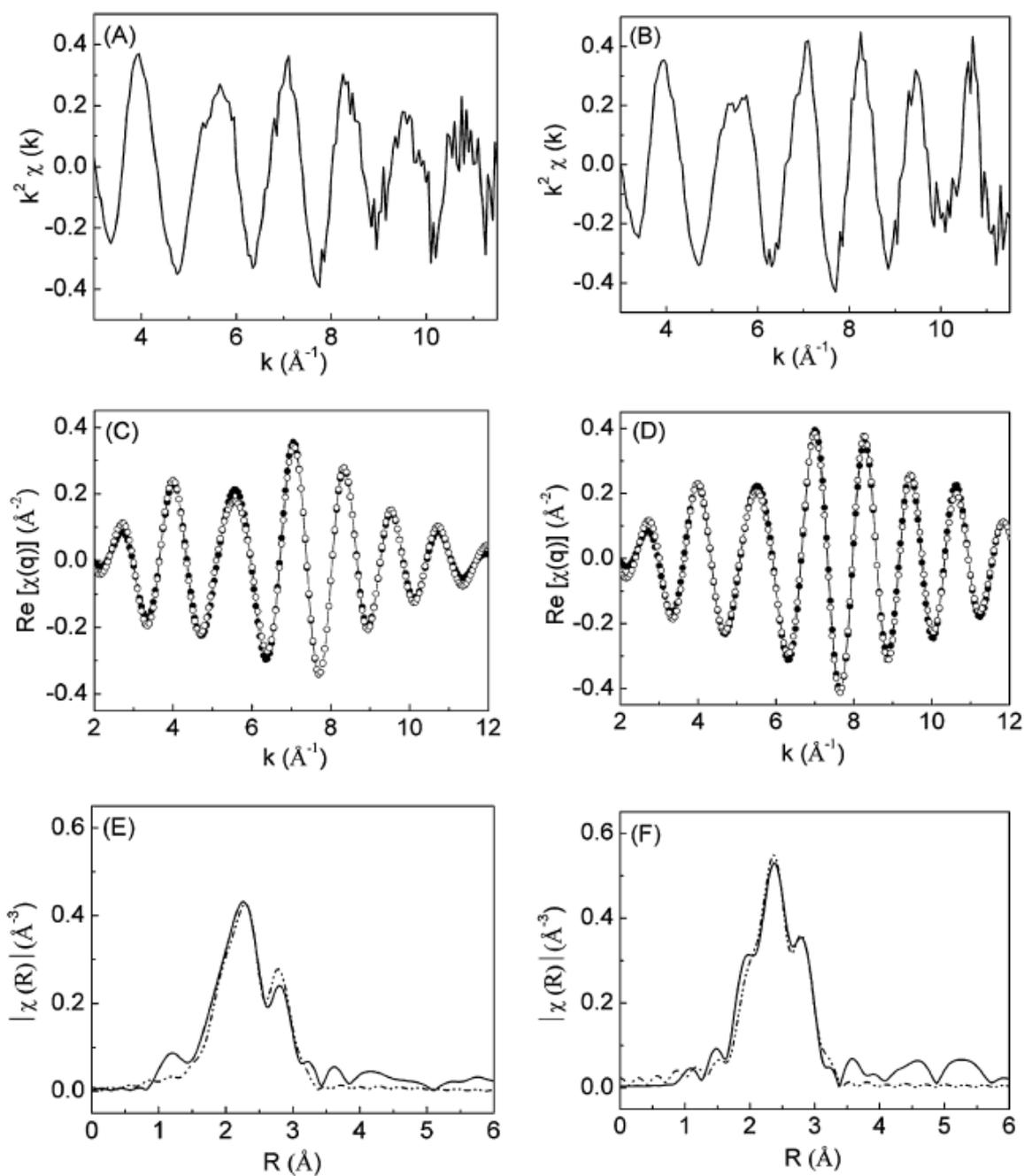


Figura 4.6 Oscilações de EXAFS coletadas dos catalisadores Pt/A-H₂-B (à esquerda) e Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (5:95) a 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

Tabela 4.3 Resultados dos ajustes e dos parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS dos catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B sob tratamento em He:H₂ (5:95)

Amostras	Temperatura (K)	Espalhamento	NC ^a	r ^a (Å)	$\Delta\sigma^{2a}$ (Å ²)	Fator R	Dispersão de Pt (%)
Pt	-	Pt-Pt	12	2,772 ± 0,003	0,0051 ± 0,0003	-	-
PtO ₂ ^b	-	Pt-O	6	1,987	-	-	-
Pt/A-H ₂ -B	773	Pt-Pt	5,4 ± 1,6	2,72 ± 0,03	0,012 ± 0,001	0,012	76 ^c (66 ^d)
Pt/A-H ₂ -B	298	Pt-Pt	8,3 ± 1,2	2,71 ± 0,02	0,012 ± 0,001	0,009	31 ^c
Pt/CA-H ₂ -B	773	Pt-Pt	5,1 ± 0,8	2,71 ± 0,01	0,012 ± 0,001	0,003	82 ^c (54 ^d)
		Pt-O	0,3 ± 0,1	2,03 ± 0,02	0,005		
Pt/CA-H ₂ -B	298	Pt-Pt	7,2 ± 1,1	2,74 ± 0,02	0,009 ± 0,001	0,011	44 ^c

^a NC - número de coordenação médio da primeira esfera; r - distância interatômica; $\Delta\sigma^2$ - Fator Debye-Waller

^b Valores teóricos, simulados com o FEFF6

^c Valores calculados da correlação empírica do NC_{Pt-Pt} a 773 K [11]

^d Valores calculados dos dados da taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K [2]

Interessantemente os dados de EXAFS obtidos em alta temperatura (773 K) mostram que o NC_{Pt-Pt} para ambos os catalisadores diminui comparados aos dados obtidos a 298 K. Isto pode indicar uma mudança na morfologia das nanopartículas e, conforme o modelo assumido [12] e esquematizado abaixo, indicar um achatamento das nanopartículas sobre o suporte:

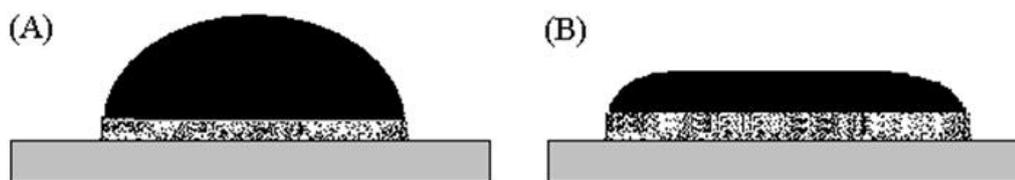


Figura 4.7 Representação esquemática do efeito da temperatura na morfologia das partículas de Pt e a interface metal-suporte após redução a (A) temperatura ambiente e (B) alta temperatura.

A dispersão de Pt estimada da correlação entre o NC_{Pt-Pt} médio da primeira esfera de coordenação e dados de quimissorção de H₂ de amostras de Pt suportada em sílica e alumina por MILLER e colaboradores [11], é mostrada na Tabela 4.3. Os resultados sugerem

um significativo aumento da dispersão de Pt com o aumento de temperatura. A dispersão de Pt calculada do NC_{Pt-Pt} a 773 K para Pt/A-H₂-B é levemente maior que aquela calculada dos dados da taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K. Entretanto, para o catalisador contendo Ce (Pt/CA-H₂-B), a dispersão estimada do NC_{Pt-Pt} a 773 K apresenta um valor maior. Este aparente desacordo entre a dispersão de Pt estimada do NC_{Pt-Pt} e dos dados experimentais da desidrogenação do cicloexano no caso do Pt/CA-H₂-B, poderia ser devido ao recobrimento parcial dos sítios de Pt por espécies CeO_x, suprimindo a acessibilidade dos sítios de Pt pela desidrogenação do cicloexano.

O comprimento da ligação Pt-Pt revela uma forte contração quando comparado àquele do *bulk* (Tab. 4.3), o que reforça o que foi anteriormente proposto sobre a presença de nanopartículas [13]. É importante ressaltar, conforme mostrado na literatura [14-17], que o aquecimento e resfriamento desses materiais contendo platina sob fluxo de H₂ acarretaria a adsorção de H₂ em Pt resultando na relaxação do comprimento de ligação Pt-Pt. Entretanto, nenhuma diferença significativa foi encontrada quando as medidas a 298 e 773 K foram comparadas (uma maior adsorção de hidrogênio poderia ser esperada pelo resfriamento a 298 K sob H₂). Isto se deve ao erro na determinação experimental do comprimento de ligação Pt-Pt (em torno de $\pm 0,02$ Å) em nossos experimentos, o qual não permite a observação de tal efeito.

Uma leve contribuição do espalhamento Pt-O foi observada apenas para Pt/CA-H₂-B a 773 K. A falta de uma contribuição significativa do espalhamento Pt-O indica que as ligações Pt-O estão altamente desordenadas para ambos os catalisadores, consistente com o ancoramento de nanopartículas de Pt em sítios intersticiais de oxigênio. Esta constatação está bem alinhada com os resultados previamente descritos por KANG e colaboradores [18] para catalisadores do tipo Pt/Al₂O₃.

4.1.6 Testes Catalíticos: Atividade e Estabilidade dos Catalisadores Convencionais de Pt

Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores da taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K, a dispersão de Pt obtida da correlação empírica entre a taxa de desidrogenação do cicloexano e dados de quimissorção de H₂, a velocidade específica de consumo de metano na reforma a vapor, a frequência de reação (TOF_{CH₄}) e a energia de ativação aparente (E_a^{ap}). Os ensaios de reforma a vapor do metano (RVM) foram realizados a 773 K empregando-se razões H₂O/CH₄ iguais a 3.

Tabela 4.4 Avaliação catalítica dos catalisadores de Pt suportada

Amostra	$r_{DCE} \times 10^{-5}$ (mol/s.g_{cat})	Disp^{ap} Pt (%)	TOF_{CH4} s⁻¹	E_a^{ap} (kJ/mol)
Pt/A-H ₂ -B	6,24	66	5,2	70
Pt/CA-H ₂ -B	5,04	54	2,4	71

r_{DCE} : taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K [9];

Disp^{ap}: dispersão aparente de Pt;

TOF_{CH4}: frequência de reação de RVM a 773 K;

E_a^{ap}: energia de ativação aparente na RVM a 773 K.

A análise da frequência de reação de RVM a 773 K (TOF_{CH4}), calculada da relação entre a velocidade de consumo específico de CH₄ (r_{CH4}) e o número de sítios determinados pela taxa de desidrogenação do cicloexano (r_{DCE}) a 543 K mostra que o valor do TOF_{CH4} para Pt/CA-H₂-B é aproximadamente duas vezes maior que aquele para Pt/A-H₂-B (5,2 e 2,4 s⁻¹, respectivamente). Por outro lado, as energias de ativação aparentes (E_a^{ap}) iguais a 71 ± 3 kJ.mol⁻¹, calculadas da correlação entre a velocidade específica de consumo de CH₄ na RVM e a temperatura conforme descrito no item 3.4.2 e equação (3.4), são similares para ambos os catalisadores. Esses valores de E_a^{app} de Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B concordam com valores previamente reportados [19] para catalisadores de Pt suportada. Também em concordância com os resultados reportados anteriormente por OTSUKA e colaboradores [20], a atividade do suporte não é relevante em relação à atividade dos catalisadores contendo Pt.

Os testes de estabilidade para Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B em função do tempo sob fluxo contínuo de misturas reacionais contendo várias composições (H₂O:O₂:CH₄) estão apresentados na Figura 4.8: Pt/A-H₂-B (A-d,e) e Pt/CA-H₂-B (A-a,b,c). Está claro que o catalisador contendo Ce apresenta as maiores estabilidades (Fig. 4.8 (A-a,b,c)), enquanto Pt/A-H₂-B apresenta forte desativação sob condições de oxidação parcial do metano (a conversão do metano diminui de 64 para 27 %). O aumento da razão molar H₂O/CH₄ na alimentação leva a um aumento da conversão de CH₄ e aumento da razão molar H₂/CO, como mostrado na Fig. 4.8 (B), especialmente para Pt/CA-H₂-B. Efeito similar foi verificado para catalisadores do tipo Pd/CeO₂-Al₂O₃ [21] e foi atribuído à ocorrência da reforma a vapor do CH₄ (RVM), uma vez que o aumento na atividade pode ser atribuído à habilidade da H₂O gaseificar carbono ativo na superfície metálica [22], enquanto uma melhora do coeficiente de transferência de calor devido ao aumento de teor de H₂O na alimentação também pode ser considerada.

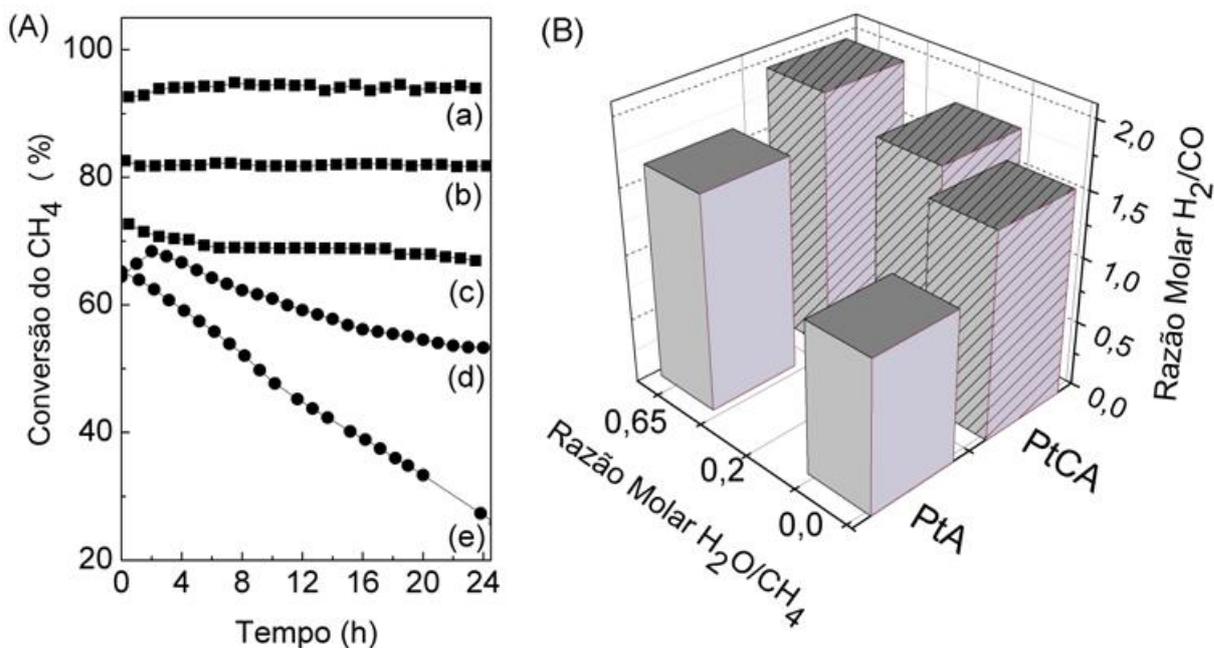


Figura 4.8 (A) Conversão de CH₄ com o tempo para os catalisadores (a,b,c) Pt/CA-H₂-B e (d,e) Pt/A-H₂-B sob fluxo contínuo de várias composições de alimentação (H₂O:O₂:CH₄) a 1073 K e (B) razão molar H₂/CO correspondente. Composição de alimentação (H₂O:O₂:CH₄): (a,d) 0,65:0,5:1,0; (b) 0,2:0,5:1,0 e (c,e) 0,0:0,5:1,0.

4.1.7 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação Parcial do Metano (XANES-OPM)

A Figura 4.9 apresenta a evolução dos espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os catalisadores Pt/A-H₂-B (A) e Pt/CA-H₂-B (B) durante aquecimento a 10 K/min de 298 até 973 K sob fluxo de 100 mL/min da mistura de OPM (CH₄:O₂ = 2:1 (v/v)).

Após a redução *in situ* e resfriamento à temperatura ambiente a mistura He:H₂ foi trocada pela mistura de OPM a 298 K. Sob atmosfera de OPM a linha branca dos espectros iniciais aumenta, mesmo a 298 K, para ambas as amostras, indicando uma reoxidação parcial da Pt. Esta reoxidação pode ser relacionada à formação de PtO₂ a baixas temperaturas em atmosfera oxidante para os catalisadores em razão de ambos possuírem nanopartículas de Pt bem pequenas e similares (< 2 nm), como verificado dos resultados de EXAFS. Aquecendo-se as amostras sob a mistura OPM (Fig. 4.9), a LB diminui suavemente em temperaturas próximas a 623 K (Pt/A-H₂-B) e 673 K (Pt/CA-H₂-B) e uma grande

mudança acontece ao redor de 735 e 723 K, respectivamente. É importante apontar que: (i) a redução térmica de PtO_2 é esperada dentro da região de 820-920 K; (ii) em um trabalho anterior [23], analisando o perfil da reação de superfície à temperatura programada obtido para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, foi demonstrado que a ativação de metano ocorre próximo de 643 K e o consumo de CH_4 e O_2 foi observado paralelamente à formação de H_2O e CO_2 ; e (iii) acima de 723 K, um grande consumo de CH_4 foi detectado com formação de H_2 e CO . Desses resultados, é razoável propor que o abrupto decréscimo da LB a 725-735 K é provavelmente devido à decomposição do CH_4 e redução de espécies oxidadas de Pt (possivelmente PtO_2), decorrentes da sua baixa energia de sublimação, as quais ocorrem em temperaturas semelhantes para ambos os catalisadores Pt/A- O_2 -B e Pt/CA- O_2 -B.

Uma análise das bordas de absorção L_{III} da Pt dos espectros de XANES *in situ* coletados durante os tratamentos térmicos sob atmosferas de redução (Fig. 4.3) e de OPM (Fig. 4.9) para ambos os catalisadores Pt/A- O_2 -B e Pt/CA- O_2 -B foi realizada com a finalidade de comparar a intensidade das mesmas com o padrão de Pt metálica (intensidade igual a 1,0) e identificar diferenças de estados de oxidação entre as amostras. A Figura 4.10 apresenta as bordas de absorção com suas respectivas intensidades dos espectros dos catalisadores frescos (logo após a calcinação), dos catalisadores logo após a redução a 773 K, dos catalisadores reduzidos após a troca da atmosfera redutora para a de OPM à temperatura ambiente e dos espectros dos catalisadores sob atmosfera de OPM no primeiro e segundo degraus de redução. É possível verificar que a LB do catalisador contendo Ce é maior que a da Pt metálica e do catalisador sem céria em todas as etapas, embora a resolução desses espectros de XANES adquiridos na linha de luz de raios X dispersivos do LNLS não seja suficientemente boa para materiais como esses catalisadores de Pt suportados, que apresentam baixos teores metálicos, textura granular rígida e composição heterogênea, além de uma matriz constituída de elementos absorvedores de raios X como a céria. A LB dos catalisadores frescos (Fig. 4.10 (A-a, B-a)) revelam que após a calcinação Pt/CA- O_2 -B tem contribuição muito mais significativa de Pt oxidada que Pt/A- O_2 -B e, mesmo após os catalisadores serem reduzidos em He:H_2 por 1h (Fig. 4.10 (A-b, B-b)), a Pt no catalisador contendo Ce conserva algum caráter positivo. Com o resfriamento em atmosfera redutora e troca da atmosfera redutora para a de OPM à temperatura ambiente, Pt é reoxidada em ambas as amostras e a LB é levemente mais intensa em Pt/CA- O_2 -B (Fig. 4.10 (A-c, B-c)). Com o aquecimento sob atmosfera de OPM, ocorre a ativação dos reagentes na superfície da Pt reduzindo-a levemente a 623 K para Pt/A- O_2 -B e, em menor proporção, a 673 K para Pt/CA- O_2 -B (Fig. 4.10 (A-d, B-d)). A decomposição do CH_4 e a redução de espécies de PtO_2 são responsáveis pelo segundo degrau

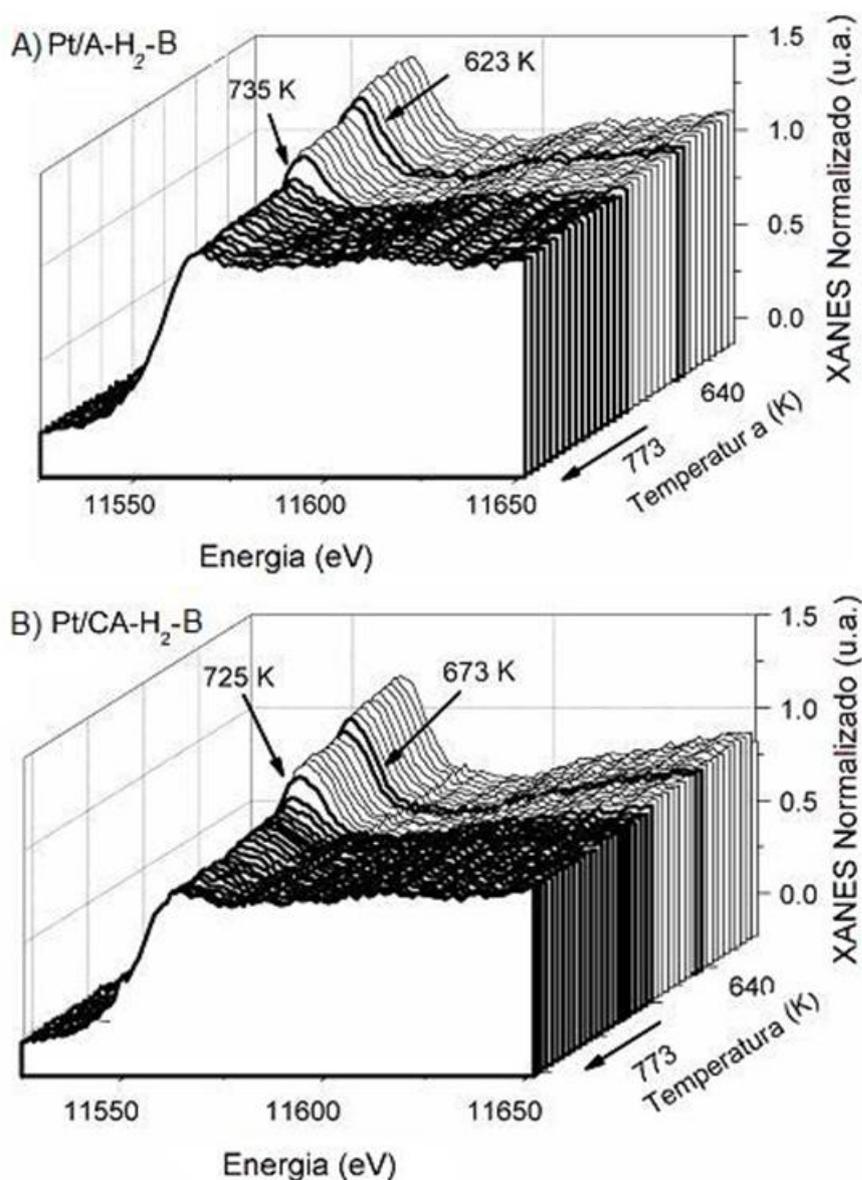


Figura 4.9 Espectros de XANES-OPM em resolução de temperatura para os catalisadores (A) Pt/A-H₂-B e (B) Pt/CA-H₂-B. Após a redução *in situ*, a mistura He:H₂ foi trocada pela mistura de OPM (CH₄:O₂ = 2:1 v/v) a 298 K. Os espectros foram coletados durante aquecimento a 10 K/min de 298 até 973 K sob fluxo de 100 mL/min da mistura de OPM.

de redução da Pt em ambos os catalisadores, porém no catalisador contendo Ce a Pt conserva um caráter positivo significativo nestas condições e, inclusive, quando a temperatura é aumentada até 973 K. Estes resultados sugerem que a presença de CeO₂ modifica as propriedades eletrônicas da Pt apontando um efeito de um tipo de interação metal-suporte. Possivelmente a presença de CeO₂ promove uma transferência de carga do Ce(IV) para a Pt nestas condições, via um tipo de O⁻² intersticial que se forma na interface metal-suporte.

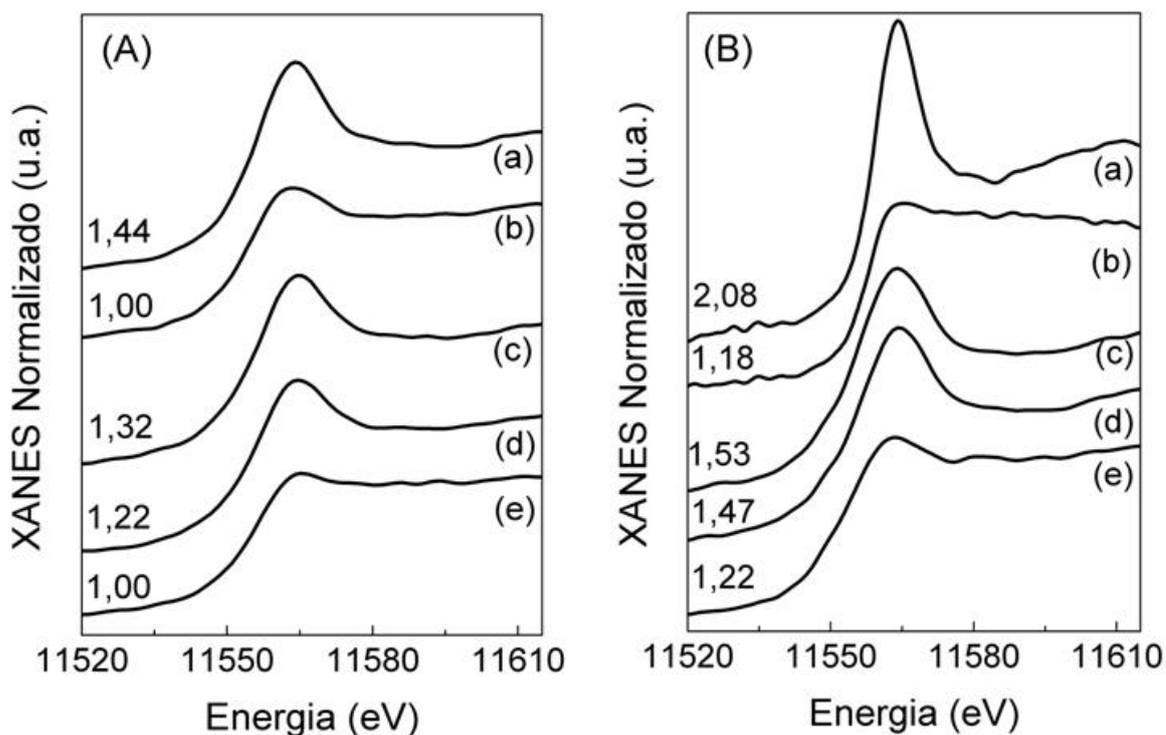


Figura 4.10 Bordas de absorção L_{III} da Pt com suas respectivas intensidades dos espectros de XANES *in situ* dos catalisadores (A) Pt/A- H_2 -B e (B) Pt/CA- H_2 -B: (a) frescos (logo após a calcinação); (b) logo após a redução a 773 K; (c) reduzidos após a troca da atmosfera redutora para a de OPM à temperatura ambiente e sob atmosfera de OPM no (d) primeiro e (e) segundo degraus de redução.

4.1.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 4.11 apresenta as imagens de MET dos catalisadores frescos Pt/A- O_2 -B (A) e Pt/CA- O_2 -B (D), reduzidos Pt/A- H_2 -B (B) e Pt/CA- H_2 -B (E) e após reação de reforma autotérmica do metano (RAM - $H_2O:O_2:CH_4 = 0,65:2:1$ a 1073 K por 24h sob fluxo contínuo), Pt/A- H_2 -B (C) e Pt/CA- H_2 -B (F).

A presença do suporte, particularmente para as amostras Pt/CA, torna difícil a obtenção de uma boa estimativa da distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt. Entretanto está claro dessas imagens de MET que as partículas são muito pequenas, em conformidade com os resultados de desidrogenação do cicloexano e análises de EXAFS. Apenas após a reação de RAM, no caso do catalisador Pt/A- H_2 -B, um extensivo crescimento das nanopartículas de Pt podem ser facilmente identificados. Em adição, o suporte alumina

também se modifica significativamente após a reação (Fig. 4.11(C)), o que não acontece para o suporte céria-alumina (Fig. 4.11(F)). Imagens de MET em alta resolução dos catalisadores reduzidos antes e após a reação de RAM (catalisadores reduzidos e usados) estão apresentadas na Figura 4.12.

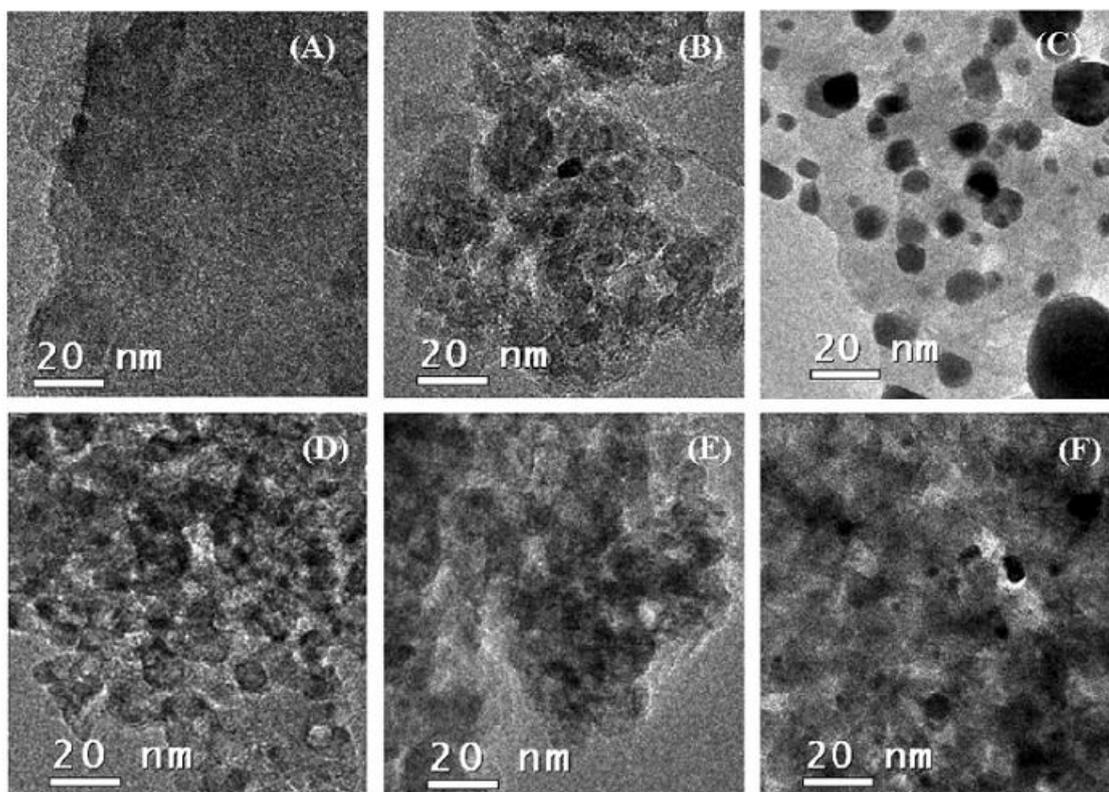


Figura 4.11 Imagens de MET dos catalisadores frescos (A) Pt/A-O₂-B e (D) Pt/CA-O₂-B, reduzidos (B) Pt/A-H₂-B e (E) Pt/CA-H₂-B e após a reação de reforma autotérmica do metano (RAM) (C) Pt/A-H₂-B e (F) Pt/CA-H₂-B. Condições da RAM: H₂O:O₂:CH₄ = 0,65:2:1 a 1073 K por 24h.

Pode-se notar dos contornos das estruturas que ambos os catalisadores apresentam partículas de Pt bem cristalizadas após a redução (Fig. 4.12(A e C)). Após a reação de RAM, entretanto, as nanopartículas no catalisador Pt/A-H₂-B crescem e tornam-se facetadas (Fig. 4.12(B)). Por outro lado, as nanopartículas não apresentam significativa modificação no caso do catalisador Pt/CA-H₂-B. As partículas de Pt observadas nestas micrografias referem-se a Pt (111) com periodicidade de 2,2 Å. (Pt(111) = 2,26500 Å, JCPDS – 4802).

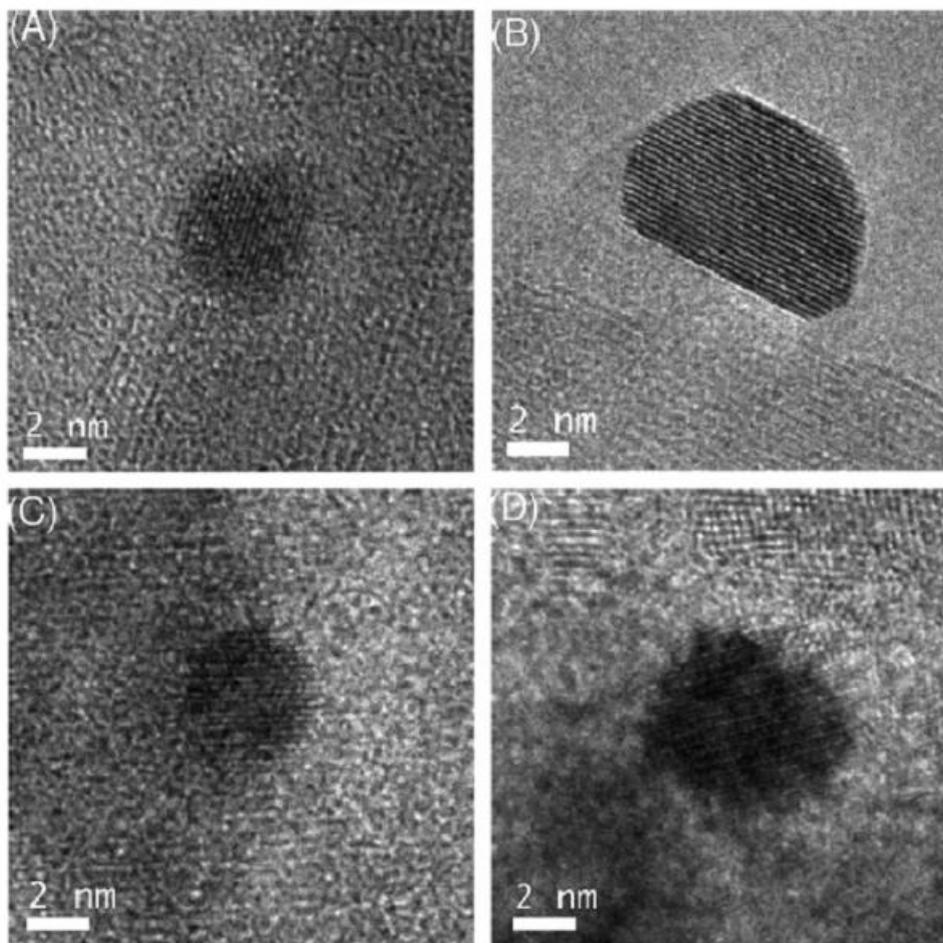


Figura 4.12 Imagens de MET em alta resolução dos catalisadores reduzidos (A) Pt/A-H₂-B e (C) Pt/CA-H₂-B e após a reação de reforma autotérmica do metano (RAM) (B) Pt/A-H₂-B e (D) Pt/CA-H₂-B. Condições da RAM: H₂O:O₂:CH₄ = 0,65:2:1 a 1073 K por 24h.

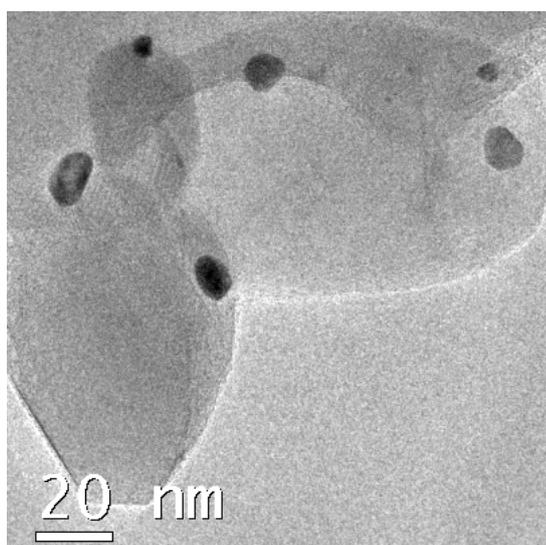


Figura 4.13 MET do catalisador Pt/A-H₂-B após a reação de RAM revelando a sinterização da alumina e das nanopartículas de Pt.

A Figura 4.13 apresenta uma região do catalisador Pt/A-H₂-B após a reação de RAM, onde se pode observar com maiores detalhes o efeito de sinterização da alumina comercial, que tornou-se maior e com bordas facetadas. A modificação deste suporte sob condições de reação provavelmente favoreceu a migração e coalescência das partículas de Pt, que também aumentaram consideravelmente de tamanho.

Procedeu-se uma investigação mais cuidadosa do catalisador Pt/CA-H₂-B, considerando-se que a presença de céria no suporte pode dificultar as análises e a própria visualização de efeitos de sinterização do suporte ou das partículas de Pt. As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam micrografias de MET com suas respectivas análises qualitativas de composição por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS/EDX) de diferentes

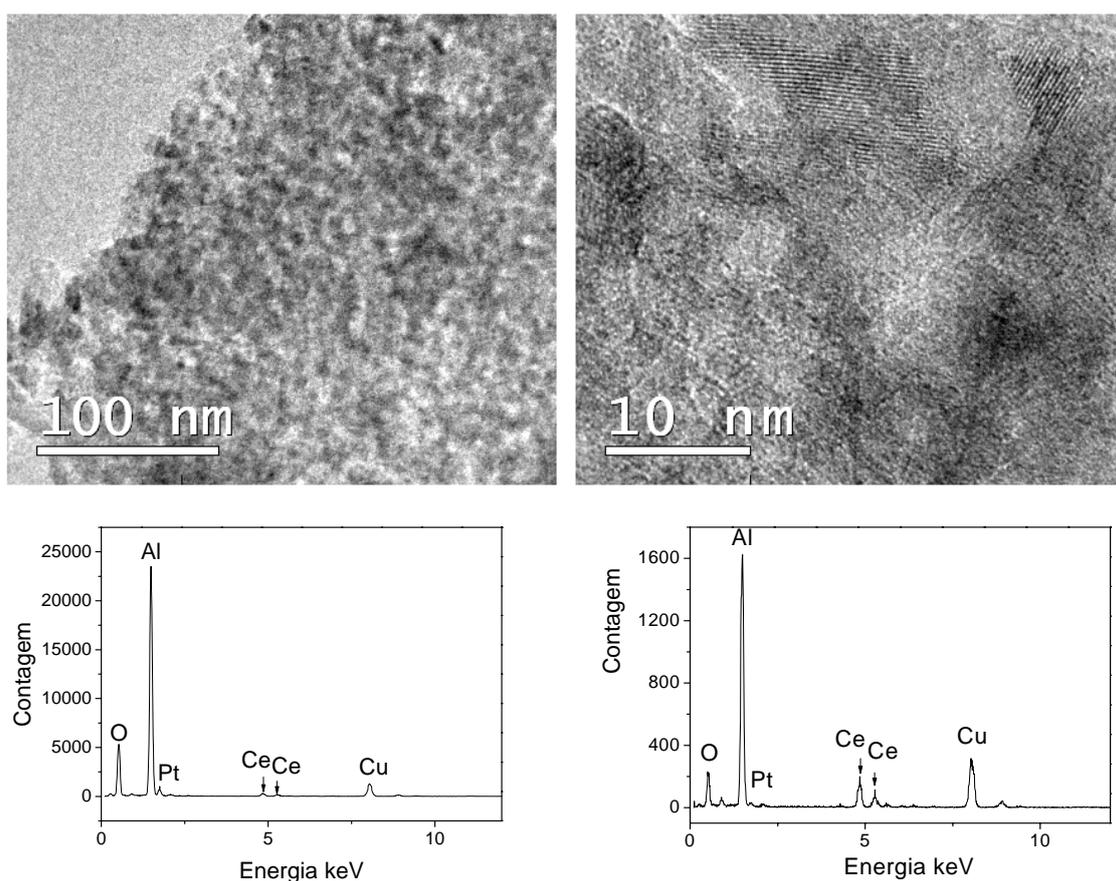


Figura 4.14 Imagens de MET com suas respectivas análises qualitativas de composição por EDS/EDX em duas regiões distintas do catalisador reduzido Pt/CA-H₂-B. Sonda aberta de 25 nm.

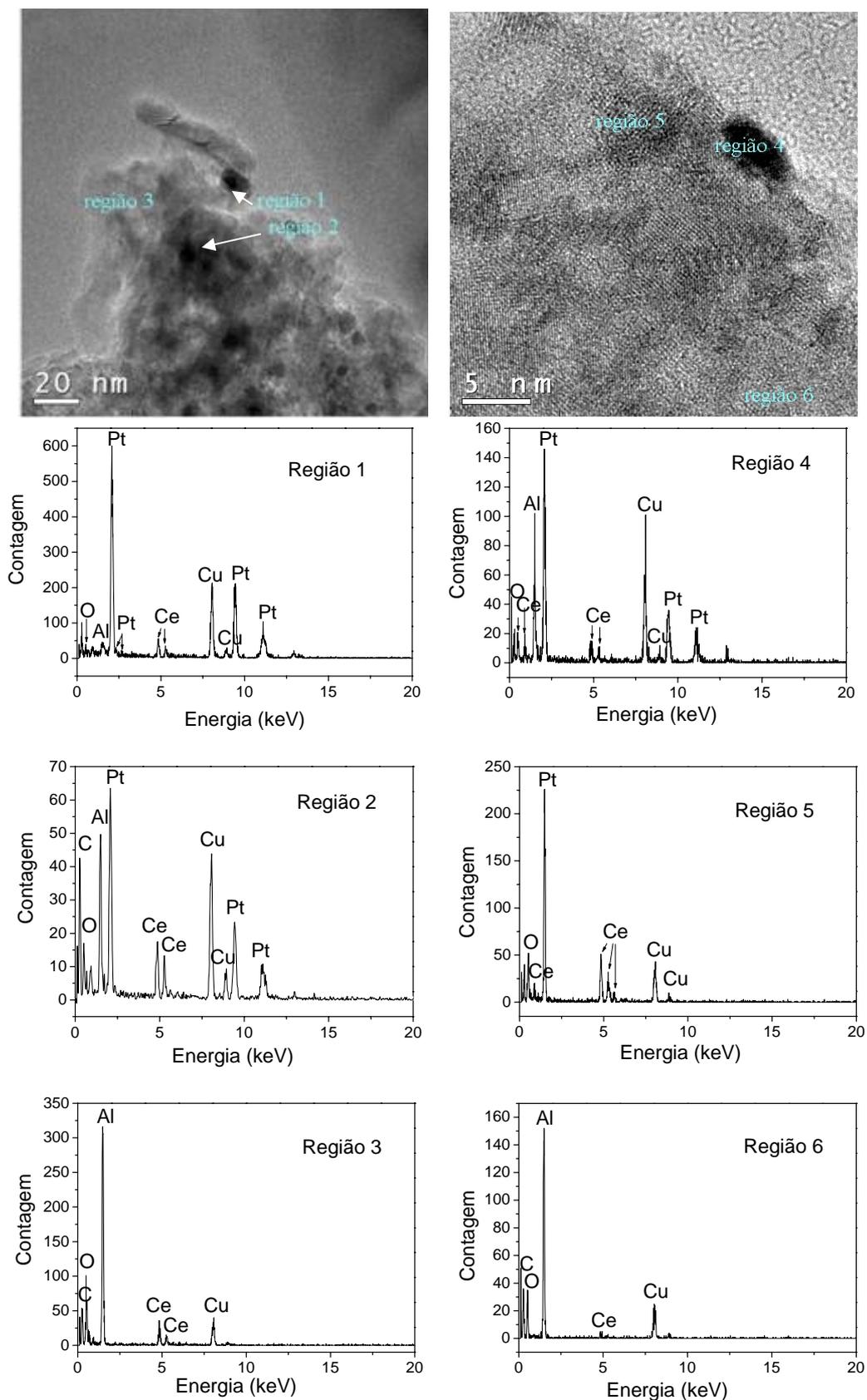


Figura 4.15 Imagens de MET com suas respectivas análises qualitativas de composição por EDS/EDX em seis regiões distintas do catalisador Pt/CA-H₂-B usado na reação de RAM. Sonda aberta de 25 nm.

regiões do catalisador que contém Ce reduzido e usado em reação de RAM, respectivamente.

O catalisador reduzido Pt/CA-H₂-B não apresenta regiões distintas com alta aglomeração de Pt ou CeO₂, embora seja possível verificar que ambos estão presentes na amostra pelos resultados qualitativos de EDS/EDX (Fig. 4.14). Esses resultados confirmam os resultados obtidos das análises de DRX e EXAFS que indicam a boa dispersão de pequenas nanopartículas de Pt. Embora o recobrimento das partículas de Pt pela céria seja esperado [24,25], possivelmente a presença de CeO₂ bem disperso sobre o suporte sólido Al₂O₃ facilita a dispersão da Pt sobre toda a superfície do catalisador reduzido, evitando assim a formação de grandes regiões enriquecidas pelo metal. Essa dispersão possivelmente se deve a um tipo de O⁻² intersticial formado pela transferência de carga entre Ce(IV) e Al(III) nos óxidos do suporte.

As imagens de MET e os resultados qualitativos de EDS/EDX do catalisador Pt/CA-H₂-B usado na reação de RAM (Fig. 4.15) mostram que, apesar do catalisador ter sido aplicado para reação em alta temperatura, a estrutura do suporte e as partículas de Pt não alteraram significativamente. Partículas de Pt um pouco mais distintas são observadas, todavia as mesmas se mantiveram consideravelmente pequenas em comparação àquelas do catalisador usado Pt/A-H₂-B (Fig. 4.12) e em comparação ao tamanho dos cristalitos de Pt reportados para Pt/CA-O₂-B envelhecido em ar a 1073 K ou submetido aos ciclos redox 1 e 2 (Tab. 4.2), revelando que estas últimas são condições muito mais drásticas que as da reação de RAM. Em todas as regiões analisadas por EDS/EDX verifica-se a presença do CeO₂, indicando que este permanece disperso na Al₂O₃. As nanopartículas de Pt, por outro lado, estão distribuídas de forma mais heterogênea.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam as imagens de MET em alta resolução do catalisador Pt/CA-H₂-B reduzido e usado na reação de RAM, respectivamente, onde partículas de Pt e CeO₂ puderam, enfim, ser visualizadas para este catalisador.

Comparando-se as imagens de MET em alta resolução do catalisador Pt/CA-H₂-B reduzido e usado na reação de RAM (Figs. 4.16 e 4.17), confirma-se que o mesmo não sofre alterações significativas após ser aplicado em reação, diferentemente dos resultados obtidos com o catalisador de Pt/A-H₂-B (Figs. 4.12(A e C) e 4.13). A formação de uma partícula cristalina de Pt menor que 5 nm na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26 \text{ \AA}$ – JCPDS 4802) e a estrutura tipo fluorita do CeO₂ na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 3,16$ e $d_{\text{teórico}} = 3,12 \text{ \AA}$ – JCPDS 34394) são observadas no catalisador reduzido. Após a aplicação do catalisador Pt/CA-H₂-B na reação de RAM, a partícula de Pt é praticamente idêntica àquela observada no catalisador reduzido (Pt (111)) na estrutura cúbica

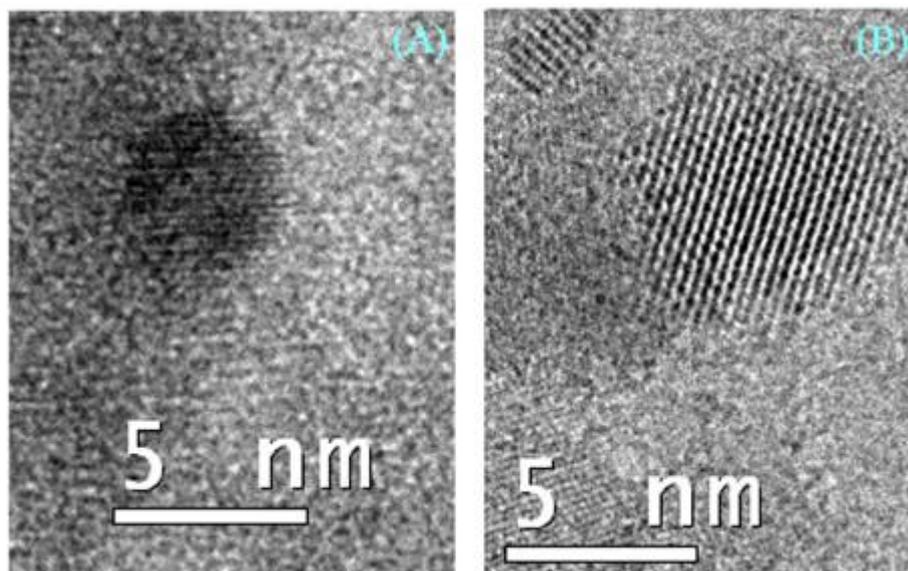


Figura 4.16 Imagens de MET em alta resolução do catalisador reduzido Pt/CA-H₂-B: (A) Partícula de Pt (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26\text{\AA}$ – JCPDS 4802); (B) Partícula de CeO₂ (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 3,16$ e $d_{\text{teórico}} = 3,12\text{\AA}$ – JCPDS 34394)

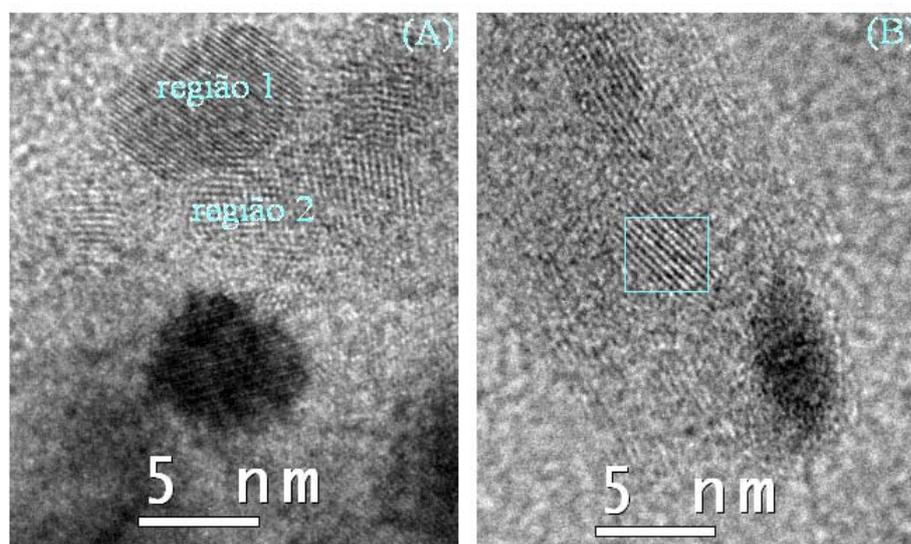


Figura 4.17 Imagens de MET em alta resolução do catalisador Pt/CA-H₂-B usado na reação de RATM: (A) Região 1: Partícula de Pt (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26\text{\AA}$ – JCPDS 4802); Região 2: Partícula de CeO₂ (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 3,22$ e $d_{\text{teórico}} = 3,12\text{\AA}$ – JCPDS 34394); (B) Partícula de CeO₂ (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}}=3,16$ e $d_{\text{teórico}}=3,12\text{\AA}$ – JCPDS 34394).

de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24 \text{ \AA}$). O mesmo se verifica para as partículas de céria (CeO_2 (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 3,22$ na região 2 da Fig. 4.17 (A)) e $d_{\text{obtido}}=3,16$ na Fig. 4.17 (B)). Esses dados aliados aos dados anteriores de EDS/EDX (Figs 4.14 e 4.15) sugerem que há um maior recobrimento das partículas de Pt pelo CeO_2 no catalisador reduzido e, embora as partículas tornem-se mais distintas após o uso do catalisador em reação, a estrutura e morfologia do catalisador é bem conservada. As análises de MET, portanto, reforçam a idéia de uma interação metal-suporte, onde o CeO_2 provavelmente modifica a forma de ancoramento das partículas de Pt dificultando a sua mobilidade via espécies oxidadas de baixa temperatura de sublimação (deslocamento do equilíbrio $\text{PtO}_x \rightleftharpoons \text{Pt}_{(\text{dispersa})}^0 + \text{O}_{2(\text{g})}$) em maior temperatura, mantendo assim o catalisador mais estável.

4.2 O Efeito de CeO_2 nas Propriedades Físico-Químicas e Catalíticas dos Catalisadores Pt/ Al_2O_3 para as Reações de Reforma do Metano

As análises dos catalisadores Pt/A e Pt/CA mostraram alguns resultados bastantes interessantes que contribuem para o entendimento de suas diferentes performances catalíticas nas reações de RAM e OPM. As análises quantitativas das oscilações de EXAFS mostraram a redução do $\text{NC}_{\text{Pt-Pt}}$, contração da distância interatômica e aumento do fator Debye-Waller, quando comparadas aos valores da Pt *bulk*, em concordância com a formação de nanopartículas $< 2 \text{ nm}$ [10,13]. O desarranjo dos orbitais metálicos hibridizados *spd* pode resultar em um aumento da densidade eletrônica local entre átomos em partículas pequenas e a contração da distância interatômica Pt-Pt. Este efeito leva a um maior fator de desordem, o qual é refletido em um maior valor para o fator Debye-Waller [16].

Os tamanhos das partículas de Pt encontrados foram similares para ambos os catalisadores Pt/A- H_2 -B e Pt/CA- H_2 -B. Comparando as análises a 298 e 773 K, há uma significativa redução do $\text{NC}_{\text{Pt-Pt}}$, sugerindo uma mudança na morfologia da partícula (achatamento, Fig. 4.7), o qual também foi semelhante para ambos os catalisadores. O achatamento das partículas de Pt sobre o suporte corresponde a um novo balanço de energia superficial, o qual poderia ser causado tanto pela dessorção de H^* como pelo aumento da temperatura e, supostamente, poderia ser compensado pelo aumento da interação entre a Pt e o oxigênio do suporte. É bem conhecido que, para Pt sobre diferentes suportes, a dessorção de

hidrogênio leva a um decréscimo do NC_{Pt-Pt} [13, 16]. Esta mudança é menor que aquela observada para os catalisador Pt/A-H₂ e Pt/CA-H₂ quando a temperatura aumenta de 298 a 773 K. Considerando que os espectros de EXAFS foram adquiridos sob fluxo de H₂ a 298 e 773 K e a adsorção de H₂ está em equilíbrio, então é razoável esperar que as mudanças observadas no NC_{Pt-Pt} são principalmente devido a efeitos térmicos.

Esses resultados enfatizam as diferenças que talvez possam ser encontradas por várias técnicas. Por exemplo, as propriedades das partículas de Pt medidas pelas técnicas de adsorção a baixas temperaturas são diferentes daquelas obtidas sob condições das reações de reforma. Como a comparação com os resultados da desidrogenação do cicloexano neste trabalho também confirma que parte dos sítios de Pt estão cobertos por espécies CeO_x, acredita-se que um número mais realístico de átomos de Pt na superfície é mais bem obtido da dispersão de Pt estimada pela desidrogenação do cicloexano a 543 K. Esta temperatura é mais próxima daquela usada na reforma a vapor neste estudo (773 K) e pode refletir melhor as diferenças quando suportes do tipo óxidos-mistos são usados.

Considerando os resultados catalíticos, os catalisadores Pt/CA-H₂-B exibem maior TOF_{CH₄} para a reforma a vapor do CH₄. Pode-se apontar que: (i) TOF_{CH₄} para a reforma a vapor do CH₄ aumenta significativamente com o aumento da dispersão de Pt [19], e um aumento da densidade eletrônica local é esperado com o aumento da dispersão metálica [24]; (ii) as semelhantes dispersões de Pt estimadas do NC_{Pt-Pt} e a distância interatômica Pt-Pt para os catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B indicam que as densidades eletrônicas locais de Pt são semelhantes em ambos os catalisadores; (iii) os valores similares de E_a^{ap} (71 ± 3 kJ/mol) obtidos para a reforma a vapor do metano também concordam com estes resultados. Logo, valores similares de TOF_{CH₄} na reforma a vapor poderiam ser esperados para ambos os catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B. Entretanto, não foi este o caso.

A fim de entender esses resultados catalíticos, devem-se considerar os dados de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa do CO adsorvido (DRIFTS-CO) nos catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B, reportados em um trabalho anterior [24], que sugerem um recobrimento parcial das partículas de Pt pelas espécies CeO_x no catalisador Pt/CA-H₂-B. Isto também foi confirmado pela comparação entre os resultados de EXAFS e da desidrogenação do cicloexano. Outro aspecto a considerar é o mecanismo para a RVM [19, 22, 26], onde metano se decompõe para formar carbono quimissorvido (C*). O C* ativo na superfície metálica pode ser removido com oxigênio superficial (O*) para produzir CO. Como demonstrado previamente por WEI e IGLESIA [22], a quantidade de C* na superfície depende da quantidade de O* disponível para a reação

$C^* + O^* \leftrightarrow CO$. Semelhante ao que foi previamente proposto para catalisadores do tipo Pd/CeO₂-Al₂O₃ na RVM [20,21], o aduto de espécies Pt[CeO_x] na superfície da Pt deve ser oxidado por H₂O e CO₂ e transferir O* para oxidar o C* depositado na superfície de Pt, recuperando as espécies Pt[CeO_x]. Conseqüentemente, a menor capacidade de transferir O* no catalisador Pt/A-H₂-B resulta num maior bloqueio dos sítios de Pt pelo carbono, o qual leva a menor acessibilidade do CH₄ aos sítios ativos e, conseqüentemente, ao menor valor de TOF_{CH₄} que aquele do catalisador Pt/CA-H₂-B. A maior susceptibilidade à deposição de carbono nos catalisadores Pt/A usados na OPM foi previamente verificada por análises de MET [27].

Outro importante resultado mostrado pelas análises de RTP, DRX e MET é a estabilidade das nanopartículas de Pt, submetidas a diferentes ciclos de redução e oxidação. Os resultados claramente mostram que o tratamento na presença de O₂ a 1073 K leva à aglomeração da Pt. Por outro lado, a aglomeração de Pt foi menos significativa quando as amostras foram submetidas aos ciclos de oxi-redução, especialmente o catalisador contendo Ce, revelando que as partículas de Pt sob H₂ são bastante estáveis a certa temperatura. Esses resultados são consistentes com a alta energia requerida para quebrar ligações Pt-Pt, espécies majoritárias nos catalisadores reduzidos, e transferir Pt à fase vapor de forma a permitir o crescimento das partículas de Pt. A maior estabilidade das partículas de Pt nos catalisadores Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B também sugere alta estabilidade do suporte sob H₂, o qual inibe o crescimento do *cluster* pela coalescência ou migração na superfície. Diferentemente da Pt metálica, PtO₂ tem baixa energia de sublimação e pode ser uma espécie intermediária tanto por difusão superficial quanto transporte da fase vapor [28], resultando no crescimento dos *clusters* de Pt em atmosfera oxidante.

A energia livre padrão de formação de PtO₂ ($O_{2(g)} + Pt^0_{(s)} \leftrightarrow PtO_{2(s)}$) depende da curvatura do *cluster* de Pt [29] e diminui com a redução de tamanho desse *cluster*. Assim, a formação de PtO₂ será favorecida em baixas temperaturas em pequenas partículas de Pt, mas não em grandes. Os espectros de XANES-OPM *in situ* com resolução em temperatura para Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B mostram uma forte oxidação da Pt em baixas temperaturas quando os catalisadores são expostos à mistura de OPM a 298 K. Isto é consistente com a presença de nanopartículas de Pt. Os espectros de XANES-OPM *in situ* com resolução em temperatura apontam que a Pt oxidada em baixas temperaturas é novamente reduzida pelo aumento de temperatura acima de aproximadamente 700 K. O fato de que espécies oxidadas de Pt são reduzidas em baixas temperaturas para ambos, Pt/A-H₂-B e Pt/CA-H₂-B, sob uma mistura de CH₄:O₂ = 2:1, sugere uma concentração muito pequena de espécies oxidadas de Pt

remanescentes em condições de OPM e RAM em alta temperatura (1073 K). Isto é um importante resultado desde que o crescimento dos *clusters* de Pt pela difusão superficial de PtO_2 ou transporte da fase vapor é, deste modo, suprimido [28].

É importante considerar que: (i) as temperaturas de redução sob condição de OPM são menores que aquelas esperadas para a redução térmica e, numa temperatura baixa, ao redor de 730 K, o crescimento de Pt pela difusão superficial e transporte da fase vapor de espécies PtO_x poderiam não ser importantes; (ii) ambos os catalisadores Pt/A- H_2 -B e Pt/CA- H_2 -B mostram alta estabilidade e, (iii) ambos os catalisadores exibem tamanhos de partícula de Pt similares. Desses resultados e considerações, é razoável esperar semelhante estabilidade para Pt/A- H_2 -B e Pt/CA- H_2 -B nas reações de RAM e OPM a 1073 K. Entretanto, as imagens de MET revelam um forte crescimento das partículas de Pt para o catalisador Pt/A- H_2 -B usado na reação de RAM por 24 h a 1073 K, resultando em forte desativação. Em contrapartida, as partículas de Pt no catalisador Pt/CA- H_2 -B permaneceram bastante estáveis.

Na verdade, as imagens de MET dos catalisadores usados na reação de RAM também mostram melhor estabilidade do suporte céria-alumina quando comparados à alumina não promovida. Há uma nítida mudança na morfologia do suporte Al_2O_3 (Figs. 4.12(C) e 4.13), enquanto o suporte contendo Ce é altamente estável (Fig. 4.12(F)). Este efeito pode contribuir significativamente para a mobilidade dos *clusters* de Pt, resultando na forte coalescência de Pt no catalisador Pt/A- H_2 -B deste trabalho.

A alta estabilidade de Pt nos suportes contendo Ce sob condições oxidantes em alta temperatura foi atribuída à ligação Pt-O-Ce, que age como uma âncora e inibe a sinterização da Pt [30]. De fato os resultados de EXAFS mostraram uma contribuição, embora pequena, do espalhamento Pt-O para o catalisador Pt/CA- H_2 -B sob H_2 a 773 K e dados de DRIFTS do CO adsorvido mostraram a supressão da banda do CO linearmente adsorvido nos catalisadores Pt/CA- H_2 -B [25]. A evidência da interação Pt-CeO_x deve ser considerada para explicar a maior atividade e estabilidade de Pt sob condições oxidantes. Essa espécie Pt-CeO_x pode atuar como uma âncora para evitar a sublimação de PtO_2 e transferir O* aos sítios de Pt oxidando o carbono em sua superfície, resultando em catalisadores de maior atividade para a reforma do metano e maior resistência à deposição de carbono no catalisador Pt/CA- H_2 -B nas reações de OPM e RAM.

4.3 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados e discutidos alguns resultados interessantes que podem contribuir para o entendimento das diferentes performances catalíticas dos catalisadores de Pt suportada em alumina e céria-alumina (Pt/A e Pt/CA) nas reações de RAM OPM.

Análises estruturais revelaram que as nanopartículas de Pt com diâmetros menores que 5 nm são similares para ambos os catalisadores. Entretanto o catalisador Pt/CA exibiu partículas menores e melhor dispersão através das análises de MET e EXAFS. As imagens de MET sugeriram que o catalisador Pt/A desativa principalmente pela sinterização do suporte que favorece a mobilidade dos óxidos de Pt com o tempo sob fluxo contínuo de reação e causa o crescimento das nanopartículas de Pt. Os ajustes dos dados de EXAFS *in situ* do catalisador reduzido Pt/CA revelaram significantes contrações das ligações Pt-Pt e uma sutil contribuição do espalhamento Pt-O a 773 K, mostrando que o aumento de temperatura leva a uma mudança morfológica das nanopartículas de Pt, de esféricas a uma forma achatada, que ancora em sítios de vacância de oxigênio.

Como efeito eletrônico, os perfis de RTP-H₂ confirmaram uma boa interação entre Pt e céria, embora as mudanças eletrônicas da Pt promovidas pelo suporte não terem sido claramente evidenciadas por EXAFS. Os espectros de XANES-OPM mostraram a redispersão de Pt para ambos os catalisadores, desfavorecida pela cristalização da alumina e que, aliada à menor mobilidade das espécies Pt-O-Ce, conferiram alta atividade e estabilidade ao catalisador Pt/CA. Os espectros de XANES indicam uma transferência de carga, intermediada pela temperatura, do suporte contendo Ce para os *clusters* de Pt devido à ligação destes últimos em sítios de vacância específicos. Em adição, a redução da Pt em Pt/CA ocorre em menor temperatura e as espécies de Pt pré-reduzidas são estabilizadas pela presença de Ce, permitindo que o equilíbrio $PtO_x \leftrightarrow Pt^0_{dispersa}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado, evitando o crescimento das nanopartículas e conferindo maior estabilidade com o tempo em reação ao catalisador contendo Ce.

Verificou-se que a presença de céria diminui a densidade de sítios de Pt disponíveis para a reação, mas leva a uma maior acessibilidade do CH₄ aos sítios ativos e a um maior valor de TOF para a reforma a vapor do metano.

As principais conclusões desse estudo, portanto, são as seguintes:

- A interação da Pt reduzida e óxido de Ce na presença de O₂ inibe a sinterização de Pt por difusão superficial. A alta estabilidade térmica do

suporte contendo Ce e sua habilidade de ancorar nanopartículas de Pt metálica ajudam na conservação da área específica e evitam a migração e coalescência dos cristalitos metálicos;

- Pt é reduzida pelo metano na presença de O₂ nas reações de RAM e OPM, o que diminui a quantidade de PtO₂. Pt está predominantemente no estado reduzido, o que previne a sinterização via formação de PtO₂ móvel e volátil.

4.4 Referências Bibliográficas

1. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of PtCeO₂Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
2. DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis. A: General*, v. 253, p. 135-150, **2003**.
3. FERREIRA, A. P.; ZANCHET, D.; ARAÚJO, J. C. S.; LIBERATORI, J. W. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. The effects of CeO₂ on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis. *Journal of Catalysis*, v. 263, p. 335–344, **2009**.
4. LIESKE, H.; LIETZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen and hydrogen treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature programmed reduction, adsorption and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 8-16, **1983**. YAO, H.C.; YAO, Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. oxygen storage. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254-265, **1984**.

5. PIRAS, A.; TROVARELLI, A.; DOLCETTI, G. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. *Applied Catalysis. B Environment*, v. 28, p. L77-L81, **2000**.
6. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Applied Catalysis A General*. v. 234, p. 271-282, **2002**.
7. KOZLOV, A. I.; KIM, D. H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 417-426, **2002**.
8. BROWN, M.; PIEIERLS, R.; STERN, E.; White lines in X-ray absorption, *Physical Review B*, v. 15, p. 738-744, **1977**.
9. SHELIMOV, B.; LAMBERT, J. F.; CHE, M.; DIDILLON, B. Initial steps of the alumina-supported platinum catalyst preparation: a molecular study by ^{195}Pt NMR, UV-Visible, EXAFS, and Raman Spectroscopy *Journal of Catalysis* v.185,p. 462-478, **1999**.
10. RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; RIQUEJO, F. G.; CRAIEVICH, A. F.; WEI, J.; AVALOS-BORJAD, M.; IGLESIA, E. Complementary methods for cluster size distribution measurements: supported platinum nanoclusters in methane reforming catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, p. 299-307, **2005**.
11. MILLER, J. T.; KROPF, A. J.; ZHA, Y.; REGALBUTO, J. R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C.; BUS, E.; VAN BOKHOVEN, J. A. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 240, p. 222-234, **2006**.

12. VAARKAMP, M.; MILLER, J. T.; MODICA, F. S.; KONINGSBERGER D. C. On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt/ γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 294–305, **1996**.
13. FRENKEL, A. I.; HILLS, C. W.; NUZZO, R. G. A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105 (51), p. 12689-12703, **2001**.
14. LYTLE, F. W.; GREGOR, R. B.; MARQUES, E. C.; SANDSTROM, D. R.; VIA, G. H.; SINFELT, J. H. Structural genesis of Pt on SiO₂: Determination by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Catalysis*, v. 95, p. 546-557, **1985**.
15. HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Why gold is de noblest of all the metals. *Nature* v. 376, p. 238-240, **1995**.
16. STAKHEEV, A. YU.; ZHANG, Y.; IVANOV, A. V.; BAEVA, G. N.; RAMAKER, D. E.; KONINGSBERGER, D. C. Separation of geometric and electronics effects of the support on the CO and H₂ Chemisorption properties of supported Pt particles: the effect of ionicity in modified alumina supports. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111(10), p. 3938-3948, **2007**.
17. REIFSNYDER, S. N.; OTTEN, M. M.; SAYERS, D. E.; LAMB, H. H. Chemisorption on silica-supported Pt clusters – In situ X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101(25), p. 4972-4977, **1997**.
18. KANG, J. H.; MENARD, L. D.; NUZZO, R. G.; FRENKEL, A. I. Unusual NON-bulk properties in nanoscale materials: thermal metal-metal bond contraction of γ -alumina-supported Pt catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 12068-12069, **2006**.

19. WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 4094-4103, **2004**.
20. OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152-160, **1998**.
21. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W.H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the properties of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 316, p. 107-116, **2007**.
22. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370-383, **2004**.
23. RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. *Applied Catalysis. A: General* Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts v.334, p.259-267, **2008**.
24. BAZIN, D.; SAYERS, D.; REHR, J. J.; MOTTET, C. Numerical simulation of the platinum L_{III} edge with line relative to nanometer scale clusters. *Journal Physical Chemistry B*, v. 101; p. 5332-5336, **1997**.
25. RIGUETTO, B. A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C. M. P.; PETROV, A.; BUENO, J. M. C. Surface behavior of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 5349-5358, **2004**.

26. JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEISA, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEGC, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOVA, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 147-160, **2008**.
27. ARAÚJO, J. C. S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G.; BUENO, J. M. C. The effects of La_2O_3 on the structural properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. B: Environment*, v. 84, p. 552-562, **2008**.
28. WYBLATT, P. Particle growth in model supported metal catalysts – II. Comparison of experiment with theory. *Acta Metallurgica*, v. 24, p. 1175-1182, **1976**.
29. LAI, X.; GOODMAN, D. W. Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 162, p. 33-50, **2000**.
30. NAGAI, Y.; HIRABAYASHI, T.; DOHMAE, K.; TAKAI, N.; MINAMI, T.; SHINJOH, H.; MATSUMOTO, S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt oxide-support interaction. *Journal of Catalysis*, v. 242, p. 103-109, **2006**.

5 Síntese e caracterização dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel: efeito do conteúdo de CeO_2 , atmosfera e temperatura de tratamento térmico

Considerando a grande importância da estabilidade dos suportes céria-alumina no desempenho dos catalisadores de Pt convencionais estudados na capítulo 4, almejou-se evidenciar as propriedades conferidas pelo CeO_2 à alumina e aos catalisadores de Pt suportada, adotando como estratégia o desenvolvimento de tais materiais através de um novo método de preparação: a síntese sol-gel. Neste capítulo serão apresentados os resultados de diversas técnicas utilizadas na caracterização dos xerogéis e óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel complementares aos estudos iniciados no trabalho de mestrado [1]. A caracterização dos xerogéis precursores dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ será apresentada, seguida de um estudo mais detalhado destes últimos, finalizando-se com uma discussão geral sobre as propriedades da alumina, onde se ressaltará a influência do teor de CeO_2 , atmosfera e temperatura de tratamento térmicos nas propriedades dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que serão utilizados como suportes de catalisadores de Pt para reações de reforma do metano.

5.1 Efeito do Teor de CeO_2 nas Propriedades Texturais, Estruturais e Morfológicas dos Xerogéis $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabela 5.1 Propriedades texturais e estruturais dos xerogéis $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de CeO_2

Xerogéis Precursores	% CeO_2 (FRX)	Espaçamento d ($d_{(020)}$, Å)	Largura à meia altura (020)	Tamanho aparente de cristalito (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
Al_2O_3	0	6,73	3,509	2,4	432	0,86	6,9
3CeAl	2,9	7,04	4,613	1,9	270	0,30	3,5
6CeAl	6,0	7,01	5,154	1,7	255	0,27	3,7
12CeAl	12,1	7,15	6,992	1,3	249	0,20	3,6
20CeAl	19,9	7,03	7,803	1,1	237	0,18	3,6

A Tabela 5.1 resume os resultados da análise química e as propriedades texturais e estruturais dos xerogéis com diferentes teores de CeO_2 . O conteúdo de céria nos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ (onde x representa o teor nominal de CeO_2) foi determinado por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) e mostra um bom acordo com os valores nominais.

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X dos xerogéis $x\text{CeAl}$, variando-se o teor de CeO_2 de 0 a 20% m/m.

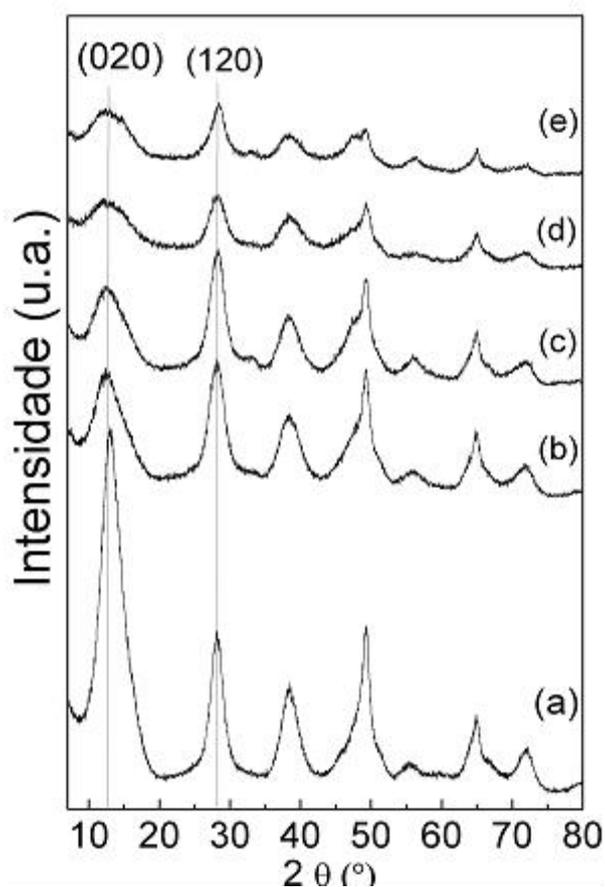


Figura 5.1 Difratogramas de raios X dos xerogéis precursores da (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 : (b) 3%; (c) 6%; (d) 12% e (e) 20 % m/m.

As fases cristalinas obtidas para a amostra contendo 0% m/m de CeO_2 , ou seja, do precursor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5.1(a)), correspondem à formação de uma estrutura tipo boemita, $\gamma\text{-AlOOH}$ [2,3], similares àqueles previamente descritos para xerogéis $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4].

A Figura 5.2 ilustra uma estrutura do tipo boemita, a qual é composta de camadas de octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro e oxigênios e hidroxilas em seus vértices. As camadas interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio. Esta ligação é fraca na amostra de xerogel fresca e as camadas são quase independentes umas das outras, produzindo camadas de boemita quase isoladas [3].

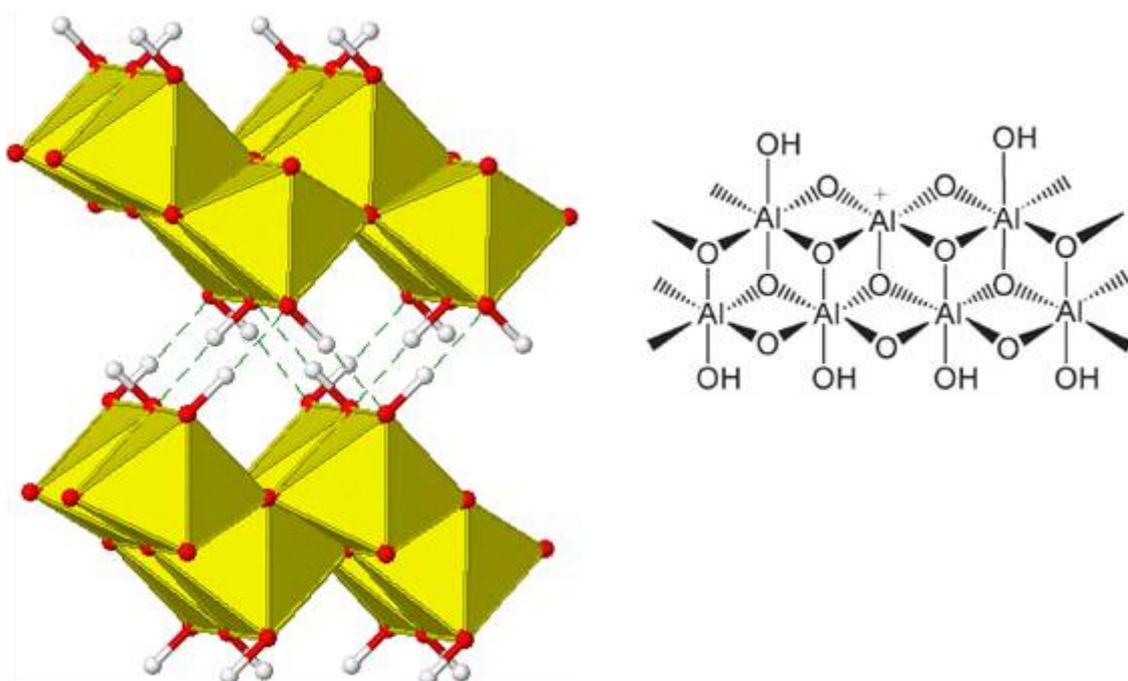


Figura 5.2 Estrutura da boemita: (à direita) octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênios (vermelho) e hidrogênios (branco) em seus vértices [5,6].

Comparando-se os difratogramas das amostras promovidas com CeO_2 com aquela não promovida (Fig. 5.1), nota-se uma evidente similaridade entre os picos de difração dos mesmos e a presença da fase cristalina do tipo boemita para todas as boemitas precursoras dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$. A adição de pequenas quantidades de Ce não leva à formação de novas fases, mas promove a diminuição da cristalinidade e da largura à meia altura dos picos de difração (Tab. 5.1). Notoriamente o aumento do teor de CeO_2 provoca uma redução gradual na intensidade dos picos, ou seja, na cristalinidade dos xerogéis. Poder-se-ia esperar

que tal redução na intensidade dos picos também fosse decorrente da propriedade de absorção de raios X que átomos Ce como outras terras raras apresentam. Mesmo sob este efeito, a redução da cristalinidade dos xerogéis pela adição de CeO₂ foi evidenciada uma vez que, de acordo com os resultados da Tabela 5.1, o tamanho de cristalito aparente de boemita diminui com o aumento do teor de CeO₂ (de 2,4 nm a 1,1 nm para os xerogéis Al e 20CeAl, respectivamente), os quais são acompanhados pelo respectivo decréscimo do espaçamento d ($d_{(020)}$) de 6,7 para 7,0 Å. Esses resultados concordam com dados já bem discutidos na literatura os quais esperam um aumento de 6,6 – 6,7 Å para o espaçamento do plano (020) em pseudoboemitas [7] devido ao excesso de água localizado entre suas camadas [8]. Portanto, a adição de Ce à solução de síntese dessas boemitas precursoras interfere na formação de sua estrutura levando a cristais de boemita menores e mais espaçados ou quase isolados, os quais caracterizam um sistema gradativamente menos cristalino com o aumento do teor de CeO₂.

5.1.2 Propriedades Texturais

As propriedades texturais dos xerogéis contendo diferentes teores de CeO₂ estão sumarizadas na Tabela 5.1. Observa-se que adição de Ce afeta as características texturais dos xerogéis, causando a diminuição da S_{BET} , V_p e D_p . A adição de pequenas quantidades de CeO₂ aos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ ($x < 3$ % m/m) causa um abrupto decréscimo da S_{BET} , V_p e D_p comparado àqueles da amostra precursora de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Apesar disso, essa redução se torna gradativamente menos acentuada, tendendo a se estabilizar, com o progressivo aumento desse teor, principalmente a teores de CeO₂ ≥ 6 % (m/m). Na tentativa de elucidar esse efeito, VAZQUEZ e colaboradores [9] propuseram uma explicação plausível, na qual relaciona a diminuição da S_{BET} , V_p e D_p à incorporação dos óxidos de terras raras (CeO₂ e La₂O₃) dentro da rede da alumina durante o processo de síntese sol-gel. Igualmente neste trabalho, o decréscimo das propriedades texturais pela incorporação de CeO₂ dentro da rede da alumina parece bastante razoável.

De acordo com os resultados de DRX, a adição de altas quantidades de céria leva a formação de xerogéis com cristalitos menores. Neste caso, a incorporação de CeO₂ deve influenciar o equilíbrio das reações de hidrólise e condensação envolvidas na síntese sol-gel, onde menores teores de Ce na solução de síntese favoreceriam as reações de condensação. Neste caso, não há uma hidrólise extensiva dos alcoóxidos de alumínio, o que permite uma condensação em maior extensão dos precursores moleculares formados na

hidrólise, gerando aglomerados constituídos de partículas um pouco maiores. De forma contrária, o excesso de Ce no meio reacional leva ao desfavorecimento das reações de condensação, resultando na formação de partículas menores.

A porosidade do material se refere aos espaços na superfície interna e entre as partículas do material, compreendendo os poros e as fendas, os quais são mais profundos que largos. A forma da cavidade define o tipo de poro como aberto ou fechado, tipo tinteiro ou cilíndrico (Fig. 5.3). Poros abertos e fechados na superfície interna da partícula constituem a intraporosidade do material. A interporosidade do material, por outro lado, refere-se aos espaços vazios entre as partículas como poros não estruturais, os quais também podem caracterizar a porosidade do sistema conforme o empacotamento das partículas primárias assumam morfologias como as descritas para a intraporosidade [10].

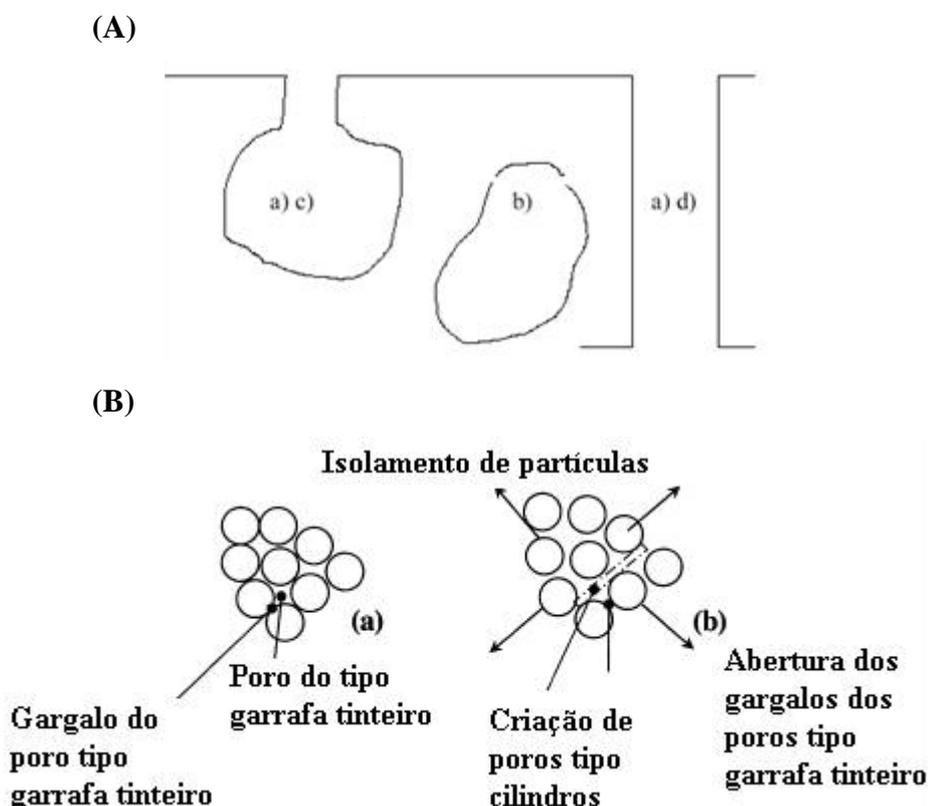


Figura 5.3 (A) Morfologia dos poros inter e intrapartículas: a) aberto; b) fechado; c) tipo garrafa tinteiro e d) cilíndrico de terminações abertas [12]. (B) Interporosidade do sistema: a) empacotamento fechado de partículas constituídas de poros do tipo garrafa tinteiro com gargalos estreitos e b) empacotamento fracamente fechado com poros tipo cilindros (ou do tipo garrafa tinteiro com gargalos abertos) [13]. (A Figura foi reproduzida com autorização do autor)

A Figura 5.4 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K dos xerogéis precursores da γ - Al_2O_3 (A) e dos óxidos mistos 1CeAl (B) e 12CeAl (C).

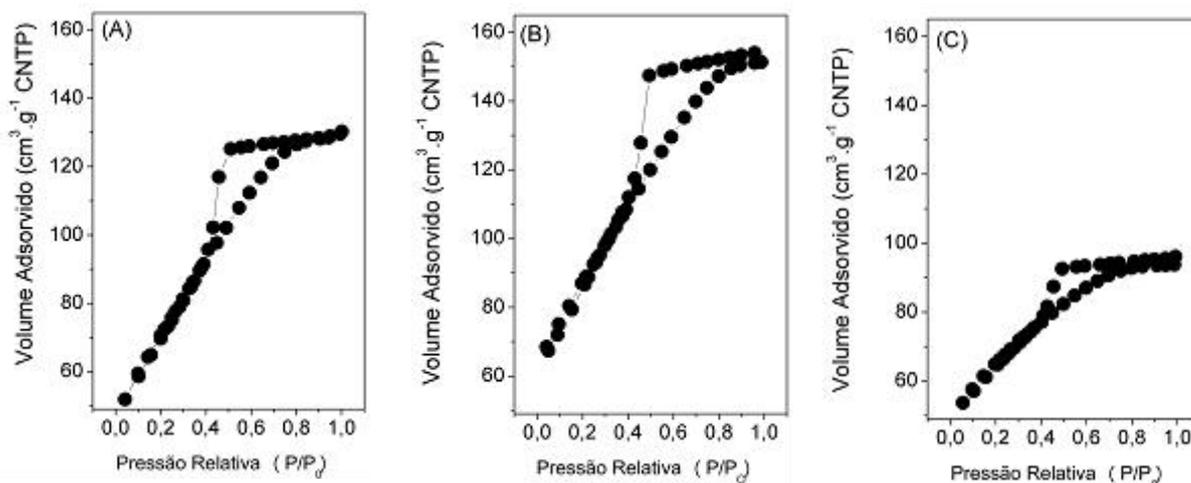


Figura 5.4 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K dos xerogéis precursores (A) da γ - Al_2O_3 e dos óxidos mistos (B) 1CeAl e (C) 12CeAl.

Todas as amostras x CeAl, inclusive para os demais teores de CeO_2 (não apresentadas) apresentam isotermas do tipo IV com histerese do tipo H2 (Fig. 5.3(B)), que são características de mesoporos (2-50 nm) com formato de tinteiro [11] (a curva de dessorção é praticamente vertical, sendo associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo). Apesar disso, fica evidente que os xerogéis contendo maiores teores de céria (12% m/m) apresentam um volume de gás adsorvido muito inferior (Fig. 5.4(C)) que as amostras contendo apenas 1% m/m (Fig. 5.4(B)) ou livre de céria (Fig. 5.4(A)). Pode-se esperar a formação de uma solução sólida de céria e alumina da síntese sol-gel, com partículas bastante homogêneas, obtidas pela inserção de CeO_2 na estrutura da alumina e, dessa forma, a porosidade destes óxidos está relacionada à organização dessas partículas, caracterizando um sistema constituído de interporos [10] além de intraporos, ou seja, a condensação e evaporação de gases adsorvidos também ocorrem entre as partículas. As partículas da solução sólida, obviamente, apresentam formas diferentes da alumina sol-gel de referência e variação com o aumento do teor de CeO_2 já que o íon Ce^{+3} deve ocupar algumas das posições do íon Al^{+3} na rede cristalina da alumina e seus raios iônicos são bastantes diferentes. Este resultado acompanha o decréscimo das propriedades texturais com o aumento do teor de céria reforçando a possível incorporação de CeO_2 dentro da rede da alumina dos xerogéis precursores dos óxidos mistos no processo de síntese sol-gel.

5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)

A Figura 5.5 apresenta os espectros de RMN de ^{27}Al para os xerogéis precursores dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de CeO_2 e a Tabela 5.2 apresenta o deslocamento químico e a largura à meia altura dos picos relativos aos sítios AlO_6 desses xerogéis calculados dos espectros de RMN de ^{27}Al . Todas as amostras, independente do teor de CeO_2 apresentam uma ressonância de ^{27}Al em torno de 8-9 ppm, característica de íons Al(III) em sítios hexacoordenados ou octaédricos (AlO_6) [14-17]. À medida que o teor de Ce aumenta obtêm-se linhas de ressonância sutilmente mais largas e com pequenos deslocamentos químicos (Tab. 5.2). O xerogel contendo 12% m/m de CeO_2 , por sua vez, apresenta um alargamento considerável dessa linha de ressonância. Estes efeitos caracterizam a formação de uma simetria local ao redor do íon Al(III) mais distorcida. Por outro lado, uma boemita com estrutura simétrica pode ser observada para o xerogel livre de céria, o precursor da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma vez que este apresenta o sinal mais estreito. Além do octaedro de Al(III) distorcido, sítios dos tipos AlO_4 e AlO_5 não são observados como previamente descrito para hidróxidos amorfos de alumínio [16]. Estes resultados estão em bom acordo com os

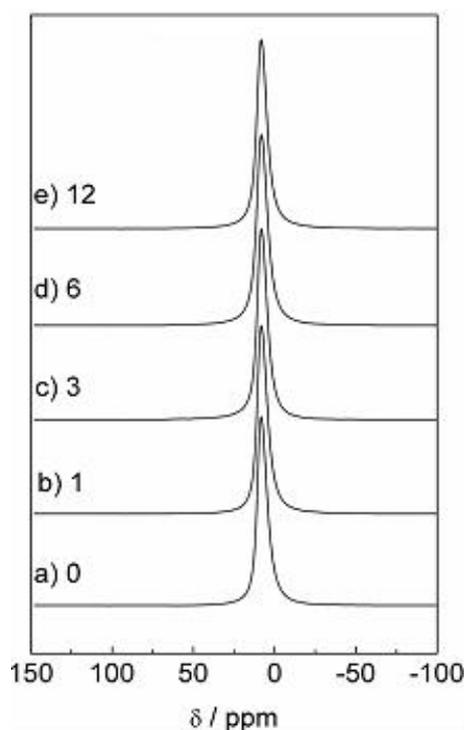


Figura 5.5 Espectros de RMN de ^{27}Al dos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 : (a) 0; (b) 1; (c) 3; (d) 6 e (e) 12 % m/m.

Tabela 5.2 Deslocamento químico e largura à meia altura dos picos relativos aos sítios AlO_6 dos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 nos espectros de RMN de ^{27}Al

Xerogéis	Deslocamentos Químicos (ppm)	Largura do pico à meia altura (Hz)
Al_2O_3	7,59	8,25
1CeAl	7,58	8,26
3CeAl	7,58	8,27
6CeAl	7,63	8,28
12CeAl	7,73	9,08

resultados de difração de raios X (Fig. 5.1), que revelam a pseudo-boemita como uma única fase cristalina nos xerogéis sintetizados.

5.1.4 Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Os resultados da termogravimetria (TG) e as respectivas derivadas dessas curvas (DTG) para os xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$, com teores variando de 1 a 20% de CeO_2 estão apresentados na Figura 5.6.

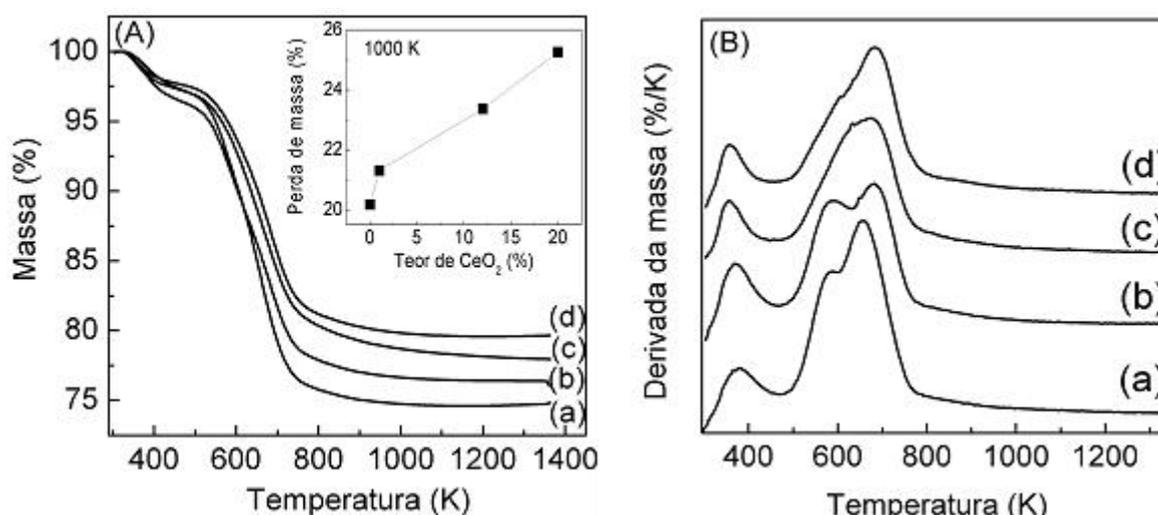


Figura 5.6 (A) Curvas termogravimétricas (com a perda de massa versus o teor de CeO_2 - quadrante superior direito) e (B) Derivadas das curvas dos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 : (a) 20 %; (b) 12 %; (c) 1% e (d) 0 % m/m.

As curvas TG das amostras contendo Ce apresentam perfis muito similares àqueles da boemita sem adição de Ce [3,4], os quais revelam quatro principais regiões de perda de massa: (i) a primeira região, da temperatura ambiente até cerca de 400 K, que pode ser atribuída à dessorção de água e moléculas orgânicas fisicamente adsorvidas, bem como solvente residual, (ii) entre 400 e 600 K, relacionada à dessorção de água e moléculas orgânicas quimicamente adsorvidas entre as duplas camadas dos xerogéis precursores; (iii) entre 600 e 780 K, a grande perda de massa pode ser atribuída à desidroxilação causada pela decomposição da fase de pseudoboemita com a formação da γ -Al₂O₃ e (iv) acima de 780 K, devido à desidratação superficial e subsequente transição de fases ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ - Al₂O₃) [19]. Acima de 780 K não se observa praticamente mais nenhuma transformação. Isto sugere que a γ -Al₂O₃ sintetizada parece estabilizar com o aumento da temperatura até 1473 K. Como mostrado no quadrante superior direito da Figura 5.6(A), o aumento do teor de céria nos xerogéis precursores dos óxidos mistos x CeAl causa um aumento da perda de massa total (de 20 a 25% m/m), o qual é acompanhado pelo decréscimo do espaçamento d ($d_{(020)}$) dos xerogéis (Tab. 5.1). Esses resultados sugerem um aumento de água entre as duplas camadas relativas à estrutura da boemita [7,20] indicando que cristalitos menores de boemita estão sendo formados pelo aumento do teor de CeO₂ [21].

Uma grande quantidade de moléculas de água com diferentes energias de ligação na superfície e entre as duplas camadas da boemita são esperadas para os xerogéis sintetizados neste trabalho [20]. Os grupos OH entre as duplas camadas desidratam durante a conversão de boemita para γ -Al₂O₃ em aproximadamente 500°C e os grupos OH da superfície se mantêm na estrutura de γ -Al₂O₃ e se perdem gradualmente com o aquecimento [20,21]. Na síntese sol-gel, as reações de condensação que ocorrem após a hidrólise para a formação do gel podem tornar este grupo OH superficial indisponível e, desta forma, suprimir a transição de fase da γ -Al₂O₃ com o aquecimento.

As curvas DTG (Fig. 5.6(B)) revelam um pico a aproximadamente 580 K mais distinto nas amostras contendo maiores teores de CeO₂. Conforme já discutido, este pico acompanha a perda de massa relacionada à dessorção de moléculas de água e grupos orgânicos quimicamente adsorvidos entre as duplas camadas da boemita. No entanto, ele também poderia estar associado à decomposição da céria gel formada no sistema [22,23], que acompanha o aumento da perda de massa dos xerogéis precursores dos óxidos mistos x CeAl com o aumento do teor de CeO₂.

5.2 Efeito do Conteúdo de CeO₂, Atmosfera e Temperatura de Tratamento Térmico nas Propriedades Texturais, Estruturais e Morfológicas dos Óxidos Mistos CeO₂-Al₂O₃

A Tabela 5.3 sumariza os resultados da análise química, propriedades texturais e estruturais dos óxidos mistos com diferentes teores de CeO₂. Da mesma forma que para os xerogéis, o conteúdo de céria das amostras de óxidos mistos *x*CeAl determinadas por FRX está consistente com os valores nominais, o que indica que os diferentes tratamentos térmicos a que os xerogéis precursores foram submetidos não comprometeram a obtenção dos óxidos mistos *x*CeAl com os teores de céria desejados.

Tabela 5.3 Propriedades dos óxidos mistos *x*CeAl com diferentes teores de CeO₂

Amostras	% CeO ₂ (FRX)	Atmosfera	Temperatura (K)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	D _{CeO₂} (nm)
Al ₂ O ₃	-	ar	823	429	0,88	7,0	-
	-	ar	1223	325	0,46	9,6	-
	-	He:H ₂	1073	377	0,79	7,0	-
CeO ₂	100	ar	923	11.0	0,026	5,6	-
1CeAl	0,9	ar	823	280	0,34	3,9	n.d.
	0,9	ar	1223	132	0,32	7,9	n.d.
3CeAl	2,9	ar	823	252	0,32	3,6	n.d.
	2,9	ar	1223	110	0,26	6,8	n.d.
6CeAl	5,8	ar	823	238	0,29	3,8	n.d.
	5,8	ar	1223	97	0,20	6,8	n.d.
	5,8	He:H ₂	823	204	0,26	3,9	n.d.
	5,8	He:H ₂	1073	161	0,17	6,2	n.d.
12CeAl	11,9	ar	823	223	0,22	3,8	n.d.
	11,8	ar	1223	87	0,17	5,8	8,2
	11,9	He:H ₂	823	199	0,17	3,6	n.d.
	11,9	He:H ₂	1073	110	0,18	4,5	n.d.
20CeAl	19,9	ar	823	210	0,19	3,6	8,8
	19,8	ar	1223	78	0,13	5,0	9,7

n.d.: tamanho de cristalito não detectado por DRX

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.7 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos mistos $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos pelo tratamento em ar a (A) 823 ou (B) 1223 K dos xerogéis precursores $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 ($x = 1$ a 20 % m/m) [1].

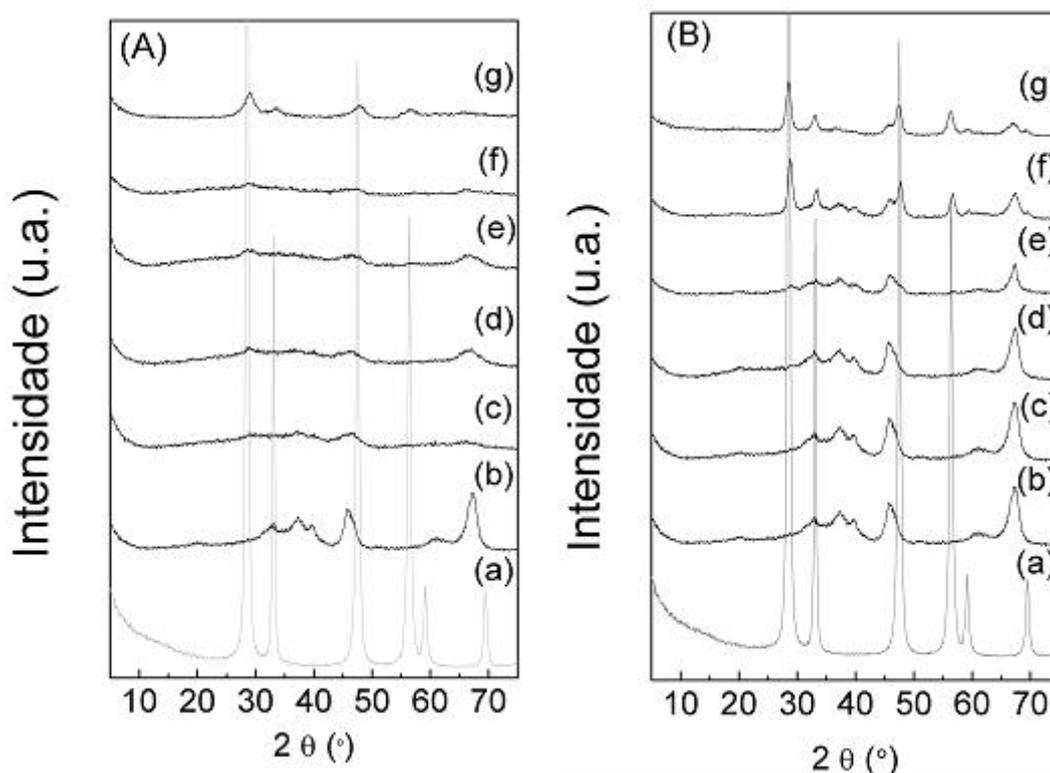


Figura 5.7 Difratogramas de raios X de (a) CeO_2 *bulk*, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ calcinados em ar a (A) 823 e (B) 1223 K com diferentes teores de CeO_2 : (c) 1 %; (d) 3 %; (e) 6 %; (f) 12 % e (g) 20 % m/m [1].

O tratamento térmico a 823 K causa a decomposição da estrutura boemita com formação de uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pouco cristalina. A reflexão (111) da estrutura fluorita da CeO_2 começa a ser reconhecida (em $2\theta = 28.6^\circ$) para amostras com teor de céria > 3 % m/m, indicando alguma oxidação de Ce(III) a Ce(IV). Em altas temperaturas de tratamento térmico (1223 K) sob atmosfera oxidante, os principais picos de difração relacionados à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 45.8$ e 67.3°) e CeO_2 com estrutura tipo fluorita ($2\theta = 28.5, 33.3, 47.5$ e 56.4°) tornam-se mais intensos e os tamanhos aparentes de cristalitos de CeO_2 para as amostras $x\text{CeAl}$ com teores de céria ≥ 12 % m/m são maiores (Tab. 5.3). Durante o aquecimento, uma difusão superficial das partículas da alumina devido à desidroxilação leva à sua sinterização,

oxidação e expulsão do cério do interior do seu reticulado para a superfície, em razão dos maiores raios iônicos dos íons Ce^{+3} e/ou Ce^{+4} (1,14 e 0,97Å, respectivamente) em relação ao íon Al^{+3} (0,53Å) [24]. De acordo com estes resultados, pode-se dizer que os óxidos mistos $x\text{CeAl}$ obtidos pelo método sol-gel retêm considerável quantidade de cério (até 12% m/m) no interior do seu reticulado em altas temperaturas, o que lhe confere certa estabilidade textural e estrutural, enquanto suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método de impregnação e calcinados a 1073 K reportados na literatura [25] apresentaram aglomeração do óxido de céria a partir de teores de $\text{CeO}_2 \geq 1\%$, em massa.

De forma surpreendente e oposta ao ocorrido para as amostras $x\text{CeAl}$ com altos teores de céria, os picos de difração de CeO_2 para as amostras com baixos teores de CeO_2 ($x \leq 3\%$ m/m) são menos claramente observadas com o aumento de temperatura (Fig. 5.7(B)). Isto sugere que pequenos cristalitos de espécies óxidas de cério bem dispersas sobre a alumina interagem fortemente com a superfície desse suporte e espécies não estequiométricas (CeO_{2-x}) são formadas favorecendo a formação de alguma espécie de aluminato superficial, do tipo $\text{Ce}^{+3}\text{-Al}_2\text{O}_3$, embora a formação da estrutura cristalina do CeAlO_3 ($2\theta = 33,5, 41,5$ e $54,5^\circ$) não foi observada nos difratogramas das amostras obtidas via sol-gel. Este efeito foi anteriormente observado em suportes convencionais $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método de impregnação úmida de uma alumina comercial [25]. Tal interação entre o óxido de céria e alumina relacionada à formação do aluminato ainda poderia ser confirmada pela suavização das linhas de difração características da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o aumento do teor de CeO_2 . Todavia é preciso considerar que a adição de céria deve provocar a suavização dessas linhas devido à sua alta capacidade de absorção de raios X.

Conforme mencionado no trabalho de DAMYANOVA e colaboradores [25], a interação superficial entre céria e alumina ocorre pela fácil difusão dos pequenos íons Al^{+3} na estrutura dos cristalitos de CeO_2 ou pela incorporação dos íons Ce^{+3} em posições livres da estrutura da alumina, sendo a formação dessa espécie de aluminato na interface favorecida pelo arranjo geométrico entre as estruturas do CeO_2 , da alumina em transição e desse aluminato. Além disso, SCHAPER e colaboradores [26] afirmaram que a adição de promotores estruturais óxidos como o CeO_2 afetam o processo de desidratação da alumina, evitando a transição de fase e estabilizando as propriedades texturais do suporte em virtude dos íons grandes, que não “dissolvem” na estrutura, formarem um composto com a mesma e reduzirem a taxa de difusão superficial. De acordo com VAZQUEZ e colaboradores [9], a céria estabiliza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ até 1273 K.

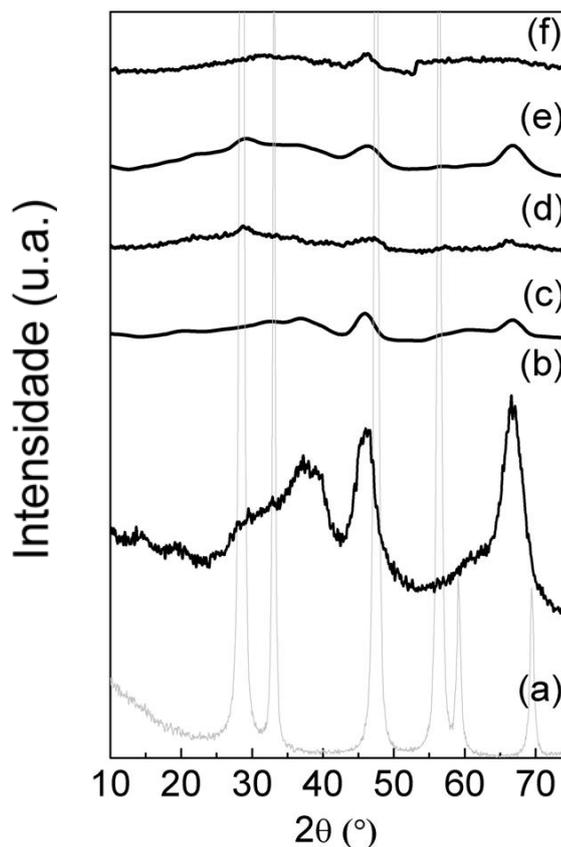


Figura 5.8 Difratomogramas de raios X de (a) CeO_2 *bulk*; dos xerogéis precursores da (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratados sob He:H_2 (5:1) a 823 K com diferentes teores de CeO_2 : (c) 6 % e (d) 12 % m/m e dos óxidos mistos $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratados sob He:H_2 (5:1) a 1073 K: (e) 6 % e (f) 12 % m/m. A escala é a metade daquela na Fig. 5.7 [1].

A Figura 5.8 apresenta os difratogramas de raios X dos xerogéis precursores da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos 6CeAl e 12CeAl tratados sob fluxo de He:H_2 (5:1) a 823 ou 1073 K [1]. Interessantemente as reflexões da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não são claramente observadas para a amostra 6CeAl, enquanto elas desaparecem para a amostra 12CeAl, indicando a presença de uma fase contendo maior quantidade de íons Ce^{+3} totalmente dispersos na superfície da alumina, já que as fases do Ce_2O_3 ($2\theta = 30,6^\circ$) e do CeAlO_3 ($2\theta = 23,5; 33,5; 41,1; 60^\circ$) decorrentes da redução do *bulk* do CeO_2 não foram observadas. Ao contrário do que foi observado para as amostras $x\text{CeAl}$ tratadas em ar (Fig. 5.7), a cristalinidade dos óxidos mistos não muda com o aumento de temperatura. Esses resultados mais uma vez sugerem que os óxidos mistos são estabilizados pela presença dos íons Ce(III) em interação com a alumina. Logo, a oxidação de Ce(III) a Ce(IV) e o aumento da temperatura resultam na cristalização das fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 .

5.2.2 Propriedades Texturais

A composição das amostras e os resultados das áreas específicas (S_{BET}), volumes totais de poros (V_p) e diâmetros médios de poros (D_p) das amostras $x\text{CeAl}$ submetidas a 823 ou 1223 K em atmosfera de ar sintético e a 823 ou 1073 K em atmosfera de He:H_2 (5:1) estão sumarizadas na Tabela 5.3 [1]. Os valores das S_{BET} dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ são menores que aqueles dos respectivos xerogéis precursores, enquanto os valores de V_p e D_p aumentam, conforme se poderia esperar da desidratação e mudanças de fase desses precursores devido aos tratamentos térmicos.

A adição de pequenas quantidades de CeO_2 às amostras $x\text{CeAl}$ ($x < 3$ % m/m) causa um abrupto decréscimo da S_{BET} , V_p e D_p comparado àquele da amostra de Al_2O_3 . Apesar disso, essa redução se torna gradativamente menos acentuada, tendendo a se estabilizar, com o progressivo aumento desse teor, principalmente a teores de $\text{CeO}_2 \geq 6$ % (m/m) [1]. Isto pode estar relacionado a uma possível estabilização das propriedades estruturais da alumina pela adição de Ce, como já observado dos resultados de raios X e mencionado na literatura [25,26], o qual afirma que baixos teores de céria podem estabilizar a alumina contra a perda de área específica pela prevenção da transformação de fases da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com a Tabela 5.3 o aumento do teor de céria nas amostras calcinadas em atmosfera de ar sintético leva a uma gradual redução das propriedades texturais, enquanto que o aumento da temperatura de 823 para 1223 K provoca uma

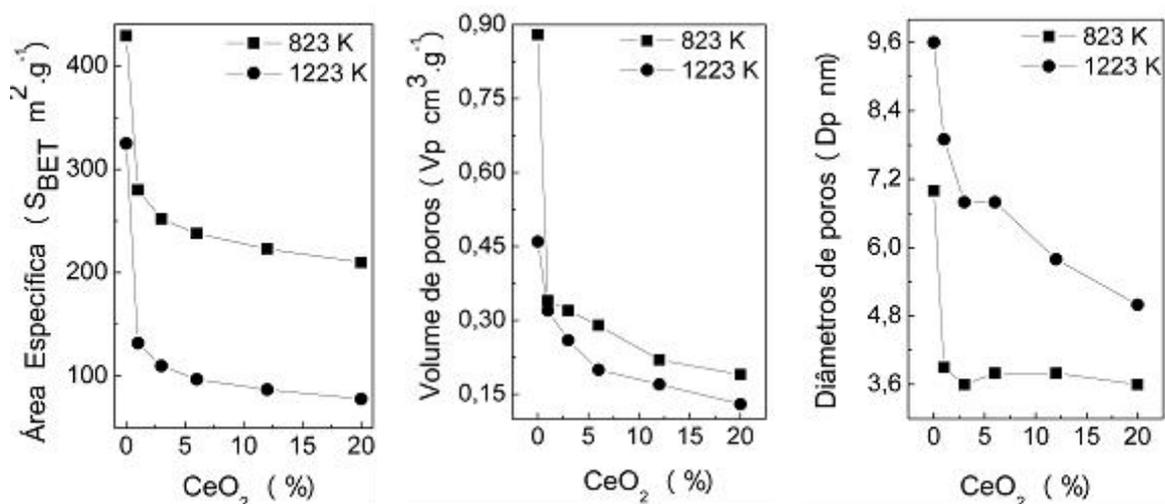


Figura 5.9 Área específica, volume total e diâmetro médio de poros das amostras $x\text{CeAl}$ contendo diferentes teores de CeO_2 calcinadas a 823 e 1223 K em atmosfera de ar sintético.

queda mais acentuada da S_{BET} e V_p e aumento do D_p . Esse comportamento é claramente observado através da Figura 5.9 [1].

A redução das propriedades texturais com o aumento do teor de céria está relacionada à inserção do óxido de cério na estrutura da alumina e à sua deposição no interior desses poros. Além dos cristalitos de CeO_2 formados no interior dos poros decorrente da calcinação em ar, anteriormente observados nos difratogramas de raios X (Fig. 5.7), pode-se esperar a formação de uma solução sólida de céria e alumina da síntese sol-gel, com partículas bastante homogêneas, obtidas pela inserção de CeO_2 na estrutura da alumina e, dessa forma, a porosidade destes óxidos está relacionada à organização dessas partículas, caracterizando um sistema constituído de interporos [10], ou seja, a condensação e evaporação de gases adsorvidos também ocorrem entre as partículas. As partículas da solução sólida, obviamente, apresentam formas diferentes da alumina sol-gel de referência e variação com o aumento do teor de CeO_2 já que o íon Ce^{+3} deve ocupar algumas das posições do íon Al^{+3} na rede cristalina da alumina e seus raios iônicos são bastantes diferentes. Então, a variação dos valores de volume total de poros observados não está relacionada apenas à deposição do óxido de cério no interior desses poros e, quaisquer fatores que provoquem alterações na morfologia dessas partículas, como a temperatura e atmosfera de tratamento térmico, provocarão mudanças nas propriedades estruturais e texturais desses materiais.

O diâmetro médio de poros apresenta uma boa estabilidade em baixa temperatura de tratamento térmico (823 K) sob ar sintético com a adição de CeO_2 até 20% (m/m), conforme pode-se verificar na Figura 5.9. A 1223 K, no entanto, esses respectivos valores aumentam significativamente e apresentam um decréscimo considerável com o aumento do teor de óxido de cério ($\geq 3\%$ (m/m)), provavelmente decorrente da deposição do óxido que completou sua cristalização em alta temperatura e sofreu aglomeração no interior dos poros. Apesar dos resultados que claramente mostram uma tendência à estabilização das propriedades estruturais e texturais dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ pela adição de CeO_2 , não se pode dizer que esses materiais possuem estabilidade térmica.

VAZQUEZ e colaboradores [9] obtiveram resultados semelhantes da preparação das amostras de Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método sol-gel e observaram uma diminuição da S_{BET} de 20-30% para as aluminas dopadas que foram sugeridas decorrentes da diminuição de tamanho do diâmetro de poro pela incorporação de óxidos de terras raras dentro da rede da alumina ou pela deposição CeO_2 dentro do poro. Entretanto, esses autores obtiveram áreas específicas maiores que aquelas obtidas para os óxidos mistos do presente trabalho. A adição de ácido nítrico no meio reacional, a fim de processar a

formação do gel, pode ter sido responsável por esta menor S_{BET} em relação àqueles preparados em [9]. Sabe-se que o tipo e a concentração do ácido empregado numa síntese sol-gel determinarão o tamanho e o formato das partículas, uma vez que o mesmo retarda a hidrólise do alcóxido, favorecendo uma maior inserção de céria na estrutura da alumina. E, ainda que, quanto maior a relação molar ácido/alcóxido, que deve ser de 0,03 a 0,1 para ácidos inorgânicos, menor o volume do poro e menor a área específica [27].

Analisando resultados obtidos anteriormente por este grupo para suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método de impregnação úmida de uma alumina comercial [25], observa-se que os valores de áreas específicas obtidos para amostras calcinadas a 773 e 1073 K são consideravelmente inferiores aos encontrados para as amostras sol-gel, principalmente em baixas temperaturas. O volume de poros das amostras sol-gel, entretanto, são bastante inferiores, provavelmente em razão da estrutura da solução sólida formada.

Observando-se as variações das propriedades texturais dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ sob atmosfera redutora (Tab. 5.3) verifica-se que elas são menos significativas que sob atmosfera oxidante, tanto com o aumento de temperatura quanto do teor de céria. Esses resultados confirmam aqueles observados por difração de raios X (Fig. 5.8), os quais sugerem maior estabilidade das propriedades estruturais dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ em atmosfera redutora pela formação de uma espécie de aluminato de cério.

A Figura 5.10 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e a distribuição de tamanho de poros da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) e da amostra 12CeAl (B) calcinadas em ar a 823 ou 1223 K e da amostra 12CeAl tratada em He:H_2 a 823 ou 1073 K (C). Sob atmosfera oxidante a 823 K, todas as amostras $x\text{CeAl}$, inclusive para os demais teores de CeO_2 (não apresentadas) apresentam isotermas do tipo IV com histerese do tipo H2 (Fig. 5.10(B)), que são características de mesoporos (2-50 nm) com formato de garrafa tinteiro [11] (poros com um gargalo estreito e corpo largo).

Para a amostra de Al_2O_3 (Fig. 5.10(A)) bem como aquelas contendo baixos teores de CeO_2 ($\leq 3\%$ m/m, não apresentadas), o *loop* da histerese muda do tipo H2 para um intermediário entre H2-H1 com o aumento de temperatura de 823 a 1223 K. A histerese do tipo H1 é típica de poros em forma de cilindro aberto nas duas extremidades e é caracterizada pelas curvas de adsorção/dessorção quase paralelas, sendo associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Isso indica que, além de mesoporos intrapartículas, mesoporos não estruturais (interpartículas) estão presentes, formados pelo empacotamento das partículas primárias [13]. Para a amostra 12CeAl, no entanto, nenhuma mudança significativa do *loop* da histerese foi

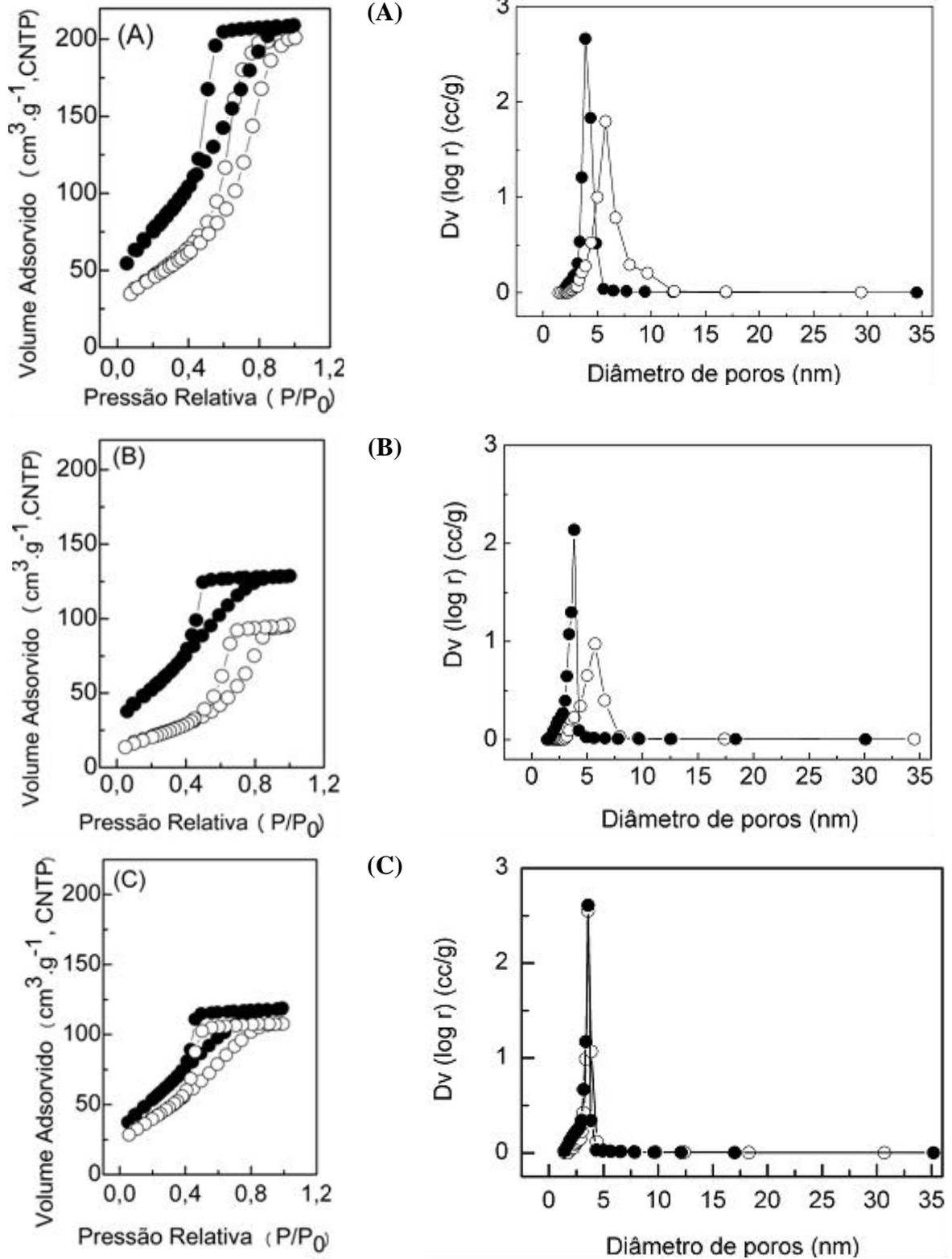


Figura 5.10 (À esquerda) Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K [1] e (à direita) distribuição do tamanho de poros das amostras (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (B) $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas em ar a (●) 823 K e (○) 1223 K; e da amostra (C) $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada em He:H_2 a (●) 823 K e (○) 1073 K.

observada com o aumento de temperatura (Fig. 5.10(B)), como se a adição de céria “desordenasse” os aglomerados rígidos de partículas esféricas levando-os a ter maior resistência ao empacotamento das partículas sob altas temperaturas de calcinação em ar. Obviamente, estes resultados não indicam a ausência dos mesoporos não estruturais nos óxidos mistos contendo céria e sim sugerem fortemente a estabilização desses mesoporos interpartículas pela adição de Ce(III).

Por outro lado, uma estabilidade um pouco maior das propriedades texturais é observada quando as amostras são tratadas em atmosfera redutora, favorecida pelo aumento do teor de Ce, de forma mais significativa que aquela observada para as amostras tratadas em atmosfera oxidante [1]. Pode-se observar que a amostra 12CeAl apresenta isotermas de adsorção/dessorção de N₂ quase idênticas quando submetida a 823 K ou 1073 K em atmosfera redutora (Fig. 5.10(C)), ou seja, suas propriedades estruturais e texturais mantêm-se praticamente constantes. As demais amostras, principalmente com teores de CeO₂ ≥ 6 %, também apresentaram um comportamento similar. Deste modo, reforça-se o que já foi mencionado sobre uma forte interação entre céria e alumina como uma espécie de aluminato de cério, em conformidade com as análises de difração de raios X dessas amostras (Fig. 5.8).

A distribuição de tamanho de poros (DTP) da γ -Al₂O₃ (A) e da amostra 12CeAl (B) calcinadas em ar a 823 ou 1223 K apresentadas na Figura 5.10(A e B), à direita, ilustram claramente os efeitos da adição de CeO₂ e do tratamento térmico em ar nas propriedades dos óxidos mistos x CeAl. Quando as amostras são tratadas em ar a 823 K, a adição de 12% m/m CeO₂ à alumina leva a um leve deslocamento da relativamente estreita DTP para valores discretamente inferiores aos 3,9 nm da alumina e a uma pequena redução da quantidade de poros. A inserção de íons Ce(III) na rede da alumina poderia causar um “desarranjo” das partículas que fosse capaz de responder pelas modificações texturais observadas e a formação de pequenos cristaltos de CeO₂ deve obstruir esses poros.

Quando a temperatura é elevada a 1223 K, a DTP torna-se mais larga e com poros mais largos para ambas as amostras Al₂O₃ e 12CeAl (em torno de 5,8 nm). O crescimento dos poros e a distribuição mais larga de tamanho dos mesmos evidenciam o empacotamento das partículas em alta temperatura pela evaporação da água e N₂ condensados internamente no material. Além disso, 12CeAl apresenta consideravelmente menor número de poros, o que é mais um forte indicativo da formação de cristaltos maiores de CeO₂ que se depositam no interior desses poros, obstruindo-os parcial ou totalmente. Sob atmosfera redutora, por outro lado, a amostra 12CeAl apresenta um comportamento mais interessante: DTP mais estreita e com menor tamanho de poros (em torno de 3,5 nm) que a Al₂O₃ (em

torno de 4 nm), os quais praticamente não se alteram com o aumento de temperatura. Paralelamente observa-se que, sob atmosfera redutora, a quantidade de poros parece quase inalterada em relação à alumina sem céria ou quando a temperatura é elevada. Este resultado acrescenta fortes indícios da formação do aluminato de cério sob condições redutoras, capaz de estabilizar as propriedades texturais e estruturais dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.11 apresenta as micrografias do óxido misto 6CeAl sob os diferentes tratamentos térmicos. Sob atmosfera oxidante ou redutora, em baixa ou alta temperatura, as micrografias são muito semelhantes e apresentam aglomerados de partículas esféricas interconectadas, o que reforça os resultados sobre a porosidade obtidos da caracterização textural das amostras. O mesmo foi observado para as demais amostras $x\text{CeAl}$ com os diferentes teores de CeO_2 (não apresentadas).

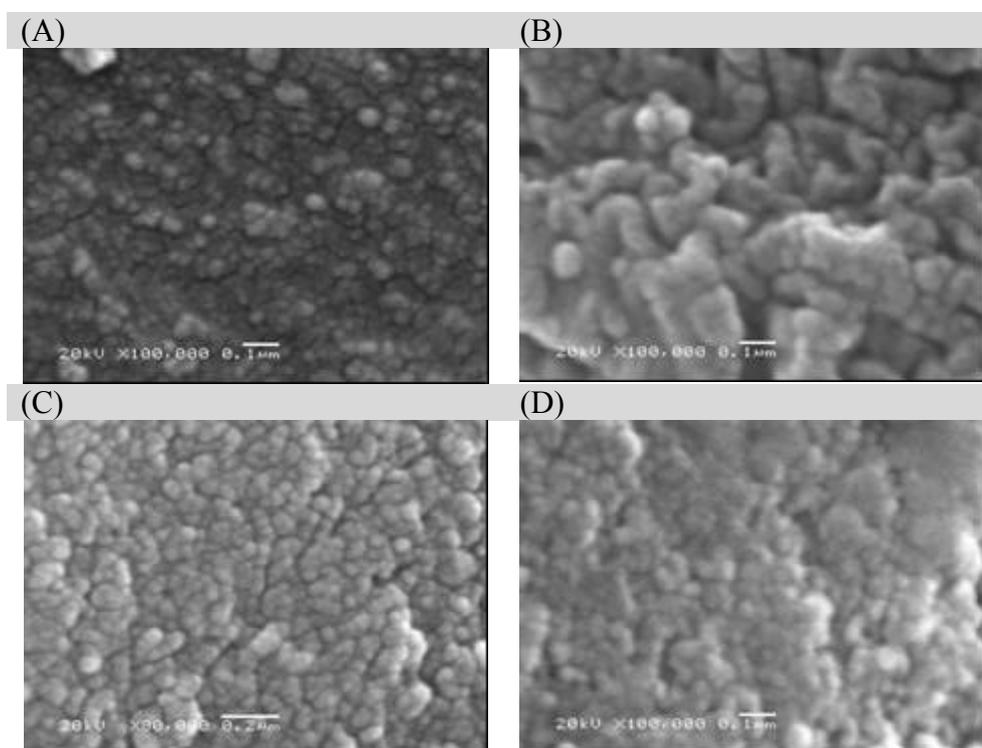


Figura 5.11 Micrografias eletrônicas de varredura do óxido misto 6CeAl calcinado em ar a (A) 823 ou (C) 1223 K e sob He:H_2 (5:1) a (B) 823 ou (D) 1073 K. As barras brancas representam (A,B,D) 100 e (C) 200 nm.

5.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)

A presença do CeO_2 na rede da alumina é uma característica estrutural importante dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ obtidos pelo método sol-gel. Sendo assim, realizou-se um estudo da esfera de coordenação do Al por RMN de ^{27}Al . A Figura 5.12 apresenta os espectros de RMN de ^{27}Al dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ tratados em ar ou atmosfera redutora a 823 K (A) ou alta temperatura (1223 K sob ar ou 1073 K sob He:H_2) (B), com suas respectivas decomposições, os quais exibem pelo menos três ressonâncias de ^{27}Al em torno de 8 a 9 ppm, relacionadas aos sítios AlO_6 (simetria octaédrica), 48 e 67 ppm relacionadas aos sítios AlO_5 (simetria pentaédrica) e AlO_4 (simetria tetraédrica), respectivamente [14,17]. Os sítios Al (III) são típicos das aluminas em transição [16,28].

Na Tabela 5.4 têm-se os dados da decomposição dos espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de óxidos mistos 12CeAl calcinada em ar a 823 e 1223 K e 6CeAl tratada em altas temperaturas sob ar ou He:H_2 , para identificar os deslocamentos químicos referentes aos vários tipos de sítios de Al presentes, a largura à meia altura dos picos relativos aos sítios AlO_6 , e a quantidade relativa dos sítios $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$. As amostras tratadas em ar a 1223 K exibem sítios que caracterizam a formação de uma simetria de coordenação mais distorcida ao redor do íon Al(III) em torno de 74 ppm e maior razão entre as áreas dos picos AlO_4 e AlO_6 , indicando que os sítios octaédricos estão gradualmente se transformando em sítios tetraédricos com o aumento de temperatura de 773 para 1223 K. A largura à meia altura dos sítios AlO_6 são maiores, reforçando que a simetria ao redor do íon Al(III) está mais distorcida. Todos estes dados mostram que a estrutura dos óxidos mistos muda com o tratamento oxidante em alta temperatura. O aumento de temperatura sob atmosfera de H_2 leva à maior razão entre as áreas dos picos AlO_4 e AlO_6 como também à maior largura à meia altura dos sítios AlO_6 , os quais estão bastante deslocados, indicando que a estrutura parece mais perturbada nestas condições.

A adição de CeO_2 também causa um alargamento dos picos relacionados aos sítios AlO_6 e à medida que o teor de CeO_2 aumenta nos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ tratados em alta temperatura, obtêm-se linhas de ressonância mais largas, o que sugere a presença do Ce na rede estrutural distorcendo a simetria de coordenação ao redor do íon Al(III). Observa-se que a razão $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ aumenta com o do teor de Ce nos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ em relação à alumina, indicando que os alumínio com simetria octaédrica estão sendo forçados a se transformar em sítios tetraédricos com o tratamento térmico, especialmente quando há mais Ce na rede estrutural precursora. Logo, a adição de Ce deve produzir uma perturbação

Tabela 5.4 Deslocamentos químicos dos picos relativos aos sítios dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 , razão entre as áreas dos picos $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ e largura à meia altura do pico relativo aos sítios AlO_6 nos espectros de RMN de ^{27}Al

$x\text{CeAl}$	Atmosfera	Temperatura (K)	Deslocamentos Químicos (ppm)			$\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$	Largura do pico à meia altura (Hz)
			AlO_6	AlO_5	AlO_4		
Al_2O_3	-	-	7,59*	-	-	-	8,25
	ar	823	8,00	49,0	68,1	0,109	10,1
	ar	1223	9,22	49,2	66,6	0,162	12,1
1CeAl	-	-	7,58*	-	-	-	8,26
	ar	823	8,11	48,5	67,6	0,124	12,2
	ar	1223	9,47	48,3	62,2 (77,5)	0,222	13,6
3CeAl	-	-	7,58*	-	-	-	8,27
	ar	823	8,78	48,0	67,2	0,131	11,9
	ar	1223	9,84	48,0	66,2 (77,6)	0,249	13,0
6CeAl	-	-	7,63*	-	-	-	8,28
	ar	823	8,35	47,5	66,8	0,128	11,8
	ar	1223	9,64	47,0	65,7 (76,3)	0,199	13,6
	He:H ₂	823	9,62	46,9	68,2	0,163	11,0
	He:H ₂	1073	10,3	44,8	67,3	0,263	15,4
12CeAl	-	-	7,73*	-	-	-	9,08
	ar	823	8,37	37,5	66,3	0,130	11,4
	ar	1223	8,90	39,3	63,0 (72,3)	0,245	13,2

* Deslocamentos químicos referentes aos xerogéis precursores dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$.

Os valores entre parênteses referem-se aos deslocamentos químicos de sítios relacionados à simetria de tetraedros de Al distorcidos.

estrutural na coordenação do alumínio. Devido à expulsão do Ce da rede estrutural com o tratamento oxidante em alta temperatura do óxido misto 12CeAl, ocorre a cristalização e segregação de ambas as fases, alumina e CeO_2 , observada no DRX dessa amostra (Fig. 5.7(B-f)). Sob alta temperatura e atmosfera redutora, por outro lado, a maior razão $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ e o perfil amorfo no DRX dessa amostra (Fig. 5.8(f)) sugerem a formação de uma espécie de aluminato de Ce.

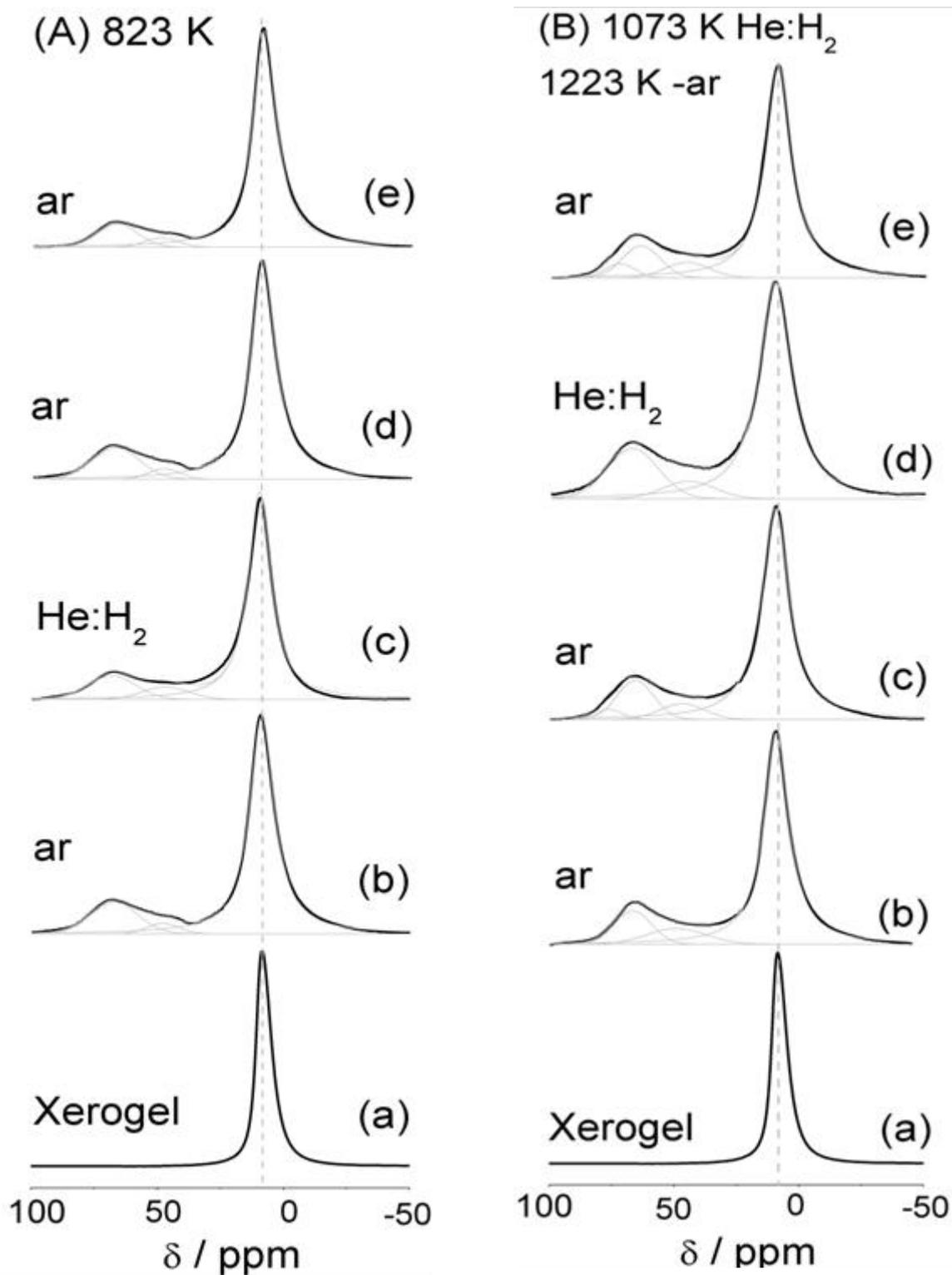


Figura 5.12 Espectros de RMN de ^{27}Al do (a) xerogel precursor da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 : (a, b) 0 %; (c, d) 6 % e (e) 12% m/m tratados em fluxo de (A) ar a 823 K e (B) ar a 1223 K ou He:H_2 (5:1) a 1073 K.

5.2.5 Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A Figura 5.13 apresenta os perfis de CeO₂ e dos óxidos mistos xCeAl calcinados em ar sintético a 823 ou 1223 K.

A amostra de CeO₂ apresenta perfis de consumo de H₂ consistindo de largos picos de redução em duas regiões de temperatura, os quais são bem conhecidos da literatura [29,30]. Um pico largo em torno de 830 K acompanhado de um ombro em 730 K, está associado à redução de cristalitas de CeO₂ (átomos de Ce(IV)) com a formação de espécies não estequiométricas (CeO_x com x variando de 1,9 a 1,7, ou a fase β) [30] e à redução da céria superficial, isto é, espécies de oxigênio encapsulado na superfície (ânions O²⁻ e O⁻). O intenso pico na região de temperatura mais alta, 1129K, pode ser atribuído à redução de céria *bulk* pela eliminação dos ânions O²⁻ da estrutura e formação de Ce₂O₃ [25,30].

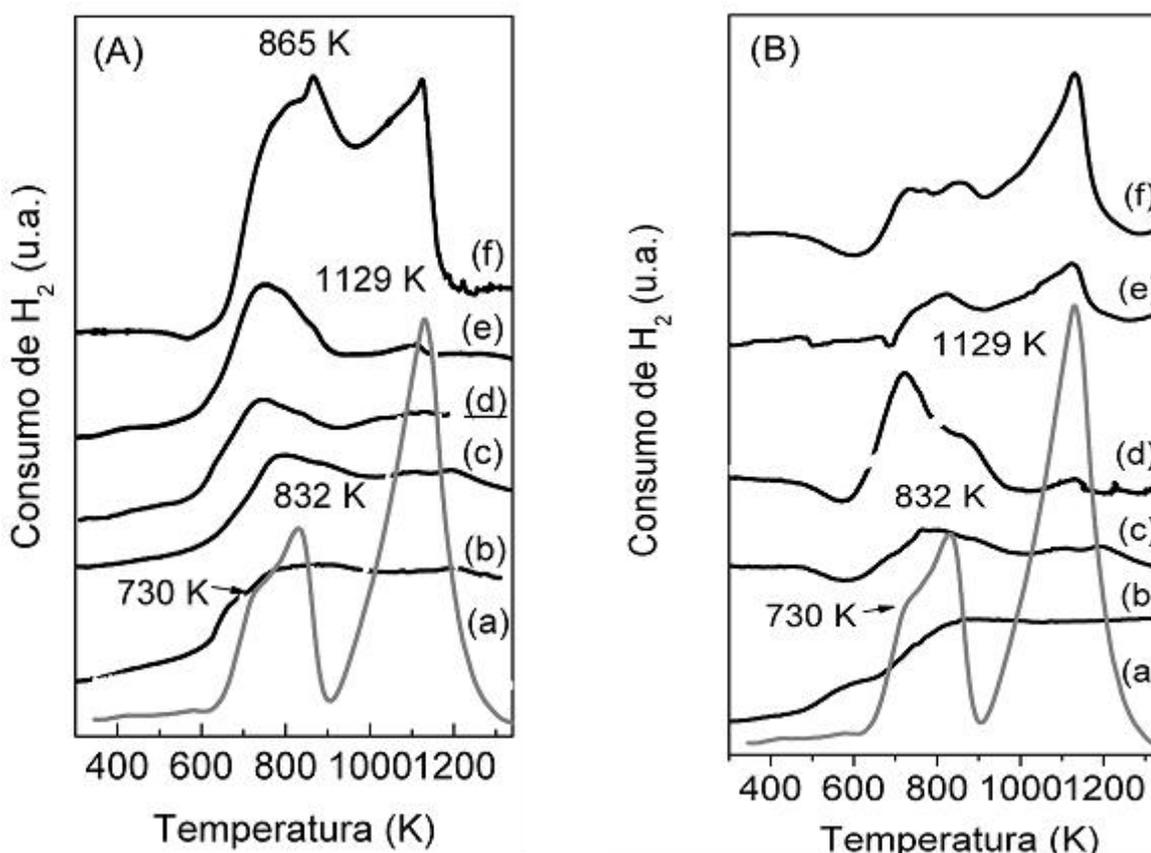


Figura 5.13 Perfis de RTP-H₂ de CeO₂ *bulk* e dos óxidos mistos xCeAl calcinados em ar a (A) 823 ou (B) 1223 K, com diferentes teores de CeO₂: (b) 1 %; (c) 3 %; (d) 6 %; (e) 12 % e (f) 20 % m/m.

Os perfis de RTP-H₂ dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ com diferentes teores de CeO_2 calcinados em ar a 823 K estão apresentados na Figura 5.13(A). As amostras $x\text{CeAl}$ com teores de 3 a 12 % m/m de CeO_2 exibem picos de redução na região de baixa temperatura com máximos em torno de 780 e 843 K, respectivamente, os quais estão relacionados à redução de átomos de Ce(IV) superficiais nos nanocristais de CeO_2 com a formação de espécies amorfas e não estequiométricas CeO_x [25,30-32]. Por outro lado, a amostra 20CeAl exibe um perfil de RTP-H₂ com picos em ambas regiões de temperatura, indicando a presença tanto de nanocristais como de grandes cristais de CeO_2 com estrutura fluorita, os quais foram discretamente observados nos difratogramas de DRX dessa amostra (Fig. 5.7(A-g) e Tab. 5.3).

O aumento da temperatura de calcinação em ar da amostra 6CeAl de 823 para 1223 K (Fig. 5.13(B-d)) resulta num aumento do consumo de H₂ na região de baixa temperatura, indicando alguma oxidação de Ce(III). No entanto, nenhuma oxidação evidente de Ce(III) ocorreu nas amostras com baixos teores de CeO_2 ($x \leq 3$ % m/m). O aumento da temperatura de tratamento das amostras $x\text{CeAl}$ com alto teor de CeO_2 ($x \geq 12$ % m/m) resulta em um aumento da intensidade relativa dos picos na região de alta temperatura, que é característica da redução do *bulk* da céria. A presença deste último pico indica um aumento do tamanho do cristalito de CeO_2 nestas amostras, o que foi verificado através dos dados de difração de raios X (Fig. 5.7(B-f) e Tab. 5.3) que revelaram uma forte segregação da CeO_2 com estrutura fluorita em consequência do aumento de temperatura.

Observa-se ainda que, com o aumento da concentração de CeO_2 para as amostras tratadas em baixa temperatura e/ou o aumento da temperatura de tratamento térmico em ar, o pico a 832 K relacionado à redução dos nanocristais de CeO_2 sofre um efeito de deslocamento para uma maior temperatura (865 K) que pode ser atribuído a um efeito cinético, em razão da maior dificuldade de redução dessas partículas que sofreram um aumento de tamanho.

Portanto, para as amostras de baixos teores de CeO_2 basicamente tem-se céria superficial, o que está de acordo com as propriedades texturais obtidas para estes suportes e seus difratogramas de raios X que exibem estruturas amorfas. Com o aumento do teor de céria, a formação dos nanocristais de CeO_2 fica mais evidente e, somente para altos teores de CeO_2 ($x > 20\%$ m/m), o pico acima de 1129 K aparece, sugerindo a cristalização do óxido de cério. À medida que o teor de CeO_2 aumenta nas amostras, observa-se um aumento na intensidade dos picos de redução indicando maiores quantidades das diversas espécies de Ce.

Estes dados reproduzem dados da literatura [31] onde fases dispersas e partículas de CeO_2 são esperadas coexistir em amostras com maiores teores de CeO_2 .

Assim como não se verificaram picos de difração referentes a um aluminato de Ce nos difratogramas de DRX, a presença do precursor deste aluminato também não foi detectada como um segundo pico de redução a altas temperaturas nos perfis de RTP- H_2 para os óxidos mistos $x\text{CeAl}$, apesar de uma interação $\text{Ce(III)-Al}_2\text{O}_3$ ter sido mencionada diversas vezes. Possivelmente esta espécie de aluminato que se forma na síntese da solução sólida dos $x\text{CeAl}$ ou pela reação de cristalitos de céria com a superfície da alumina em altas temperaturas seja bastante estável já na forma reduzida. Em contraste com estes resultados, os perfis de RTP- H_2 de amostras $x\text{CeAl}$ preparadas por impregnação úmida com alto teor de CeO_2 ($x \geq 12\%$ m/m) [25,32] revelaram dois picos a altas temperaturas, a 1120 K, atribuído à redução do precursor de CeAlO_3 e a 1240 K, atribuído à redução de partículas grandes de CeO_2 a CeAlO_3 .

5.2.6 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X L_{III} do Ce (XANES)

O estado de oxidação de Ce é uma propriedade eletrônica de extrema importância na caracterização dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ obtidos pelo método sol-gel após os diferentes tratamentos térmicos. A fim de elucidar a variação dos estados de oxidação do Ce nessas amostras, realizaram-se análises de XANES da borda L_{III} do Ce que apontará tais características em âmbito do *bulk* dos óxidos mistos. Os espectros de XANES da borda L_{III} do Ce das amostras de CeO_2 , $\text{Ce(NO}_3)_3$ e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ tratados em ar ou H_2 :He em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 5.14. O espectro de XANES da borda L_{III} do Ce de $\text{Ce(NO}_3)_3$ exibe uma única linha a 5725 eV nomeada como B_0 relacionada ao estado de oxidação Ce(III). A configuração Ce(III) reflete a forte localização dos estados Ce 4f que, neste caso, é apenas acima dos estados de valência, originando um único estado final localizado [33]. Por outro lado, três maiores linhas podem ser identificadas dos espectros de XANES de CeO_2 a 5727 (visível como um ombro), 5729 e 5736 eV, similares àqueles mostrados em trabalhos anteriores [33,34]. As respectivas linhas são chamadas B_1 , B_2 e C estão relacionadas a diferentes estados finais provenientes da transferência de carga dos estados localizados O 2p e Ce 4f [34,35]. Como previamente reportado na literatura [34], a

diferença de energia da linha B_0 de $(\text{NH}_4)_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ da linha B_1 de CeO_2 é aproximadamente 1.85 eV.

As bordas de absorção L_{III} do Ce das amostras com baixos teores de CeO_2 ($x = 3$ and 6% m/m) calcinadas em ar a 1223 K (Fig. 5.14(c,d)) mostram uma linha de alta intensidade a 5725 eV sugerindo a presença significativa de espécies de Ce(III). Esses dados sugerem que céria altamente dispersa em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada no óxido misto $x\text{CeAl}$ contendo até 6% m/m de CeO_2 e que íons Ce(III) são estabilizados pela interação com a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

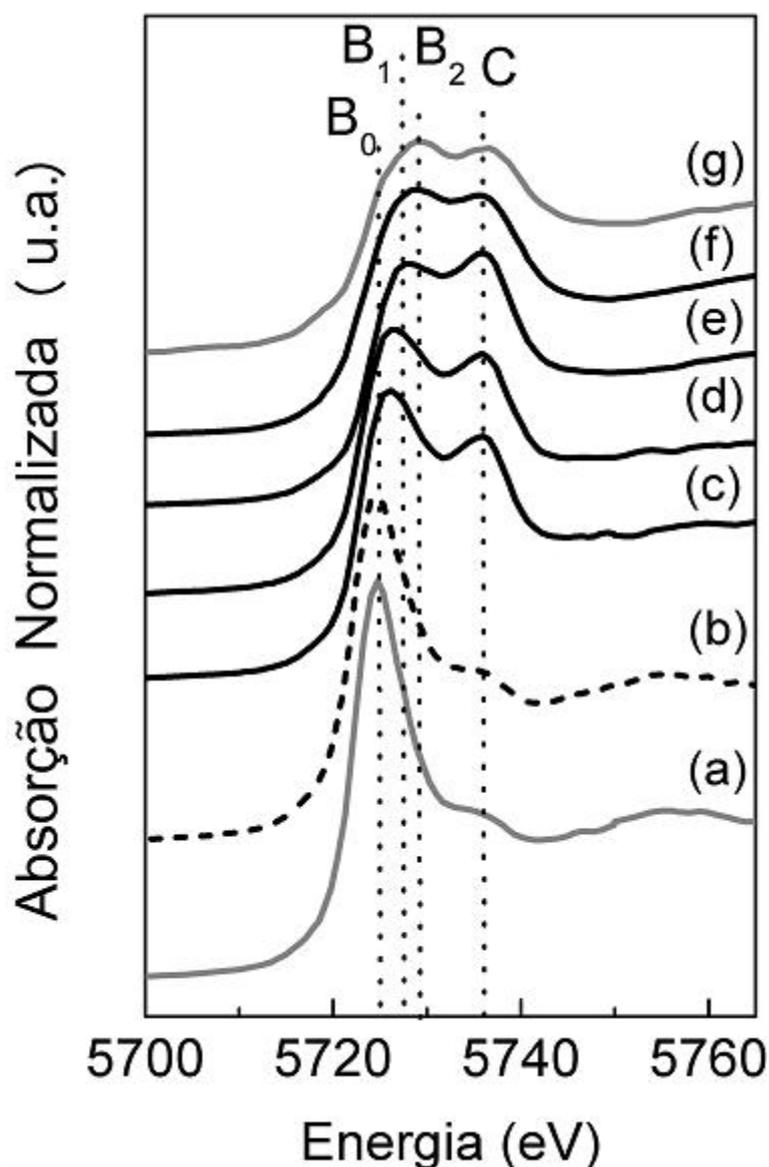


Figura 5.14 Espectros de XANES da borda L_{III} do Ce: (a) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (g) *bulk* CeO_2 e dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ calcinados em ar com diferentes teores de CeO_2 : (c) 3% ; (d) 6% ; (f) 12% a 1223 K e (e) 12% m/m a 823 K. (b) amostra de 12% m/m tratada em He:H_2 a 1073 K.

O espectro da amostra 12CeAl tratada em ar a 1223 K (Fig. 5.14(f)) é similar àquele de CeO₂ com estrutura fluorita, o qual a intensidade relativa da linha C é maior quando a amostra é tratada a 823 K (Fig. 5.14(e)). A predominância de espécies Ce(IV) nessas amostras já era prevista pelos resultados de DRX e RTP que revelaram a cristalização de CeO₂ com estrutura fluorita e da γ -Al₂O₃.

O espectro da amostra 12CeAl tratada em He:H₂ a 1073 K (Fig. 5.14(b)) exibe um perfil similar àquele do padrão de Ce(NO₃)₃ mostrando a predominância de íons Ce(III), que confirma o perfil amorfo de difração de raios X observado para esta amostra (Fig. 5.8(f)).

5.2.7 Espectroscopia de Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Com o objetivo de complementar os estudos sobre as propriedades eletrônicas dos óxidos mistos *x*CeAl obtidos pelo método sol-gel após os diferentes tratamentos térmicos, investigaram-se o estado de oxidação e o ambiente químico do Ce e do Al na superfície desses materiais através de análises de XPS.

A Tabela 5.5 apresenta as energias de ligação (EL) dos níveis eletrônicos fundamentais Al 2p, O 1s e Ce 3d_{3/2} das amostras do óxido misto 12CeAl tratado sob He:H₂ ou ar em diferentes temperaturas, bem como os parâmetros semiquantitativos das análises de XPS: a área percentual da componente u^{III} ((A(u^{III})): cujo aumento indica o estado de oxidação Ce(IV) sendo evidenciado); a razão entre as intensidades (ou áreas, >) das componentes v^{I/v} (I(v^{I/v}): cujo aumento está relacionado à predominância o estado de oxidação Ce(III)) e a razão entre as intensidades relativas do Ce 3d e Al 2p (I(Ce 3d/Al 2p): que relaciona a proporção entre Ce e Al na superfície dos óxidos mistos *x*CeAl sugerindo o grau de interação entre eles).

A Figura 5.15 compara os espectros de XPS na região do Ce 3d para as amostras de CeO₂ e do óxido misto 12CeAl tratado sob He:H₂ ou ar em diferentes temperaturas. Assim como descrito na literatura [29,31], o espectro Ce 3d do CeO₂ apresenta seis picos que correspondem a três pares de dupletos spin-órbita (Fig. 5.15(d)). Os múltiplos estados surgem das diferentes ocupações do nível Ce 4f no estado final [24]. As denominações u e v referem-se aos componentes spin-órbita Ce 3d_{5/2} e 3d_{3/2}, respectivamente, que podem ter até 18 eV de diferença. As linhas com energias de ligação em 883,2, 889,8 e 899,1 eV correspondem às componentes v, v^{II} e v^{III}, respectivamente, da contribuição do Ce 3d_{5/2}.

Tabela 5.5 Parâmetros de XPS dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ submetidos a diferentes tratamentos térmicos

Amostras	Trat. térmico (K)	EL (eV)				A (u^{III}) %	I(v^{I}/v)	I($\text{Ce } 3d /$ $\text{Al } 2p$)
		Al 2p	O 1s	Ce 3d _{3/2} (u^{III})	Ce 3d _{5/2} (v)			
Al ₂ O ₃	ar - 1223	74,5	531,2	-	-	-	-	-
1CeAl	ar - 1223	74,4	531,1	916,2	883,8	19,3	0,967	0,054
12CeAl	He:H ₂ - 1073	74,3	531,0	916,1	882,1	2,8	1,132	0,479
12CeAl	ar - 823	74,3	531,2	916,3	882,2	3,5	0,778	0,358
12CeAl	ar - 1223	74,4	531,0	916,7	882,7	6,1	0,836	0,325
CeO ₂	ar - 923	-	529,5	917,5	883,2	13,9	0,410	-

$v^{\text{I}};v$ = razão entre as áreas ou entre as intensidades

$I_{\text{Ce } 3d} / I_{\text{Al } 2p}$ = razão entre as áreas – entre as intensidades do maior pico

As linhas com energias de ligação em 901,4, 907,9 e 917,5 eV correspondem às componentes u , u^{II} e u^{III} , respectivamente, da contribuição do Ce 3d_{3/2}. Esses valores estão de acordo com dados reportados na literatura [36,37]. De acordo com Fujimori [38] os picos u^{III} e v^{III} são atribuídos ao estado de configuração eletrônica final 3d⁹ 4f⁰. É importante notar que essas linhas não são observadas com compostos puros de Ce metálicos ou iônicos trivalentes [31,35], ou seja, u^{III} e v^{III} estão relacionadas ao maior estado de oxidação de Ce. A linha v^{II} mais larga é característica do estado de oxidação Ce(IV).

Em comparação com o espectro do CeO₂, o espectro do óxido misto 12CeAl tratado em ar ou He:H₂ exibe maior intensidade relativa de v^{I} em relação a v , menor contribuição do pico v^{III} e menor área percentual do pico u^{III} (Tab. 5.5). Sob atmosfera redutora, observa-se quase um desaparecimento do pico v^{III} para esta amostra. Considerando que a ausência dos picos u^{III} e v^{III} num espectro de Ce podem ser interpretados como a ausência da configuração 4f do estado de oxidação formal Ce(III) [31], a baixa área percentual do pico u^{III} no espectro de 12CeAl tratado sob He:H₂ a 1073 K demonstra que o cério está predominantemente no estado Ce(III).

Os valores de EL e área percentual da componente u^{III} de Ce 3d_{5/2} aumentam com o teor de CeO₂ e com a temperatura de tratamento em ar e são menores que aqueles de CeO₂ *bulk* (Tab. 5.5). A área percentual do pico u^{III} em relação à área total da região de Ce 3d

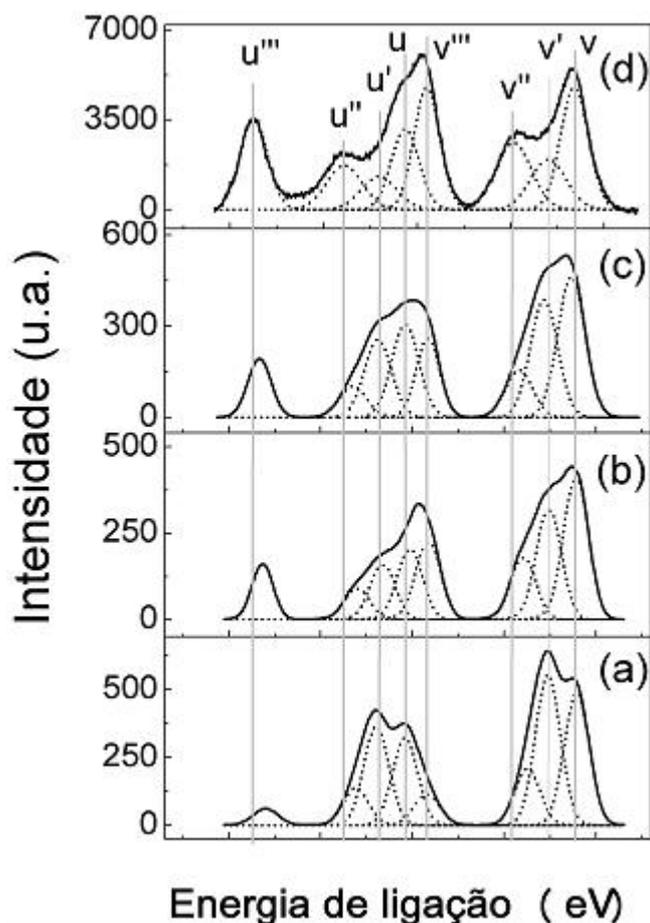


Figura 5.15 Espectros de XPS da região do Ce 3d para (d) CeO_2 *bulk* e para o óxido misto 12CeAl: (a) tratado sob He:H₂ a 1073 K; calcinado em ar (b) 823 K ou (c) 1223 K.

(Ce 3d_{5/2} e Ce 3d_{3/2}) é 6,1 % para 12CeAl calcinado em ar a 1223 K (Tab. 5.5), o qual é menor que aquela para CeO_2 ($u^{\text{III}} = 13,9$ %). Esses dados mostram a oxidação do cério na superfície dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ à medida que o teor de CeO_2 e a temperatura de tratamento em ar aumentam. A razão $I(\text{Ce } 3d/\text{Al } 2p)$ aumenta fortemente quando o teor de CeO_2 passa de 1 para 12 % m/m nos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ e fortemente sugere uma espécie de interação Ce-O-Al na superfície.

Embora os resultados de DRX mostrem a cristalização de CeO_2 com o aumento de temperatura de 823 para 1223 K em ar, a área relativa do pico u^{III} , a razão $I(v^{\text{I}}/v)$ e a razão $I(\text{Ce } 3d/\text{Al } 2p)$ apresentaram apenas pequenas mudanças com o tratamento (Tab. 5.5). Adicionalmente a EL de O 1s para 12CeAl tratado em ar ou He:H₂ é 531,1 eV, que é muito similar àquela da alumina, enquanto a EL do O 1s para CeO_2 *bulk* é 529,5 eV. Esses resultados sugerem uma alta concentração de espécies Ce(III) na superfície do óxido misto

12CeAl, possivelmente em razão da estabilização devido à interação Ce-O-Al. Análises de XPS dos suportes CeO₂-Al₂O₃ preparados por impregnação úmida [25] mostraram uma forte interação entre céria e alumina com formação de CeAlO₃ apenas para amostras com baixos teores de CeO₂ ($\leq 3\%$ m/m) e forte aglomeração de céria para teores acima de 6 % m/m.

5.3 Efeito do Conteúdo de CeO₂, Atmosfera e Temperatura de Tratamento Térmico nas Propriedades Texturais, Estruturais e Morfológicas dos Óxidos Mistos CeO₂-Al₂O₃

As características físico-químicas da boemita precursora são diretamente responsáveis pelas propriedades dos óxidos mistos originados delas. De acordo com os resultados de DRX e das propriedades texturais, a adição de altas quantidades de céria leva a formação de xerogéis com partículas menores e bastante homogêneas, resultantes da formação de uma solução sólida de céria e alumina da síntese sol-gel pela inserção de CeO₂ na estrutura da alumina. Conseqüentemente, os óxidos mistos *x*CeAl obtidos pelo tratamento térmico desses xerogéis apresentam particularidades como estabilidade térmica das propriedades texturais e estruturais até 1223 K decorrente de uma interação do tipo Ce-O-Al, especialmente favorecida para teores relativamente altos de CeO₂ (12% m/m).

O espectro de XANES da borda Ce L_{III} da amostra 12CeAl tratada em atmosfera redutora (He:H₂) em alta temperatura (1073 K) (Fig. 5.14(b)) revela uma linha branca em 5725 eV, claramente indicando a presença de Ce(III). Em adição, os espectros de XPS do nível eletrônico fundamental Ce 3d confirmam que o cério está predominantemente no estado de Ce(III) para esta amostra. Além disso, os difratogramas de DRX indicam uma estrutura de boemita para o xerogel precursor do óxido misto 12CeAl (Fig. 5.1), o qual não se transforma em γ -Al₂O₃ após o tratamento térmico em He:H₂ a 1073 K (Fig. 5.8). Uma vez que a amostra 6CeAl tratada em atmosfera redutora apresenta maior perturbação ao redor dos sítios do íon Al(III) e ausência da distorção dos sítios AlO₄ (que estariam relacionados à expulsão do Ce da rede estrutural pelo tratamento oxidante) nos espectros de RMN de ²⁷Al (Fig. 5.12 (B-e)), 12CeAl tratado em atmosfera redutora (He:H₂) em alta temperatura pode ser correlacionado com tais propriedades. Estes resultados conjuntamente sugerem que os íons Ce(III) ocupam aleatoriamente os sítios de vacâncias nas posições tetraédricas e octaédricas da Al₂O₃.

Por outro lado, o espectro de XANES da borda Ce L_{III} do óxido misto 12CeAl calcinado a 823 K em ar (Fig. 5.14(e)) mostra a borda de absorção em 5736 eV com uma

linha branca e um perfil característico de Ce(IV), o qual é dominante. Com o aumento de temperatura de 823 para 1223 K, o espectro de RMN de ^{27}Al da amostra 12CeAl (Fig. 5.12 (A-e)) mostra uma mudança na população dos sítios e o espectro de XANES da borda Ce L_{III} (Fig. 5.14 (f)) torna-se bastante semelhante àquele de CeO_2 *bulk*. Em adição, os resultados de DRX e RTP- H_2 revelam a cristalização de CeO_2 com estrutura fluorita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observa-se que a razão entre as intensidades relativas dos picos Ce 3d e Al 2p I(Ce 3d / Al 2p) (Tab. 5.5) aumenta significativamente com o aumento do teor de CeO_2 , o que fortemente sugere uma espécie de interação Ce-O-Al na superfície. Entretanto, para 12CeAl calcinado em ar, esta razão praticamente não se altera com o aumento de temperatura, inferindo sobre a formação de um aluminato de cério superficial que estabiliza este óxido misto, como um tipo de “casca”.

Um maior valor para a razão I(Ce 3d / Al 2p) é observado quando 12CeAl é tratada sob atmosfera redutora, indicando que o estado Ce(III) é mantido e que a cristalização de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está sendo suprimida, evidenciando ainda mais a formação de um aluminato de cério superficial. A supressão da cristalização de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser explicada considerando que o tratamento térmico causa a perda formal de água da superfície da alumina pela dessorção de água quimicamente ligada ou pela condensação de grupos hidroxila vicinais [39]. Isto leva à formação de defeitos do tipo vacâncias que promovem uma exposição incomum dos íons alumínio à subcamada [40], onde a acomodação dos íons Ce(III) também é esperada devido à proximidade dessas fases no *bulk* uniforme [41].

Os espectros de XANES da borda Ce L_{III} das amostras com menores teores de CeO_2 ($\leq 6\%$ m/m) (Fig. 5.14 (c,d)), mostram uma significativa contribuição da linha em 5725 eV característica de Ce(III). Esses dados sugerem que CeO_2 altamente disperso em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formado até 6 % m/m de CeO_2 e os íons Ce (III) são estabilizados pela interação com a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

DAMYANOVA e colaboradores [25] estudaram as propriedades dos suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação úmida, cujos resultados de XPS mostraram uma forte interação entre céria e alumina com formação de CeAlO_3 apenas para amostras com baixos teores de CeO_2 ($\leq 3\%$ m/m) e forte aglomeração de céria para teores a partir de 6 % m/m. Logo, verifica-se que os óxidos mistos $x\text{CeAl}$ preparados pelo método sol-gel apresentam características diferenciadas daqueles preparados por impregnação de uma alumina comercial, especialmente quanto à homogeneidade do material, possibilidade de

adição de teores mais altos de CeO_2 sem aglomeração e/ou segregação de fases e estabilidade das propriedades texturais e estruturais a temperaturas relativamente altas.

5.4 Conclusões Parciais

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a síntese sol-gel utilizada proporcionou a formação de um precursor dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com estrutura tipo boemita contendo diferentes teores de cério em sua estrutura. Os resultados da caracterização dos óxidos mistos $x\text{CeAl}$ através das técnicas fisissorção de N_2 , TG, DRX, RMN ^{27}Al , XANES e XPS revelaram que a estrutura cristalina dos óxidos de cério e alumínio depende fortemente da composição, temperatura e atmosfera de tratamento térmico, conforme descrito abaixo:

- O tratamento térmico da boemita precursora livre de céria em atmosfera redutora, resulta em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A cristalinidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decresce com o aumento do teor de céria na estrutura da boemita, sugerindo que o rearranjo desta última em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é dificultado pela presença do Ce^{3+} . A cristalinidade é igualmente desfavorecida com o aumento da temperatura em atmosfera redutora, apresentando maior estabilidade das propriedades texturais com o aumento do teor de cério;
- O tratamento térmico em atmosfera oxidante da boemita com baixo teor de Ce ($\leq 3\%$) conduz à formação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, possivelmente, a um aluminato de cério superficial. Para as boemitas precursoras com altos teores de CeO_2 ($\geq 12\%$ m/m), o tratamento térmico em ar resulta na oxidação de Ce, segregação e cristalização das fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 com estrutura tipo fluorita. A quantidade de CeO_2 segregado aumenta com a temperatura de calcinação e tem-se um decréscimo da área específica ainda que em pequenas concentrações de céria. Este efeito pode ser explicado pela oclusão dos poros da alumina pelo óxido de cério e também pela incorporação de íons Ce(III) na rede estrutural da alumina;
- Os dados de TG, fisissorção de N_2 e de DRX indicam que características estruturais e texturais da boemita precursora obtida na síntese sol-gel conferiram aos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos propriedades específicas como estrutura mesoporosa e alta resistência a transições de fase da alumina quando calcinados em ar sintético até 1223 K;

- O espectro de XANES da borda Ce L_{III} da amostra 12CeAl tratada em atmosfera oxidante exibe linhas que caracterizam a presença de Ce(IV). A progressiva cristalização da fase γ -Al₂O₃ e CeO₂ com estrutura fluorita são reveladas com o aumento de temperatura de 823 a 1223 K sob ar sintético através dos resultados de DRX e RTP-H₂. Céria dispersa com cristalitos de até 9,7 nm sobre a superfície da γ -Al₂O₃ e/ou monocamadas de CeO_x são formadas. Por outro lado, as amostras dos óxidos mistos xCeAl tratadas sob atmosfera redutora exibem estruturas quase amorfas e íons Ce(III) ocupando aleatoriamente sítios de vacância em posições tetraédricas e octaédricas da γ -Al₂O₃, de acordo com os resultados de RMN ²⁷Al;
- Não se pode falar que os óxidos mistos xCeAl preparados via método sol-gel definitivamente apresentam estabilidade térmica textural e estrutural. Até 1223 K, entretanto, a estabilidade térmica desses óxidos mistos xCeAl é atribuída, principalmente, a mudanças na simetria do Al e formação de uma espécie de aluminato de cério superficial. Os dados de RMN ²⁷Al mostram que a incorporação de Ce na rede da alumina favorece a formação de átomos de Al com estrutura tetraédrica, enquanto os resultados de XPS claramente indicam uma alta concentração de espécies Ce(III) na superfície do óxido misto 12CeAl, possivelmente em razão da estabilização devido à interação Ce-O-Al.

Finalmente, pode-se concluir deste capítulo que a utilização do método sol-gel no processo de preparação dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ é uma alternativa promissora para a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas como elevada área específica e resistência à sinterização térmica até 1223 K.

5.5 Referências

1. FERREIRA, A. P. Efeito do teor de CeO₂ e do tratamento oxidativo e redutivo nas propriedades dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ obtidos pelo método sol-gel. (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar. São Carlos, **2005**.

2. RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 106-116, **2004**.
3. RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide *Journal of Catalysis*, v. 236, p. 335-345, **2005**.
4. ARAÚJO, J. C. S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G.; BUENO, J. M. C. The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. B: Environment*, v. 84, p. 552-562, **2008**.
5. http://www.crystal.unito.it/prtfreq/boehm_14.png. (11/08/2009).
6. http://www.fmf.uni-freiburg.de/projekte/pg_makromol/mue1.jpg. (11/08/2009).
7. BAKER, B. R.; PEARSON, R. M. Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure. *Journal of Catalysis*, v. 33, p. 265-278, **1974**.
8. PAPEE, D.; TERTAIN, R.; BIAIS, R. *Bulletin of Society Chim*, p. 1301-1310, **1958**.
9. VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/ CeO₂-Al₂O₃ and Pt/ La₂O₃ -Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, v. 167, p. 91-99, **2001**.
10. SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. v. 57, p. 603-619, **1985**.

11. YING, J. Y.; TSCHÖPE, A.; SCHAADT, D.; BIRNINGER, R. Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation. *Nanostructured Materials*, v. 9, p. 423-432, **1997**.
12. <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/farma/vk/westermarck/fig1.gif>. (11/08/2009)
13. DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E.; SHIMADA, H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 319-329, **2003**.
14. WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.299-303. **1999**.
15. LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; GAO, P.; WANG, X.; ZHANG T. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111(1-3), p. 323-333, **2008**.
16. RINALDI, R.; FUJIWARA, F. Y.; SCHUCHARDT, U. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. *Applied Catalysis A: General*, v. 315, p. 44-51, **2006**.
17. ISOBE, T.; WATANABE, T.; D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE, J. B.; LEGRAND, A. P.; MASSIOT, D. Solid state ^1H and ^{27}Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides. *Journal of Colloidal Interface Science*, v. 261(22), p. 320-324, **2003**.
18. MAY, M.; ASOMOZA, M.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 2616-2620, **1997**.
19. ARAI, H.; MACHIDA, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 161-176, **1996**.

20. TSUKADA, T.; SEGAWA, H.; YASUMORI, A.; OKADA, K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal Mater Chemistry*, v. 9, p. 549-554, 1999.
21. OKADA, K.; NAGASHIMA, T.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; TSUKADA, T. Relations between Formation Conditions, Properties and Crystallite Sizes of Boehmite. *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 253, p. 308-314, **2002**.
22. TERRIBILE D.; TROVARELLI, A.; LLORCA J.; LEITENBURG, C. D. e DOLCETTI G. The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 299-308, **1998**.
23. AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; JULBE, A; DALMAZIO, L.; GUIZARD, C. Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: preparation of coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 15-25, **2002**.
24. LEE, J.D. Química Inorgânica não tão Concisa. 5^a ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher LTDA, p. 441-445, **1999**.
25. DAMYANOVA, S.; PEREZ; C. A., SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, **2002**.
26. SCHAPER, H.; DOESBURG, E.B.M.; DE KORTE, P.H.M.; VAN REIJEN, L.L. Thermal stabilization of high surface area alumina. *Solid States Ionics*, v. 16, p. 261-266, **1985**.
27. BUELNA, G.; LIN Y. S. Sol-gel-derived mesoporous γ -alumina granules. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 30, p. 359-369, **1999**.

28. MANDELLI, D.; VAN VLIET, M. C. A.; SHELDON, R. A.; SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, v. 219, p. 209-213, **2001**.
29. YAO, H. C.; YAO, Y. F. Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *Journal of Catalysis* v. 86, p. 254- 265, **1984**.
30. ROSYNEK, M. P. Catalytic properties of rare earth oxides. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, v. 16, p. 111-154, **1977**.
31. SHYU, J.Z; WEBER, W. H.; GANDHI, H. S. Surface characterization of alumina-supported ceria. *Journal Physics Chemistry*, v. 92, p. 4964-4970, **1988**.
32. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
33. EL FALLAH, J.; BOUJANA, S.; DEXPERT, H.; KIENNEMANN, A.; MAJERUS, J.; TOURET, O.; VILLAIN, F.; LE NORMAND, F. Redox processes on pure ceria and Rh/CeO₂ catalyst monitored by X-ray absorption. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 98, p. 5522-5533, **1994**.
34. KOTANI, A.; JO, T.; PARLEBAS, J. C. Many-body effects in core level. Spectroscopy of rare earth compounds. *Advances in Physics*, v. 37, p. 37-85, **1988**.
35. DEXPERT, H.; KARNATAK, R. C.; ESTEVA, J. M.; CONNERADE, J. P.; GASGNIER, M.; CARO, P. E.; ALBERT, L. L₃ edge X-ray absorption spectrum of CeO₂: crystal structure. *Physical Review B*, v. 36, p. 1750-1753, **1987**.
36. BERNAL, S.; BLANCO, G.; GATICA, J. M. LARESE, C.; VIDAL, H. Effect of mild re-oxidation treatments with CO₂ on the chemisorption capability of a Pt/CeO₂ catalyst reduced at 500 °C. *Journal of Catalysis*, v. 200, p. 411-415, **2001**.

37. BERNAL, S.; BLANCO, G.; CALVINO, J. J.; LÓPEZ-CARTES, C.; PÉREZ-OMIL, J. A.; GATICA, J. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C. Electron microscopy (HREM, EELS) study of the reoxidation conditions for recovery of NM/CeO₂ (NM: Rh, Pt) catalysts from decoration or alloying phenomena. *Catalysis Letters*, v. 76; p. 131-136, **2001**.
38. FUJIMORI, A. 4f- and core-level photoemission satellites in cerium compound. *Physical Review B*, v. **27**, p. 3992-, **1983**.
39. MISRA, C.; Industrial Alumina Chemicals. *American Chemical Society Monograph*: Washington, v. 184, 165pp, **1986**.
40. KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloidal and Interface Science*, v. 110, p. 19-48, **2004**.
41. PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; BERGERET, G.; FRETY, R.; TOURNAYAN, L. Reduction of ceria with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*. v. 90, p. 773-781, **1994**.

6 Síntese e caracterização dos catalisadores de Pt suportados nos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel: evidências do efeito do suporte no mecanismo da oxidação parcial do metano

As particularidades do suporte céria-alumina preparado pelo método sol-gel constatadas no capítulo 5 o tornam um promissor suporte para catalisadores de Pt suportada aplicados às reações de reforma do metano, especialmente para evidenciar as propriedades conferidas pelo CeO_2 à alumina e aos catalisadores de Pt e para elucidar o efeito da interação metal-suporte. Neste capítulo será apresentada a caracterização textural, estrutural e eletrônica dos catalisadores de Pt suportada em óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel e contendo 12% m/m de CeO_2 . Dentre as caracterizações realizadas, destacam-se os experimentos *in situ* utilizando a espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X (XAFS) sob condições oxi-redutivas e de oxidação parcial do metano (OPM), as quais fundamentarão a discussão final sobre as propriedades destes catalisadores e as evidências da interação metal-suporte no mecanismo da OPM.

6.1 Propriedades Texturais, Estruturais e Eletrônicas dos Catalisadores de Pt Suportada em Óxidos Mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Preparados pelo Método Sol-Gel

Os catalisadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/12CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pela impregnação do precursor de Pt na Al_2O_3 e no óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (contendo 12 % m/m de CeO_2) obtidos pelo método sol-gel, ambos os suportes previamente calcinados sob fluxo de ar sintético a 1223 K (item 3.2.3), são identificados como *catalisadores sol-gel da série I* neste trabalho para diferenciá-los de outras séries de catalisadores apresentadas. Os catalisadores contêm 1,0 % m/m de Pt e são simbolizados por I-Pt/A e I-Pt/CA, respectivamente, neste capítulo.

Os catalisadores sol-gel I-Pt/A e I-Pt/CA foram submetidos a diferentes condições de tratamento térmico, as quais estão sumarizadas na Tabela 6.1. O conteúdo de platina e céria das amostras determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX) nos catalisadores sol-gel de Pt suportados foram de $1,06 \pm 0,05$ % m/m de Pt para ambos os catalisadores e $12,00 \pm 1,00$ % m/m de CeO_2 para o catalisador contendo céria. Esses resultados estão apresentados na Tabela 6.2 e mostram um bom acordo com os valores nominais.

Tabela 6.1 Condições dos tratamentos térmicos dos catalisadores sol-gel da série I

	Amostra de partida	Atmosfera	Temperatura (K)	Duração (h)
I-Pt/A-O ₂ -B	I-Pt/A Precursor*	Ar sintético	Baixa - 773	4
I-Pt/A-O ₂ -A	I-Pt/A-O ₂ -B	Ar sintético	Alta - 1073	24
I-Pt/A-H ₂ -B	I-Pt/A-O ₂ -B	He:H ₂	Baixa - 773	2
I-Pt/A-H ₂ -A	I-Pt/A-O ₂ -B	He:H ₂	Alta - 1073	24
I-Pt/CA-O ₂ -B	I-Pt/CA Precursor*	Ar sintético	Baixa - 773	4
I-Pt/CA-O ₂ -A	I-Pt/CA-O ₂ -B	Ar sintético	Alta - 1073	24
I-Pt/CA-H ₂ -B	I-Pt/CA-O ₂ -B	He:H ₂	Baixa - 773	2
I-Pt/CA-H ₂ -A	I-Pt/CA-O ₂ -B	He:H ₂	Alta - 1073	24

*Catalisador após impregnação dos suportes sol-gel calcinados, Al₂O₃ ou CeO₂- Al₂O₃, sem tratamento térmico.

6.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de DRX dos catalisadores I-Pt/A e I-Pt/CA frescos, reduzidos e envelhecidos em ar estão apresentados na Figura 6.1. Os difratogramas dos catalisadores frescos, I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.1(A-a e B-a)) revelam grande semelhança aos difratogramas dos respectivos suportes (Fig. 5.7(B-b,f)) e cristalitos de Pt metálica ($2\theta = 39,9$ e $47,0^\circ$) de tamanhos detectáveis não foram encontrados para as amostras frescas. Os perfis de DRX dos catalisadores reduzidos, I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B (Fig. 6.1(b, e)) não mostraram claramente as linhas de difração da Pt metálica para ambos os catalisadores. Adicionalmente as linhas de difração da estrutura fluorita do CeO₂ a $2\theta = 28,5, 33,3, 47,5$ e $56,4^\circ$ (Fig. 6.1(g))

Tabela 6.2 Análise química, propriedades texturais e tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO₂ (D_{DRX}) dos catalisadores sol-gel da série I

Amostras	% Pt (EAA e FRX)	% CeO ₂ (FRX)	D _{DRX} Pt (nm)	D _{DRX} CeO ₂ (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
I-Pt/A-O ₂ -B	1,05 ± 0,05	-	n.d. (19,4)	-	262	0,32	6.7
I-Pt/CA-O ₂ - B	1,06 ± 0,05	12,2 ± 1,00	n.d. (16,8)	10,8 (11,2)	84,7	0,16	5.8

n.d. cristalitos não detectados

Os valores entre parênteses se referem aos catalisadores submetidos ao envelhecimento em ar a 1073 K por 24 h.

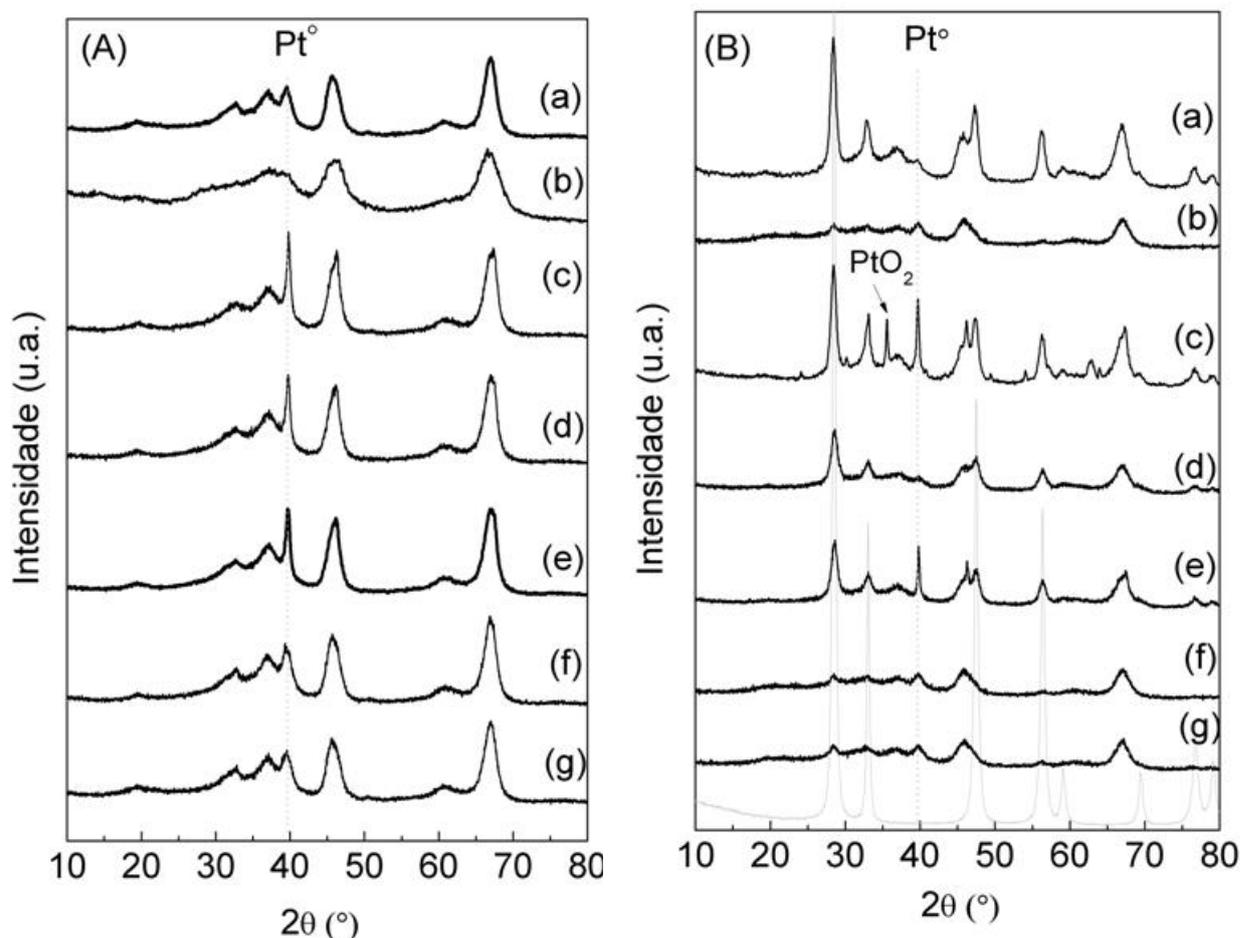


Figura 6.1 Difratogramas de raios X dos catalisadores (A) I-Pt/A e (B) I-Pt/CA: (a) fresco, I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B; (b) reduzido, I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B; (c) envelhecido em ar, I-Pt/A-O₂-A e I-Pt/CA-O₂-A; (d) após o ciclo redox 1; (e) após o ciclo redox 2 e (f) suportes alumina calcinada e CeO₂, respectivamente. A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$).

não foram verificadas para I-Pt/CA-H₂-B e os perfis de ambos os catalisadores parecem mais suavizados em comparação com os respectivos suportes. Perfis de difração muito similares a estes últimos foram obtidos para os catalisadores tratados em atmosfera redutora em alta temperatura, I-Pt/A-H₂-A e I-Pt/CA-H₂-A (dados não apresentados). Esses resultados sugerem que Pt está bem dispersa e não há aglomeração de partículas de Pt após a redução, mesmo em alta temperatura (1073 K).

Por outro lado, os catalisadores envelhecidos em ar a 1073 K, I-Pt/A-O₂-A e I-Pt/CA-O₂-A (Fig. 6.1(A-c e B-c)), claramente mostram as linhas de difração da Pt metálica. Os tamanhos aparentes dos cristalitos de Pt, obtidos da equação de Scherrer e apresentados na

Tabela 6.2, foram 19,4 e 16,8 nm para I-Pt/A-O₂-A e I-Pt/CA-O₂-A, respectivamente. Os resultados mostram um aumento dos tamanhos de partícula de Pt quando as amostras são tratadas em ar em alta temperatura. Embora este tratamento tenha sido constatado no capítulo 4 como uma condição de sinterização dos catalisadores extremamente drástica, o aumento do tamanho das partículas de Pt são bem inferiores àqueles encontrados para os respectivos catalisadores convencionais submetidos às mesmas condições (30 nm para ambos, Tab. 4.2 e [1]). Entretanto o surgimento de um pico proeminente a $2\theta = 35,6^\circ$, o qual está relacionado à formação da espécie α -PtO₂ [2] foi surpreendentemente observado para o catalisador contendo Ce submetido ao envelhecimento em ar. LIESKE e colaboradores [3] propuseram que Pt dispersa na superfície do catalisador Pt/Al₂O₃ é convertida em α -[PtO₂] pelo tratamento em oxigênio, cuja temperatura em que cada espécie PtO_x é formada depende da duração da oxidação e da dispersão da Pt que, por sua vez, está fortemente relacionada ao tipo de superfície do suporte. Com base nisto, supõe-se que partículas grandes (> 12 nm) de α -[PtO₂] tenham se formado em I-Pt/CA-O₂-A pela reação de cristalitos de Pt com oxigênios do suporte durante o longo tempo (24 h) de oxidação a 1073 K. Paralelamente, parte desta Pt oxidada pode ter se transformado em Pt cristalina sob tais condições [3] e/ou sofrer redução térmica, esperada dentro da região de 820-920 K, acarretando a difusão superficial e transporte da fase vapor de PtO_x e levando à sinterização de Pt metálica observada pelo pico a $2\theta = 39,9^\circ$. Na presença de Ce, pode-se supor que a interação Pt-O-Ce seja forte o suficiente para ancorar o PtO₂ e evitar sua sublimação.

As linhas de difração da estrutura fluorita do CeO₂ a $2\theta = 28,5, 33,3, 47,5$ e $56,4^\circ$ (Fig. 6.1(g)) foram claramente observadas para os catalisadores frescos e envelhecidos, I-Pt/CA-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-A, respectivamente, e os tamanhos aparentes de cristalitos de CeO₂ encontrados foram 10,8 e 11,2 nm, respectivamente (Tab. 6.2). Isto indica a cristalização do CeO₂ quando as amostras são tratadas em ar e um discreto crescimento da partícula de cérria com o aumento de temperatura. Interessantemente este crescimento da partícula de cérria para os catalisadores de Pt frescos e usados, obtidos pelo método sol-gel, também foram bastante inferiores àqueles encontrados para os respectivos catalisadores convencionais submetidos às mesmas condições (15,9 e 28,2 nm, respectivamente, Tab. 4.2 e [1]). Todos estes resultados fortemente sugerem uma maior estabilidade dos catalisadores de Pt obtidos pelo método sol-gel em atmosfera oxidante e alta temperatura.

6.1.2 Propriedades Texturais

A área específica (S_{BET}), o volume total de poros (V_p) e o diâmetro médio dos poros (D_p) dos catalisadores frescos I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B estão sumarizados na Tabela 6.2. Os catalisadores frescos apresentam propriedades texturais com tendências semelhantes àquelas verificadas para os suportes preparados pelo método sol-gel, Al₂O₃ e 12CeO₂-Al₂O₃, apresentadas no capítulo 5 (Tab. 5.3): queda brusca das propriedades texturais S_{BET} , V_p e D_p pela adição de céria à alumina e supressão da cristalização do suporte e desaceleração da perda das propriedades texturais com o aumento de temperatura sob atmosfera oxidante devido a adição de céria.

A adição de Pt por impregnação úmida dos suportes previamente calcinados e a calcinação em ar desses precursores dos catalisadores causam uma significativa redução da S_{BET} , V_p e D_p para o catalisador fresco I-Pt/A-O₂-B em relação ao seu suporte alumina (S_{BET} de 325 para 262 m²/g, V_p de 0,46 para 0,32 cc/g e D_p de 9,6 para 6,7 nm), enquanto um decréscimo realmente sutil dessas propriedades texturais são observados para o catalisador fresco I-Pt/CA-O₂-B (S_{BET} de 87,0 para 84,7 m²/g, V_p de 0,17 para 0,16 cc/g e D_p de 5,8 nm inalterado). A alumina obtida pelo método sol-gel pode sofrer uma re-hidratação e algumas modificações estruturais devido à impregnação úmida [4], causando os distúrbios texturais observados durante a preparação do catalisador I-Pt/A-O₂-B. Além disso, a preparação dos catalisadores por si mesma pode levar ao bloqueio dos poros pela platina. Interessantemente o catalisador I-Pt/CA-O₂-B quase não apresenta diferenças na S_{BET} , V_p e D_p em relação ao seu suporte céria-alumina, enfatizando sua boa estabilidade textural. Outro aspecto bem interessante é que ambos os catalisadores I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B apresentam maiores S_{BET} e propriedades texturais mais estáveis que os respectivos catalisadores convencionais (76 e 72 m²/g, respectivamente) apresentados no capítulo 4 [1,5].

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K dos catalisadores I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B apresentadas na Figura 6.2 são do tipo IV e muito semelhantes àquelas dos respectivos suportes (Fig. 5.10 (A e B, respectivamente)), com volumes de N₂ adsorvidos pouco inferiores. Para ambos os catalisadores o *loop* da histerese é um intermediário entre H2-H1, ou seja, após a impregnação dos suportes e calcinação ainda verifica-se a presença de mesoporos (2-50 nm) com formato de garrafa tinteiro [6] (poros com um gargalo estreito e corpo largo) e de aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Isso indica que, além de mesoporos intrapartículas, mesoporos não estruturais

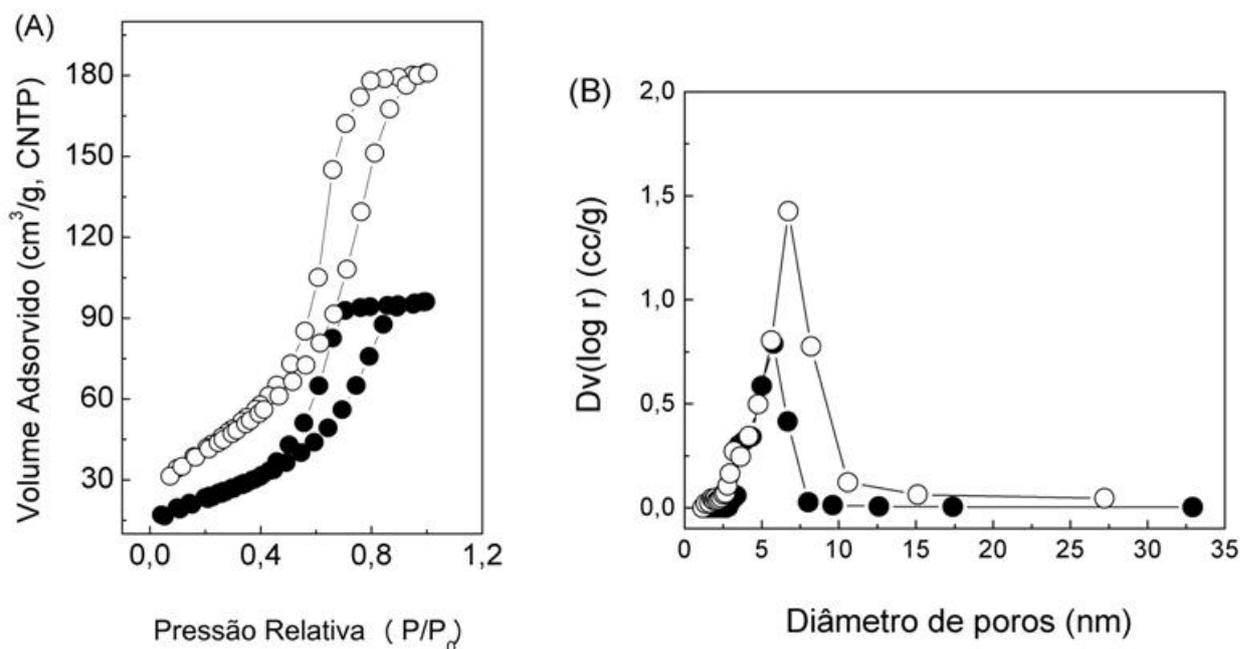


Figura 6.2 (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e (B) distribuição do tamanho de poros dos catalisadores frescos (\circ) I-Pt/A-O₂-B e (\bullet) I-Pt/CA-O₂-B.

(interpartículas) estão presentes, formados pelo empacotamento das partículas primárias [7], decorrente do processo de preparação dos catalisadores.

A distribuição de tamanho de poros (DTP) dos catalisadores I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B também é muito semelhante à dos respectivos suportes, as quais sofreram um alargamento como efeito da calcinação em ar a 1223 K (Fig. 5.10 (A e B, respectivamente)), todavia, apresentam menor quantidade de poros provavelmente devido ao bloqueio dos poros pela platina ou pela própria preparação do catalisador. A maior diferença é observada para I-Pt/A-O₂-B em relação à alumina, onde a DTP é deslocada para menores diâmetros e menores quantidades de poros que a γ -Al₂O₃, enquanto I-Pt/CA-O₂-B praticamente mantém as mesmas características do suporte 12CeO₂-Al₂O₃.

6.1.3 Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A Figura 6.3 apresenta os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores frescos I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B e de I-Pt/CA-O₂-B após os ciclos de oxi-redução 1 e 2 (item 3.3.8). Os respectivos consumos de hidrogênio e tamanhos aparentes de cristalitos de Pt e CeO₂ estão reportados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Tamanho de partícula de Pt e CeO₂ (D_{DRX}) e consumos total e relativo (pico de redução principal) dos catalisadores frescos e após os ciclos redox.

	D_{DRX} Pt (nm)	D_{DRX} CeO ₂ (nm)	H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cat}}$) $\times 10^{-2}$	H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{Pt}}$) $\times 10^4$
I-Pt/A-O ₂ -B	5,3	-	1,4	1,4
I-Pt/A-O ₂ -B (ciclo1)	13,0	-	0,4	0,4
I-Pt/A-O ₂ -B (ciclo2)	15,7	-	0,3	0,3
I-Pt/CA-O ₂ -B	n.d.	10,8	2,8	1,0
I-Pt/CA-O ₂ -B (ciclo1)	n.d.	9,2	1,9	1,1
I-Pt/CA-O ₂ -B (ciclo2)	5,1	9,9	1,9	1,9

n.d. cristalitos não detectados

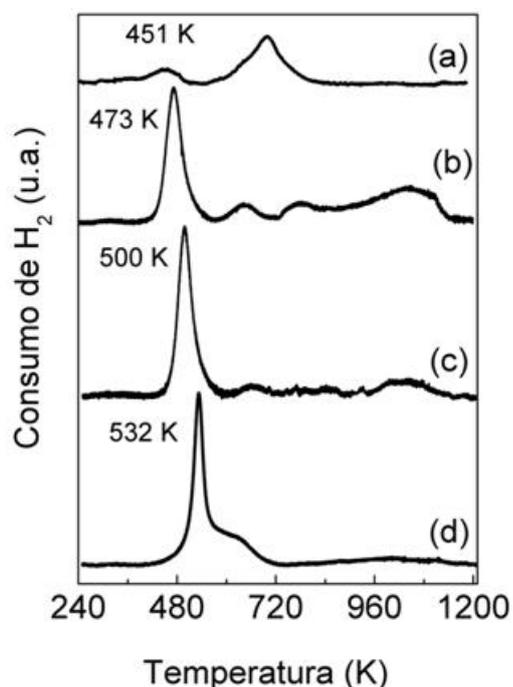


Figura 6.3 Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores frescos (a) I-Pt/A-O₂-B e (b) I-Pt/CA-O₂-B e de I-Pt/CA-O₂-B após o (c) ciclo redox 1 e (d) ciclo redox 2.

O catalisador fresco I-Pt/A-O₂-B (Fig. 6.3(a)) revela um pico de redução principal a 695 K e outro menor a 451 K, enquanto I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.3(b)) apresenta o pico principal a 473 K com grande intensidade e outro menor a 644 K. Uma vez que espécies do tipo [PtCl₂]⁻⁶ na superfície da Al₂O₃ são reduzidas a 390 K enquanto espécies oxiclорadas (PtO_xCl_y) são reduzidas a maiores temperaturas, dependendo do tratamento térmico da amostra [3,8], verifica-se a presença de espécies oxiclорadas (PtO_xCl_y) em ambos os

catalisadores sol-gel da série I, da mesma forma que foi verificado para os catalisadores convencionais (Fig. 4.2). Entretanto, pode-se notar que uma grande diferença entre os perfis de redução de I-Pt/A-O₂-B com o respectivo catalisador convencional (Fig 4.2 (A-a)): o pico de redução de maior intensidade ocorre na temperatura de 695 K, pouco superior àquela onde aparece um pequeno pico de redução para catalisador convencional correspondente (685 K), indicando que as espécies oxiclорadas de Pt estão em maior interação com a γ -Al₂O₃ sol-gel que com a alumina comercial. Isto é bastante razoável uma vez que a γ -Al₂O₃ obtida pelo método sol-gel é uma alumina de transição que apresenta uma superfície com alta variedade de hidroxilas, bem como com vários defeitos na superfície, mesmo após o tratamento térmico em altas temperaturas e sob vácuo [9].

Após os ciclos de oxi-redução, os perfis de redução de I-Pt/A-O₂-B (não apresentados) apresentam comportamento semelhante ao do respectivo catalisador convencional (Fig. 4.2(A-b,c)) com uma drástica redução da intensidade dos picos e do consumo de H₂ após os ciclos 1 e 2. No entanto, diferentemente do catalisador convencional, algum consumo de H₂ ainda é observado, mesmo após o ciclo 2, indicando que uma pequena parte da Pt não se aglomera e é capaz de reoxidar durante o tratamento oxi-redutivo. Os difratogramas dessas amostras apresentados na Figura 6.1 (A-d,e) apresentam linhas de difração intensas de Pt metálica Pt ($2\theta = 39.9^\circ$), com tamanhos de partícula ao redor de 13,0 e 15,7 nm após os ciclos 1 e 2, respectivamente (Tab. 6.3). Esses resultados confirmam o crescimento da Pt, o qual pode estar relacionado à difusão superficial e transporte da fase vapor de PtO_x durante o aquecimento em ar a alta temperatura, e reafirmam a possibilidade de espécies de Pt estarem em maior interação com a γ -Al₂O₃ sol-gel pois, além de ainda haver consumo de H₂, os cristalitos de Pt após os ciclos redox são menores que os calculados para o Pt/A-O₂-B convencional (21 nm após ambos os ciclos).

O perfil de redução do catalisador fresco I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.3(b)) apresenta um grande pico em torno de 473 K com consumo relativo de H₂ de $1,0 \times 10^4 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Pt}}$ (Tab. 6.3) para reduzir a quantidade de espécies de platina do tipo [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s e [PtO_xCl_y]_s presentes. Apesar do consumo relativo de Pt ser inferior ao esperado estequiometricamente ($5,2 \times 10^4 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Pt}}$), a redução de céria superficial também pode ser possível a baixa temperatura, contribuindo para o pico de redução principal de I-Pt/CA-O₂-B [8]. A redução das espécies oxiclорadas em forte interação com o suporte ocorre em temperatura inferior (644 K) àquela do catalisador fresco I- Pt/A-O₂-B (695 K). A redução das espécies metálicas sobre suportes céria-alumina em temperaturas mais baixas já poderia ser

esperada em razão da alta capacidade redox da céria ou diferentes cinéticas de redução dependentes do tamanho das partículas metálicas (bem pequenas, neste caso) e interação com a céria [10]. Em contrapartida, a presença de metais nobres sobre a superfície da céria facilita a redução da mesma, como se verifica pela temperatura de redução de céria *bulk* um pouco inferior à do suporte (1057 K), afetada pelo hidrogênio *spillover* das partículas metálicas de Pt transferidas ao CeO₂ [8]. Apesar disso, o perfil de redução das espécies oxidadas de cério assemelha-se muito ao do respectivo suporte 12CeO₂-Al₂O₃ calcinado a 1223 K (Fig. 5.12 (B-e)), o que é condizente com o tamanho aparente do cristalito de CeO₂ que sofreu leve aumento com a preparação do catalisador (de 8,2 nm (Tab. 5.3) para 10,8 nm – (Tab. 6.3)).

Após os ciclos de oxi-redução, I-Pt/CA-O₂-B apresenta o intenso pico a 473 K deslocado a maiores temperaturas, 500 e 532 K após os ciclos 1 e 2, respectivamente (Fig. 6.3(c,d)) e picos de redução de céria em alta temperatura gradativamente menos intensos. Esses resultados sugerem fortemente que platina deve formar uma espécie de aluminato superficial bastante estável com o suporte contendo céria pelo tratamento em atmosfera redutora a alta temperatura (primeira etapa dos ciclos redox) [11]. Tal espécie deve consistir apenas de uma fina camada superficial e amorfa (pois não se verificam picos relacionados a aluminato nos difratogramas de raios X), que envolve o Ce na forma reduzida uma vez que os cristalitos de CeO₂ após os ciclos redox são menores que do catalisador fresco, conforme verificado nos difratogramas de DRX dessas amostras (Fig. 6.1 (B-a,d,e) e Tab. 6.3), o que explica a diminuição de intensidade dos picos na região de alta temperatura. A reoxidação desta espécie de aluminato superficial Pt-O-CeAl (etapa subsequente do ciclo redox) deve promover a formação de espécies oxidadas de Pt e Ce de mais difícil redução, possivelmente pelo recobrimento das partículas de Pt por céria (Pt(CeO_x)), deslocando o pico principal a maiores temperaturas e evitando a sinterização da Pt, pois cristalitos de Pt metálica de 5,1 nm só foram detectados após o ciclo redox 2 (Fig. 6.1 (B-e)). Este comportamento é exatamente o oposto daquele observado para o respectivo catalisador convencional Pt/CA-O₂-B, que mostra um aumento da intensidade relativa do pico de redução em alta temperatura após os ciclos redox 1 e 2 (Fig. 4.2 (B-b,c)), acompanhado pelo aumento de intensidade do pico $2\theta = 28,5^\circ$ referente ao CeO₂ nos difratogramas de DRX daquelas amostras (Fig. 4.3(c,d)), indicando a aglomeração de céria. A presença de cristalitos de Pt metálica da ordem de 19 nm foi observada a partir do ciclo redox 1 naquelas amostras.

O H₂ consumido ao redor de 950-1050 K na amostra I-Pt/CA-O₂-B foi atribuído à redução do precursor do aluminato superficial e cristalitos de céria *bulk* [12,13]. Após o ciclo redox 1 o consumo de H₂ na região de baixa temperatura é praticamente o

mesmo (redução das espécies oxidadas de Pt e céria superficial), enquanto diminui um pouco na região de alta temperatura (redução de CeO₂). Analisando o perfil de RTP-H₂ após o ciclo redox 2 (Fig. 6.2 (B-c)), verifica-se que o consumo de H₂ é o mesmo após o ciclo redox 1 e menor que aquele apresentado pelo catalisador fresco (Tab. 6.3), porém o pico de redução em alta temperatura desaparece e o pico a baixa temperatura (532 K) revela um ombro à direita bastante expressivo, indicando a presença de céria reduzida e redispersão de Ce *bulk* em nanocristais, além de pequena sinterização de Pt.

6.1.4 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução e Ciclos de Oxi-Redução à Temperatura Programada (XANES-H₂ e XANES-O₂)

A Figura 6.4 apresenta a evolução dos espectros de XANES da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura durante redução à temperatura programada das amostras I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B (XANES-H₂).

Os espectros exibem inicialmente uma intensa linha branca (LB), refletindo o alto grau de vacância nos orbitais *5d* dos átomos de Pt [14], o que é característico de Pt oxidada em ambos os catalisadores. Aparentemente o catalisador fresco I-Pt/CA-O₂-B apresenta maior quantidade de espécies óxidas de Pt após a calcinação sob ar sintético devido à sua LB inicial ser mais intensa que para I-Pt/A-O₂-B. A redução do I-Pt/A-O₂-B é mais gradual, onde a LB começa a diminuir lentamente a partir de 450 K, vindo a completar a redução do óxido de Pt em temperaturas mais altas que 680 K (Fig. 6.4(A)). Por outro lado, I-Pt/CA-O₂-B revela uma redução mais brusca da LB na região de temperatura de 450-490 K (Fig. 6.4(B)) e um segundo degrau de redução, bem menor, próximo a 700 K. As temperaturas de redução observadas nos espectros de XANES-H₂ estão em perfeito acordo com os resultados de RTP-H₂ *ex situ* (Fig. 6.3).

Observou-se, entretanto, que após 1h a 773 K, a LB do catalisador então reduzido, I-Pt/CA-H₂-B, sugere que a redução poderia não ser total como aquela do catalisador reduzido I-Pt/A-H₂-B. Decidiu-se, assim, realizar os experimentos de XANES-H₂ das bordas L_{III} da Pt e do Ce para o catalisador I-Pt/CA-O₂-B até 1223 K e posterior resfriamento, a fim de detectar alguma redução de Pt à temperatura mais alta (Fig. 6.5) e a redução da céria. Possivelmente uma pequena redução da LB no espectro de XANES-H₂ da

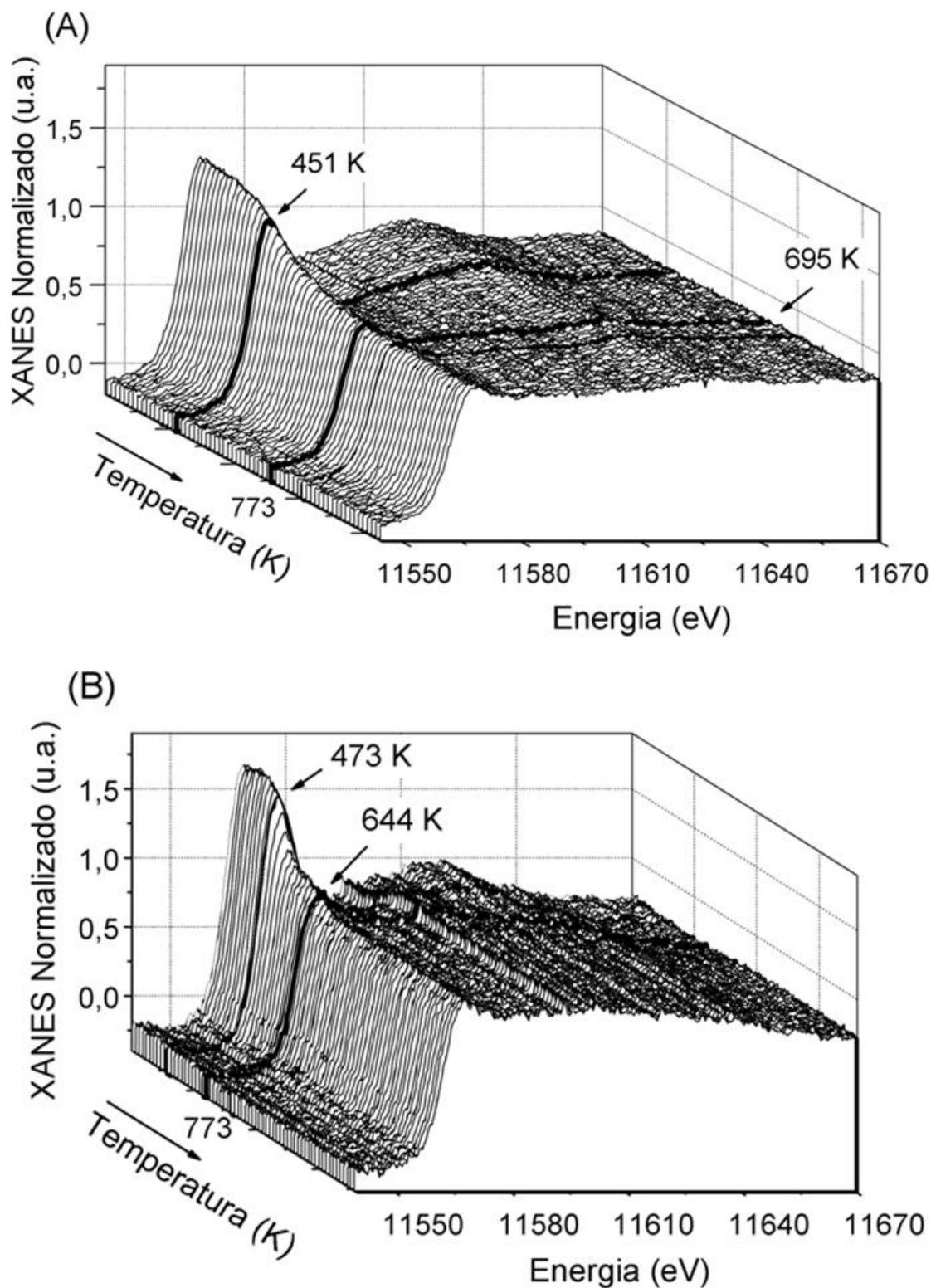


Figura 6.4 XANES-H₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para as amostras (A) I-Pt/A-O₂-B e (B) I-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP-H₂ a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (95:5).

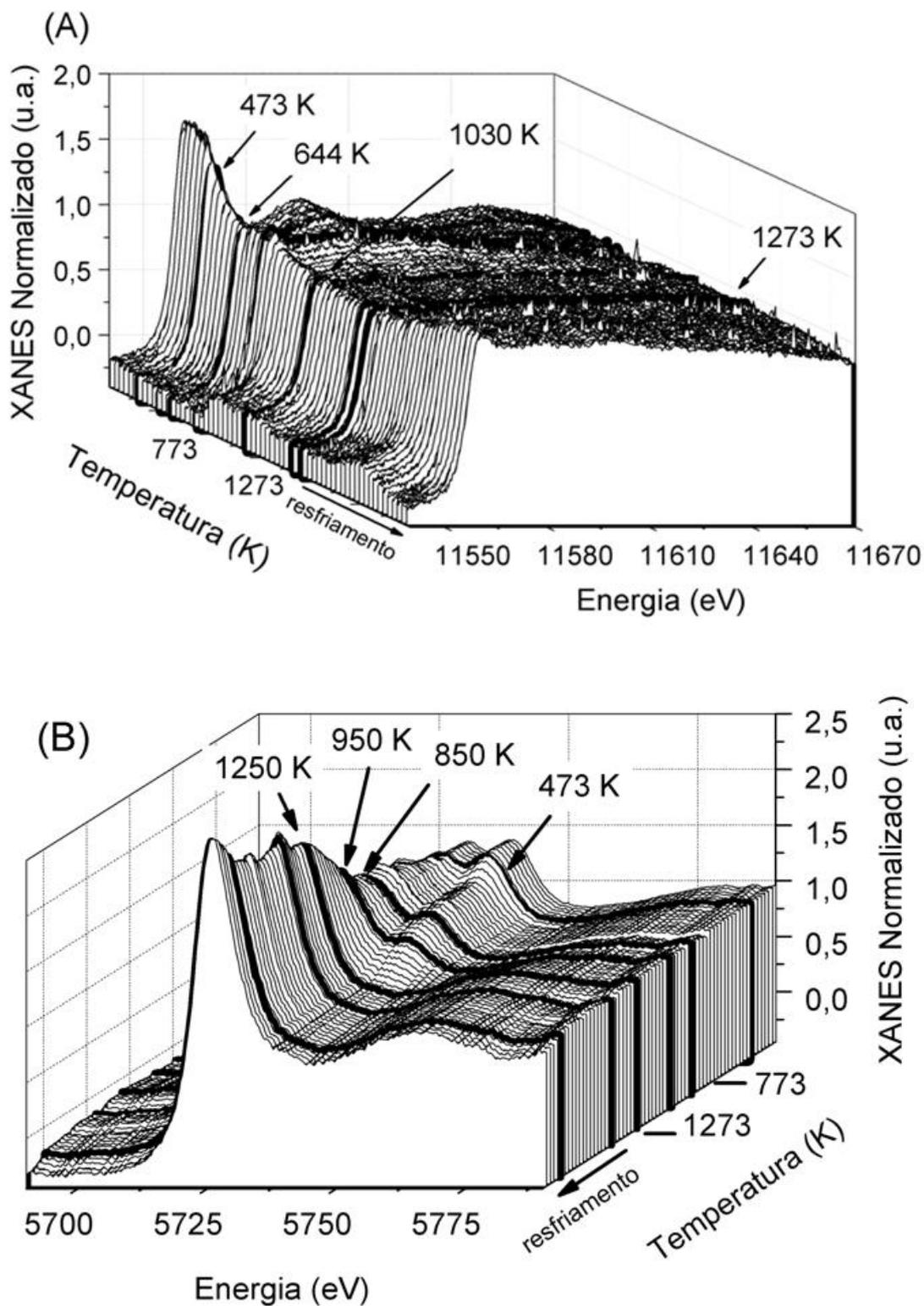


Figura 6.5 XANES-H₂ das bordas L_{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 1223 K sob fluxo de He:H₂ (95:5) e resfriamento.

borda L_{III} da Pt pode ter ocorrido a 1030 K (Fig. 6.5(A)) e revelado a presença de alguma espécie oxidada de Pt de difícil redução, a qual não pôde ser detectada pelos experimentos de RTP-H₂ *ex situ*. Esta espécie pode ser um aglomerado de PtO_x (partículas em torno de 10 nm) [15] proveniente da forte interação entre Pt e o suporte contendo Ce. XANES-H₂ da borda L_{III} do Ce, por sua vez, revelou uma pequena modificação da LB característica de Ce(IV) em torno de 500 a 650 K, condizente com a redução de céria superficial a baixa temperatura e criação de uma camada de íons Ce⁺³ na superfície da céria [16], como constatado dos experimentos de RTP-H₂ *ex situ*. Uma redução mais significativa se inicia em temperatura próxima de 850 K e uma grande mudança na LB acontece acima de 980 K, onde a mesma assume as características do estado de oxidação de Ce(III). Esta redução em temperaturas mais elevadas refere-se à redução do óxido de cério *bulk* que evolui de uma fase cúbica expandida CeO_{2-x}, derivada da céria inicial pela dilatação da estrutura inteira, à fase cúbica Ce₂O₃, numa redução intermediária, ou hexagonal, se mais profundamente reduzida [16]. Deste modo, o perfil de redução da céria pelo acompanhamento da LB dos espectros de XANES-H₂ *in situ* apresenta um bom acordo com os dados de RTP-H₂ *ex situ*.

Com o resfriamento sob atmosfera de He:H₂ (95:5), verifica-se que Ce permanece reduzido, enquanto a Pt tende a se reoxidar, o que poderia ser esperado considerando que, segundo os estudos de MILLS e colaboradores [17], Pt altamente dispersa em catalisadores do tipo Pt/Al₂O₃ é rapidamente oxidada pelo ar para formar PtO_x à temperatura ambiente. Esses resultados reforçam os dados sobre uma redução de Pt facilitada em catalisadores contendo Ce e poderia ser razoável supor que Ce favorece a estabilização frente a sinterização de espécies reduzidas de Pt, possivelmente interagindo com elas de forma a conferir-lhes algum caráter positivo até temperaturas mais altas.

Para um melhor entendimento do comportamento dos *catalisadores sol-gel da série I*, decidiu-se realizar os experimentos de XANES *in situ* da borda L_{III} da Pt para ambos os catalisadores I-Pt/A-O₂-B (não apresentados) e I-Pt/CA-O₂-B e da borda L_{III} do Ce para o catalisador I-Pt/CA-O₂-B durante os ciclos de redox 1 e 2, conforme descrito no item 3.3.8. As etapas de redução à temperatura programada (até 1223 K) inicial, após os ciclos redox 1 e 2 são identificadas por: XANES-H₂, XANES-H₂-1 e XANES-H₂-2, respectivamente. Igualmente, as etapas de oxidação à temperatura programada do ciclo redox 1 (após redução inicial), até 773 K, e do ciclo redox 2 (após XANES-H₂-1), até 1073 K, são identificadas por XANES-O₂-1 e XANES-O₂-2, respectivamente.

Os espectros de XANES-H₂ até 1223 K (etapa inicial dos ciclos redox) das bordas L_{III} da Pt e do Ce do catalisador I-Pt/CA-O₂-B estão apresentados na Fig 6.5. Verifica-

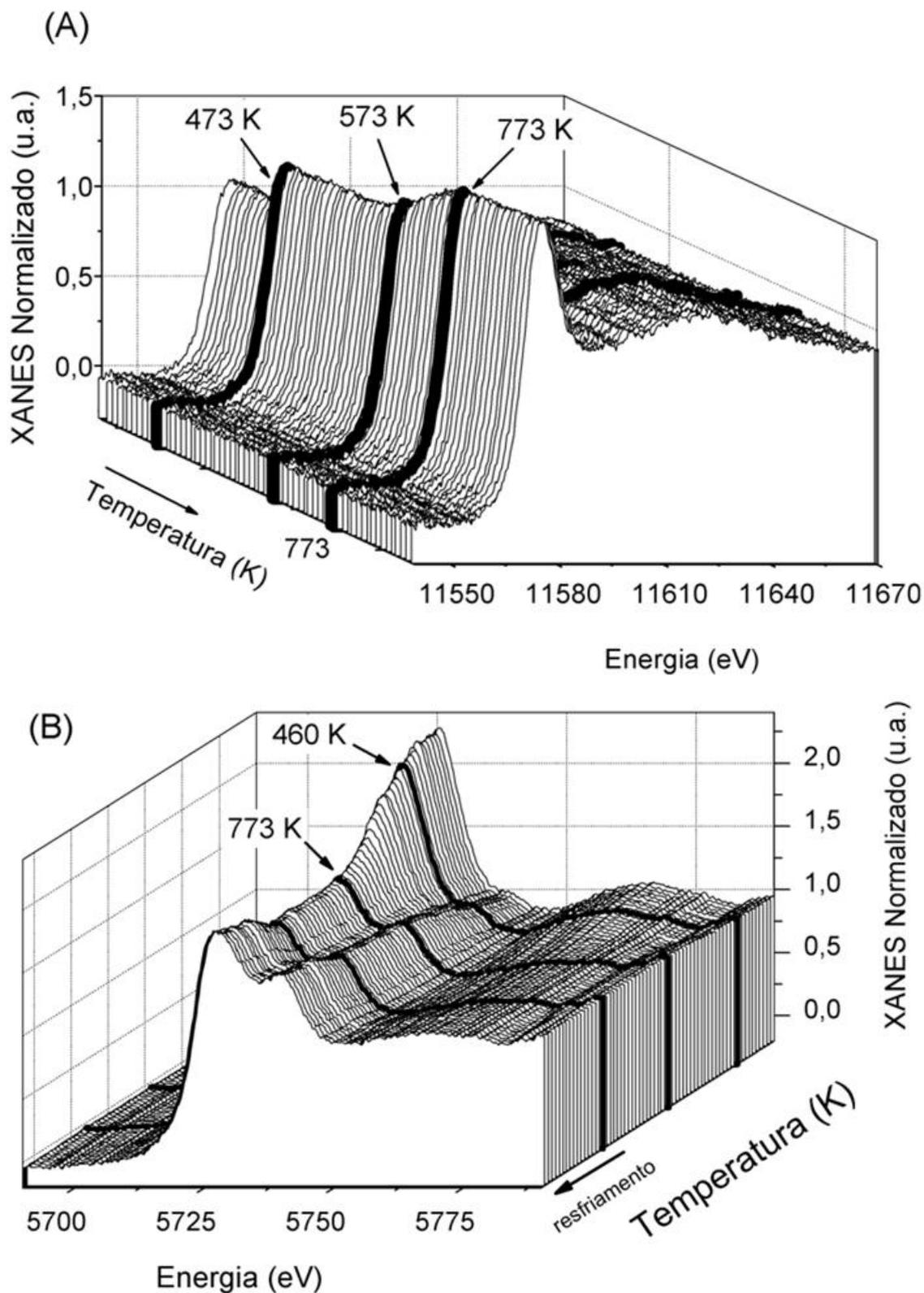


Figura 6.6 XANES-O₂-1 das bordas L_{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 773 K sob fluxo de O₂:He (1:5).

se que Pt e Ce se reduziram a 1223 K, entretanto Pt tende a se reoxidar levemente com o resfriamento e Ce a permanecer reduzido.

A Figura 6.6 apresenta os espectros de XANES-O₂-1 (primeira reoxidação até 773 K) das bordas L_{III} da Pt e do Ce do catalisador I-Pt/CA-O₂-B. Apesar da pequena reoxidação que Pt sofre com o resfriamento, uma maior reoxidação inicia-se a 598 K e parece concluída a 773 K (Fig. 6.6(A)). Verifica-se que a intensidade da LB é um pouco menor que aquela do catalisador fresco, apresentada pelo espectro inicial do XANES-H₂ (Fig. 6.5(A)), sugerindo que Pt não foi totalmente reoxidada pelo tratamento em atmosfera oxidante a 773 K. O perfil de XANES-O₂-1 do catalisador I-Pt/A-O₂-B (não apresentado) assemelha-se ao do I-Pt/CA-O₂-B aparentemente com menor intensidade de LB.

Em contrapartida, Ce, que se manteve reduzido após o resfriamento, começa a reoxidação em torno de 460 K, a qual também parece concluída a 773 K (Fig. 6.6(B)). Entretanto, pode-se notar claramente que a LB a 773 K é diferente daquela do catalisador fresco, apresentada pelo espectro inicial do XANES-H₂ (Fig. 6.5(B)). Conforme anteriormente mencionado (item 5.2.6), três maiores linhas podem ser identificadas dos espectros de XANES de CeO₂: a 5727, 5729 e 5736 eV, chamadas B₁, B₂ e C (Fig. 5.14(g)). As respectivas linhas estão relacionadas a diferentes estados finais provenientes da transferência de carga dos estados localizados O 2*p* e Ce 4*f* [18,20], onde a intensidade relativa da linha C é quase igual à da linha B₂ quando CeO₂ aproxima-se mais da estrutura fluorita (Fig. 5.14(g)) e, uma única linha a 5725 eV, nomeada como B₀, está relacionada ao estado de oxidação Ce(III) (Fig. 5.14(g)). Deste modo, os espectros de XANES-O₂-1 na borda L_{III} do Ce revelam que, após as primeiras etapas de redução e reoxidação, Ce apresenta diferenças em sua configuração eletrônica e menor caráter oxidado que aquele do catalisador fresco I-Pt/CA-O₂-B. Interessantemente, a LB modifica-se com o resfriamento sob atmosfera oxidante (Fig. 6.6(B)), aumentando a intensidade relativa das linhas B em relação à da linha C, indicando que Ce começa a reduzir-se novamente.

A Figura 6.7 apresenta os espectros de XANES-H₂-1 (ciclo redox 1) das bordas L_{III} da Pt e do Ce do catalisador I-Pt/CA-O₂-B. É possível verificar pela intensidade da LB inicial que, após o primeiro ciclo de oxi-redução, a amostra apresenta menos Pt oxidada que o catalisador fresco, como se constatou anteriormente dos espectros de XANES-O₂-1 deste catalisador. Analisando a baixa intensidade da LB inicial da Fig. 6.7(A), confirma-se, ainda, que o consumo de H₂ relativo ao primeiro pico de redução neste catalisador (Tab. 6.3) realmente não se refere apenas à redução de espécies oxidadas de Pt, pois o mesmo não se

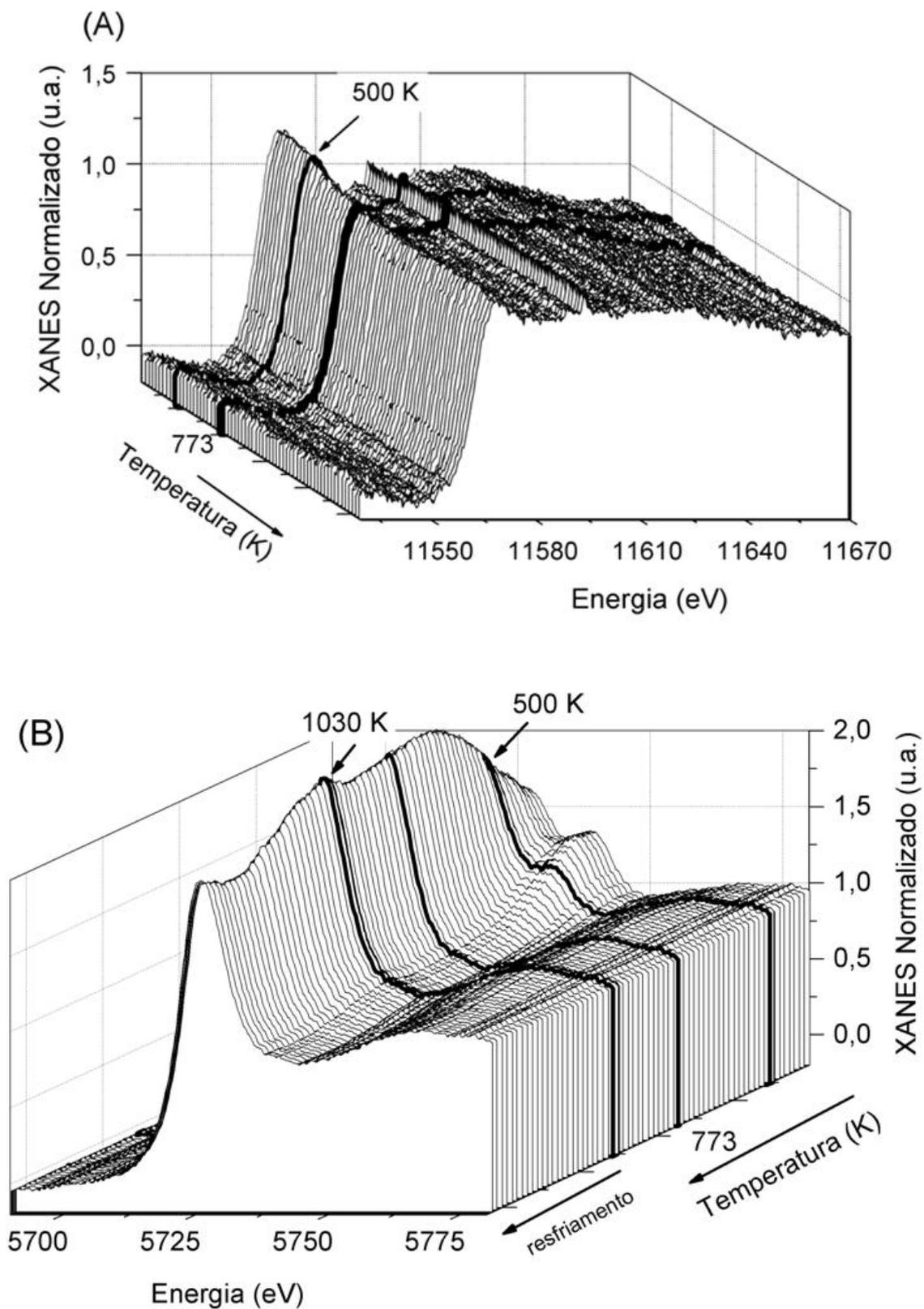


Figura 6.7 XANES-H₂-1 das bordas L_{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 1223 K sob fluxo de He:H₂ (95:5).

altera enquanto as espécies óxidas de Pt parecem bem menos abundantes após o ciclo redox 1. Uma maior dificuldade de redução das partículas de Pt é verificada pelo prolongamento do perfil de redução (Fig. 6.7(A)). Este mesmo comportamento é observado dos perfis de RTP-H₂ *ex situ* (Fig. 6.3(c)), onde o pico de redução principal é deslocado de 473 para 500 K. Entretanto, os picos de difração da Pt metálica não foram constatados nessa amostra, o que indica que as partículas metálicas permanecem pequenas e, portanto, não detectáveis por DRX (Fig. 6.1(B-d)). O perfil de XANES-H₂-1 do catalisador I-Pt/A-O₂-B (não apresentado) assemelha-se ao do I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.7(A)) aparentemente com menor intensidade de LB, o que poderia estar refletindo a forte sinterização da Pt, claramente observada do pico de difração da Pt metálica no difratograma de DRX dessa amostra (Fig. 6.1(A-d)).

Os espectros de XANES-H₂-1 da borda L_{III} do Ce, por outro lado, apresentam comportamento oposto, revelando uma maior facilidade de redução da céria, que se inicia à temperatura bem mais baixa (490 K) que aquela da primeira redução do catalisador fresco (840 K) (Fig. 6.5(B)). Como uma menor quantidade de Pt oxidada e capaz de ser reduzida está presente na amostra e o consumo de H₂ relativo ao primeiro pico de redução não se altera significativamente (Tab. 6.3), esse primeiro pico deve-se, principalmente, à redução de óxido de cério que deve estar recobrando as partículas de Pt como resultado do ciclo de redução a 1223 K, resfriamento, aquecimento em ar até 773 K e nova redução a 1223 K. Este recobrimento dificulta a redução e conseqüente sinterização das partículas de Pt.

A Figura 6.8 apresenta os espectros de XANES-O₂-2 (segunda reoxidação até 1073 K) da borda L_{III} da Pt do catalisador I-Pt/CA-O₂-B. Pode-se notar que o perfil de reoxidação da Pt é muito semelhante àquele da primeira reoxidação até 773 K (Fig. 6.6(A)), onde uma pequena reoxidação da Pt com o resfriamento e mudança de atmosfera redutora para oxidante se repete e uma reoxidação um pouco mais significativa novamente ocorre entre 598 e 773 K. Posteriormente, entretanto, com o aumento de temperatura até 1073 K sob atmosfera oxidante, verifica-se que a LB sofre uma pequena redução a 873 K, vindo a reduzir-se fortemente a 973 K e um pouco mais ainda a 1073 K (Fig. 6.7). Este fenômeno de redução da Pt em altas temperaturas sob atmosfera oxidante já era previsto dos resultados do capítulo 4 (Fig. 4.9) [1] e está relacionado à redução de espécies de PtO₂ decorrentes da sua baixa energia de sublimação, com decomposição térmica esperada entre 820-920 K. Apesar disso, observa-se que a LB a 1073 K não parece totalmente reduzida, ou seja, a Pt ainda conserva algum caráter oxidado. O resfriamento, contudo, não acarreta uma posterior reoxidação desta Pt. O perfil de XANES-O₂-2 do catalisador I-Pt/A-O₂-B (não apresentado) assemelha-se ao do I-Pt/CA-O₂-B aparentemente com menor intensidade de LB.

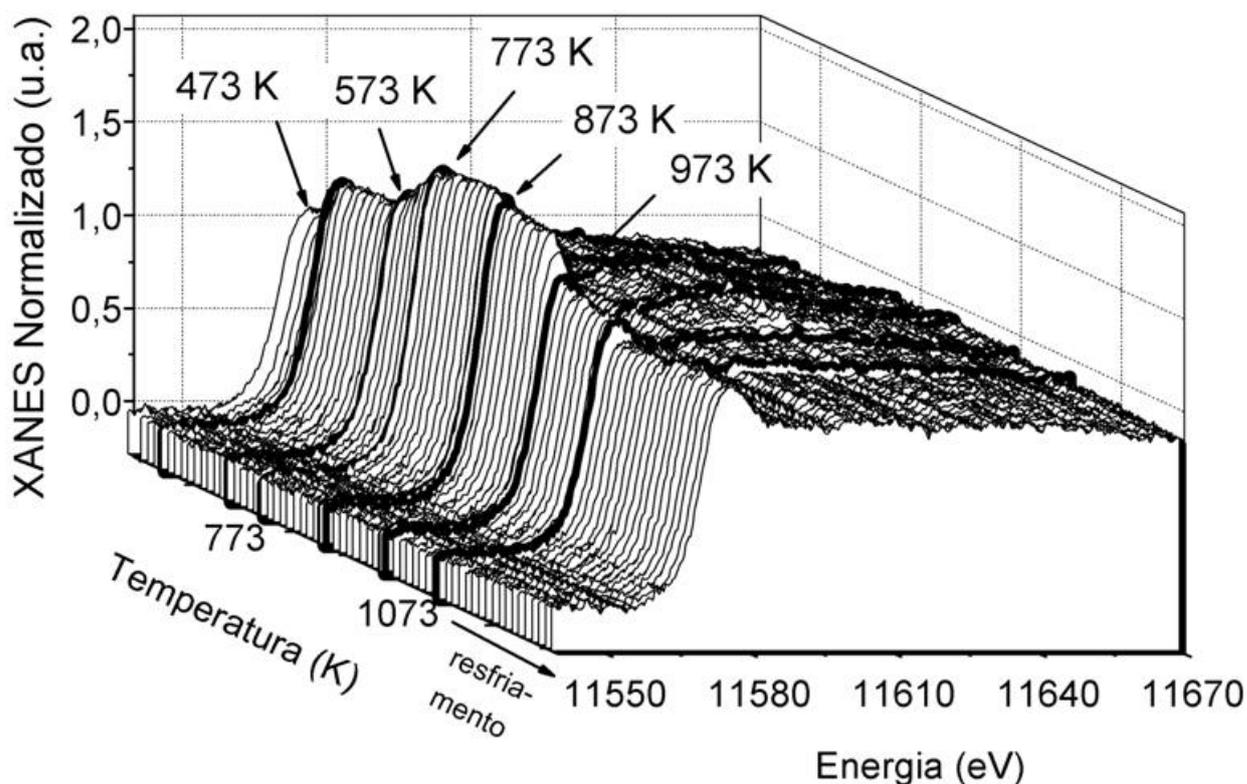


Figura 6.8 XANES-O₂-2 da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 1073 K sob fluxo de O₂:He (1:5).

O perfil de reoxidação de Ce (não apresentado), por sua vez, é muito semelhante àquele da primeira reoxidação até 773 K (Fig. 6.6(B)), onde Ce manteve-se reduzido após o resfriamento da etapa XANES-H₂-1, reoxidou-se em torno de 450 a 773 K e apresentou a LB a 1073 K muito semelhante àquela da primeira reoxidação até 773 K e diferente daquela do catalisador fresco apresentada pelo espectro inicial do XANES-H₂ (Fig. 6.5(B)), repetindo o caráter menos oxidado do Ce após as duas primeiras etapas de redução e reoxidação. O mesmo comportamento de redução do Ce com o resfriamento foi observado pela modificação da LB (aumento da intensidade relativa das linhas B em relação a C).

A Figura 6.9 apresenta os espectros de XANES-H₂-2 (ciclo redox 2) da borda L_{III} da Pt do catalisador I-Pt/CA-O₂-B. O prolongamento do perfil de redução da Pt após o segundo ciclo de oxi-redução (Fig. 6.9(A)) é muito semelhante àquele após o primeiro ciclo (Fig. 6.7(A)), onde a amostra apresenta uma dificuldade ainda maior de redução das partículas de Pt. Este mesmo comportamento é observado dos perfis de RTP-H₂ *ex situ* (Fig. 6.3(d)), onde o pico de redução principal é deslocado de 473 para 532 K e uma redução ainda maior

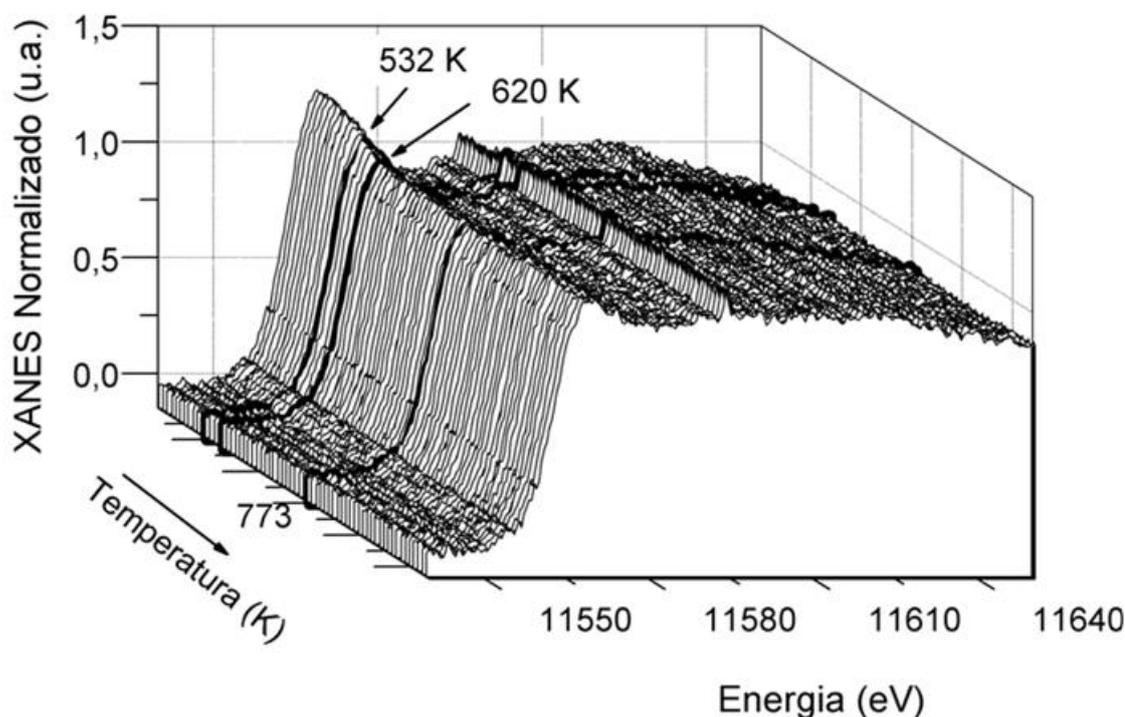


Figura 6.9 XANES-H₂-2 das bordas L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP-H₂ a 10 K/min até 1223 K sob fluxo de He:H₂ (95:5).

do consumo de H₂ relativo, principalmente, ao primeiro pico de redução (Tab. 6.3). Além do recobrimento das partículas de Pt pelo óxido de cério que dificultam a redução dessas espécies, o perfil de redução de XANES-H₂-2 da borda da Pt menos expressivo do catalisador contendo Ce pode ser explicado analisando-se o difratograma de DRX dessa amostra (Fig. 6.1(B-e)), onde o aparecimento de um pequeno pico de difração da Pt metálica em $2\theta = 39,9^\circ$ é observado. Isto indica que uma pequena parte da Pt sinterizou após o ciclo redox 2 não estando mais disponível à reoxidação e redução. O perfil de XANES-H₂-2 do catalisador I-Pt/A-O₂-B (não apresentado) assemelha-se ao do I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.9(A)), porém com intensidade de LB significativamente menor, refletindo a forte sinterização da Pt, claramente observada do pico de difração da Pt metálica no DRX dessa amostra (Fig. 6.1(A-e)).

Os espectros de XANES-H₂-2 da borda L_{III} do Ce (não apresentados), por outro lado, apresentam o início do único patamar de redução da céria a 620 K, temperatura intermediária em que a redução ocorre no catalisador fresco (840 K) (Fig. 6.5(B)) e após o ciclo redox 1 (490 K) (Fig. 6.7(B)). Esta temperatura é praticamente a mesma onde um segundo pico de redução (580-670 K), sobreposto ao principal em 532 K, aparece no perfil de RTP-H₂ *ex situ* dessa amostra (Fig. 6.3(d)) e consolida a discussão proposta sobre a formação de uma espécie de aluminato superficial de platina bastante estável com o suporte contendo

céria pelo tratamento em atmosfera redutora a alta temperatura [11], onde Ce tem um caráter mais reduzido que da céria *bulk* e espécies oxidadas de Pt e Ce ($\text{Pt}(\text{CeO}_x)$), de mais difícil redução são formadas. Todos esses dados refletem bem a redução de consumo de H_2 calculados para I-Pt/CA- O_2 -B após o ciclo redox 2 e pode-se concluir que o primeiro pico de redução nos perfis de RTP- H_2 *ex situ* do catalisador I-Pt/CA- O_2 -B (Fig. 6.3 e Tab. 6.3) não estão relacionados apenas à redução da Pt, mas também à do óxido de cério que recobre estas partículas.

6.1.5 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida durante Redução à Temperatura Programada (EXAFS- H_2)

A Figura 6.10 apresenta as oscilações de EXAFS da borda L_{III} da Pt adquiridas dos catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B tratados em He: H_2 (95:5) a 773 K, (A,B) assim como para as correspondentes magnitudes da Transformada de Fourier (E,F) e as partes reais da Transformada Inversa (função $\text{Re}[\chi(q)]$) (C,D) com os respectivos melhores ajustes para a primeira esfera de coordenação das amostras. A Figura 6.11 apresenta conjunto similar de dados adquiridos dos catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B tratados em He: H_2 (95:5) a 773 K e resfriados à temperatura ambiente (298 K). A Tabela 6.4 apresenta os resultados dos ajustes e os parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS desses catalisadores e dos padrões de Pt metálica e PtO_2 para comparação.

A análise de dados dos catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B repetem e consolidam as características observadas para os catalisadores convencionais de composição semelhante apresentadas no capítulo 4 [1]: os dados adquiridos após o resfriamento a 298 K sob He: H_2 revelam $\text{NC}_{\text{Pt-Pt}}$ bem menores que os valores do *bulk* (Tab. 6.4) e maiores fatores Debye-Waller, o que está de acordo com a formação de nanopartículas menores que 2 nm [15,20]; os dados de EXAFS obtidos em alta temperatura (773 K) mostram que o $\text{NC}_{\text{Pt-Pt}}$ para ambos os catalisadores diminui comparados aos dados obtidos a 298 K, indicando um achatamento das nanopartículas sobre o suporte [21]; o comprimento da ligação Pt-Pt revela uma forte contração quando comparado àquele do *bulk*, o que reforça o que foi anteriormente proposto sobre a presença de nanopartículas [14].

Paralelamente às características semelhantes entre os *catalisadores sol-gel da série I* e os convencionais, observa-se que os $\text{NC}_{\text{Pt-Pt}}$ são consideravelmente menores em ambos os catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B e uma importante contribuição do

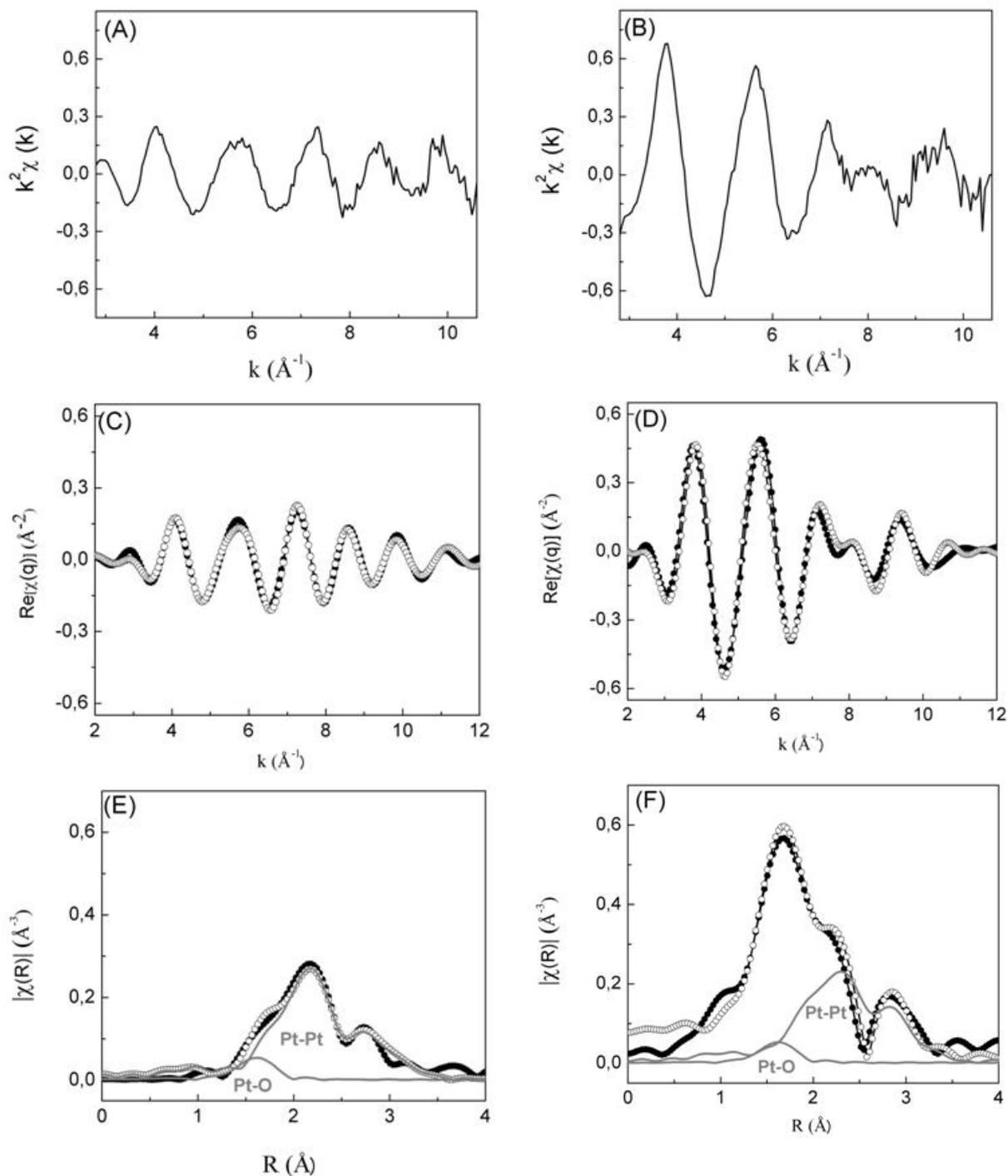


Figura 6.10 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B (à esquerda) e I-Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (95:5) a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

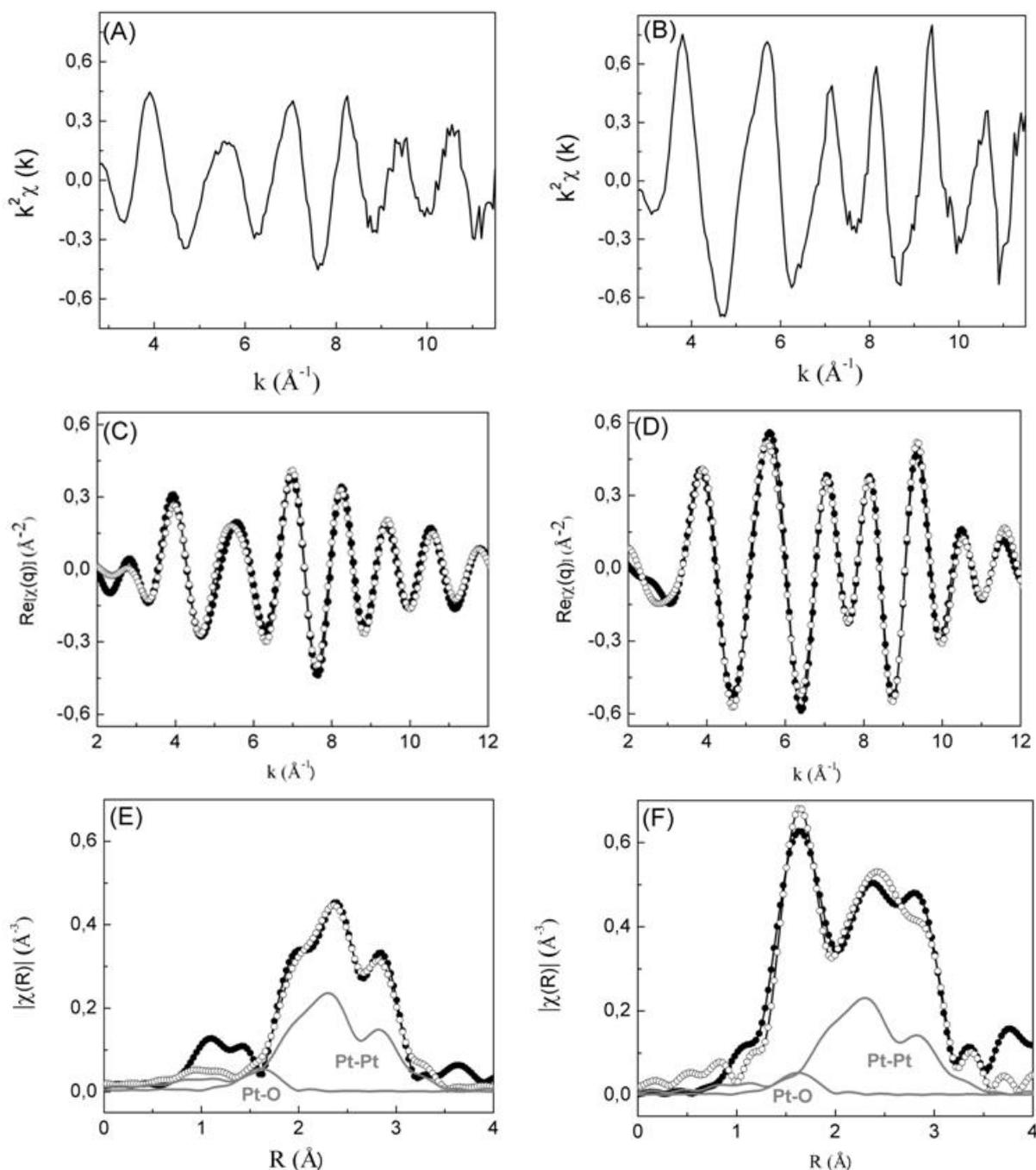


Figura 6.11 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B (à esquerda) e I-Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (95:5), tratados a 773 K e resfriados a 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

Tabela 6.4 Resultados dos ajustes e dos parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B sob tratamento em He:H₂ (95:5) e estimativa de propriedades estruturais das nanopartículas de Pt

Amostras	Temperatura (K)	Espalhamento	NC ^a	r ^a (Å)	$\Delta\sigma^{2a}$ (Å ²)	Fator R	Recobrimento O _{sup} (%) ^c
Pt	-	Pt-Pt	12	2,772 ± 0,003	0,005 ± 0,0003	-	
PtO ₂ ^b	-	Pt-O	6	1,987	-	-	
I-Pt/A-H ₂ -B	773	Pt-Pt	3,7 ± 0,4	2,69 ± 0,01	0,012 ± 0,002	0,024	3
		Pt-O	0,1 ± 0,05	1,98 ± 0,04	0,017 ± 0,011		
I-Pt/A-H ₂ -B	298	Pt-Pt	4,8 ± 0,7	2,74 ± 0,01	0,010 ± 0,001	0,022	0 (7)
I-Pt/CA-H ₂ -B	773	Pt-Pt	3,0 ± 0,3	2,72 ± 0,01	0,013 ± 0,003	0,018	53
		Pt-O	1,6 ± 0,1	1,99 ± 0,001	0,006 ± 0,001		
I-Pt/CA-H ₂ -B	298	Pt-Pt	4,4 ± 0,3	2,72 ± 0,01	0,010 ± 0,001	0,018	25 (30)
		Pt-O	1,1 ± 0,2	2,01 ± 0,03	0		

^a NC - número de coordenação médio da primeira esfera; r - distância interatômica; $\Delta\sigma^2$ - Fator Debye-Waller

^b Valores teóricos, simulados com o FEFF6

^c Percentagem de átomos de oxigênio recobrando a superfície dos *nanoclusters* de Pt

Valores entre parênteses estão relacionados ao recobrimento da superfície dos *nanoclusters* por oxigênio após os catalisadores terem sido aquecidos a 1073 K sob He:H₂ e resfriados a 298 K.

espalhamento Pt-O para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B a 773 K. Com o resfriamento a 298 K, tem-se um aumento do NC_{Pt-Pt} dessa amostra e redução do NC_{Pt-O}, indicando a mudança de morfologia da partícula e a presença clara de uma segunda esfera de coordenação Pt-O. Uma leve contribuição do espalhamento Pt-O é observada para I-Pt/A-H₂-B a 773 K, que desaparece após o resfriamento acompanhada do aumento do NC_{Pt-Pt}. A falta de uma contribuição significativa do espalhamento Pt-O indica que as ligações Pt-O estão altamente desordenadas para I-Pt/A-H₂-B, consistente com o ancoramento de nanopartículas de Pt em sítios de vacâncias de oxigênio [22]. Diferentemente dos respectivos catalisadores convencionais, a contribuição do espalhamento Pt-O é bastante distinta, especialmente para o catalisador contendo Ce e o aumento do NC_{Pt-Pt} com o resfriamento parece levemente retardado nestes catalisadores.

A dispersão metálica, estimada da correlação empírica entre a dispersão de Pt e o NC_{Pt-Pt} médio da primeira esfera de coordenação [20], indica que ambos os catalisadores apresentam nanopartículas de Pt bem dispersas a 773 K. Após o resfriamento a 298 K, I-Pt/CA-H₂-B continua altamente disperso enquanto I-Pt/A-H₂-B apresenta menor dispersão, porém ainda elevada (76 %). Uma estimativa do tamanho dos *clusters* de Pt através dos NC_{Pt-Pt} revela que essas nanopartículas de Pt são da ordem de 1 nm [21], onde praticamente todos os átomos encontram-se na superfície desses *nanoclusters* [22]. A partir destas considerações e assumindo um modelo do tipo “caroço-casca” (caroços de *nanoclusters* de Pt recobertos por uma fina camada de PtO_x, derivado da interação com o suporte [11]), estimou-se a percentagem de recobrimento das nanopartículas por oxigênio segundo os respectivos NC_{Pt-O} (Tab. 6.4). A 773 K, um forte recobrimento das partículas é verificado para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B, enquanto quase não é observado para I-Pt/A-H₂-B. Após o resfriamento as nanopartículas estão menos derramadas sobre o suporte e o recobrimento diminui, mas ainda é bastante significativo para I-Pt/CA-H₂-B e não mais observado para I-Pt/A-H₂-B. Quando essas amostras são tratadas em alta temperatura sob He:H₂ (1073 K) e resfriadas a 298 K (valores entre parênteses na Tab. 6.4), o recobrimento revela-se ainda maior no catalisador contendo Ce e presente em proporção mais baixa para I-Pt/A-H₂-B, o que pode estar relacionado a alguma mobilidade do suporte alumina. A partir desses resultados pode-se perceber o efeito da interação entre as nanopartículas metálicas e o suporte contendo Ce, que acarreta o recobrimento das mesmas pelo óxido de cério, numa espécie de Pt(CeO_x).

A Figura 6.12 apresenta os espectros de XANES da borda L_{III} da Pt dos *catalisadores sol-gel da série I* nas diferentes etapas do tratamento sob He:H₂. Comparando-se as intensidades das LB, as quais refletem o grau de vacância nos orbitais 5*d* dos átomos de

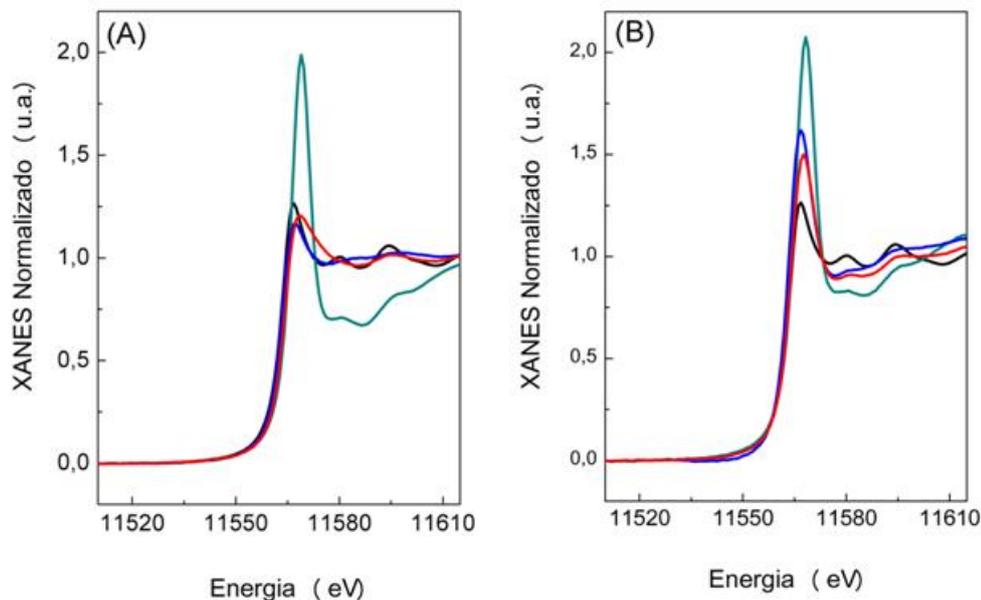


Figura 6.12 Espectros de XANES da borda L_{III} da Pt dos catalisadores (A) I-Pt/A- H_2 -B e (B) I-Pt/CA- H_2 -B: (verde) frescos, (azul) a 773 K sob fluxo de $He:H_2$ (95:5), (vermelho) resfriado a 298 K sob fluxo de $He:H_2$ e (preto) padrão de Pt metálica.

Pt [14] e, assim, o estado de oxidação da Pt, pode-se notar que um forte caráter positivo da mesma é conservado no catalisador I-Pt/CA- H_2 -B a 773 e 298 K, enquanto I-Pt/A- H_2 -B mostra-se totalmente reduzido. Estes dados concordam com o perfil de redução de XANES- H_2 do catalisador I-Pt/CA- H_2 -B (Fig. 6.5(A)), que mostram que Pt não está totalmente reduzida a 773 K vindo a sofrer posterior redução a 1030 K sob fluxo de $He:H_2$ (95:5).

Uma boa idéia da estrutura do catalisador I-Pt/CA- H_2 -B submetido ao tratamento em $He:H_2$ a 773 K sugerida por estes resultados de EXAFS- H_2 pode ser obtida do modelo proposto por FAN e colaboradores [11], baseados em estudos de XPS de um catalisador de Pt suportado em CeO_2-ZrO_2 durante tratamentos de oxi-redução a 973 K, apresentada na Figura 6.13. Observa-se a estrutura *core-shell* (caroço-casca) da partícula metálica de Pt envolvida por uma camada de óxido de Pt. Pode-se verificar a presença de uma interface de interação entre Pt e Ce responsável pela transferência de elétrons do óxido metálico para o metal nobre, segundo os autores e, assim, a redução da energia de ativação efetiva para a formação de sítios de vacância de oxigênio, o que seria o ponto chave para a alta atividade do catalisador. A interface aumenta com o tratamento redutivo, com maior recobrimento da partícula pelo suporte. Após a reoxidação a partícula de Pt permanece estável

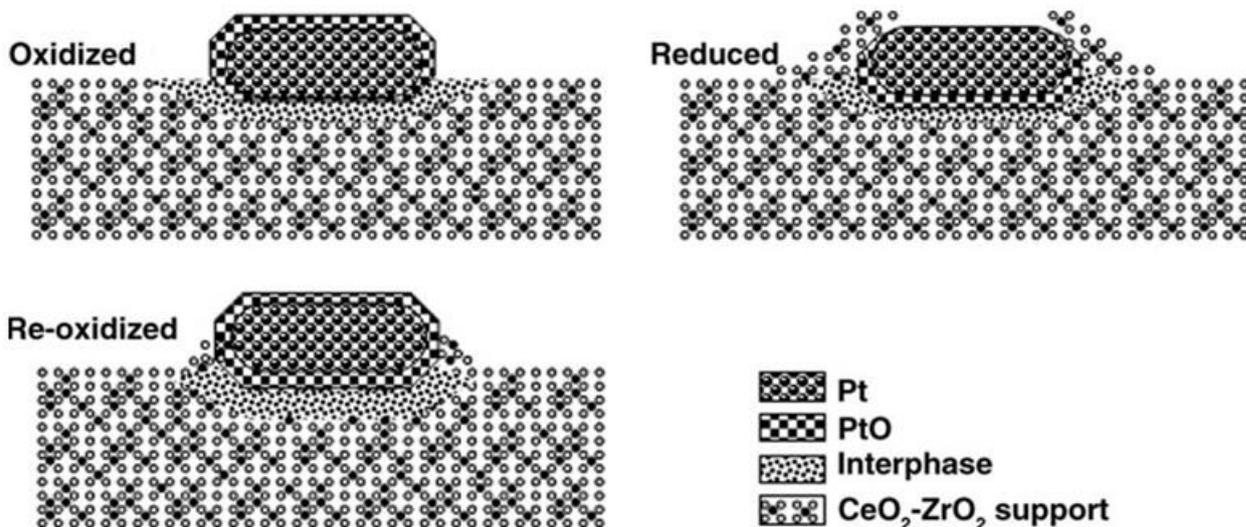


Figura 6.13 Esquema de uma estrutura *core-shell* de cristalitos de Pt e PtO e o efeito decorativo ou de encapsulamento pelo suporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ durante tratamentos de oxidação [11]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

sobre o suporte, sem crescimento e com aumento desta interface. Esses dados ilustram bem os resultados encontrados durante os tratamentos de oxi-redução para catalisador I-Pt/CA-H₂-B, cuja interface metal-suporte foi evidenciada pelo caráter positivo conservado pela Pt e a grande contribuição de Ce(III) durante os tratamentos das análises XANES, aliada à maior estabilidade contra a sinterização e ao significativo recobrimento da partícula de Pt por oxigênio dos dados de EXAFS-H₂. Além disso, observa-se que a técnica de XAFS *in situ* mostrou-se uma ferramenta eficiente na revelação de características superficiais enquanto define-se essencialmente como uma técnica *bulk*.

6.1.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO)

A Figura 6.14 exibe os espectros de adsorção de CO para os catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B. Os espectros mostram bandas ao redor de 2060 cm^{-1} com um ombro em 2070 cm^{-1} , relacionadas ao CO linearmente adsorvido, e uma banda em 1840 cm^{-1} devido ao CO ligado em ponte [23]. A banda de 2060 cm^{-1} indica a presença de pequenas partículas bem dispersas na superfície. Os valores das larguras à meia altura (FWHM) das

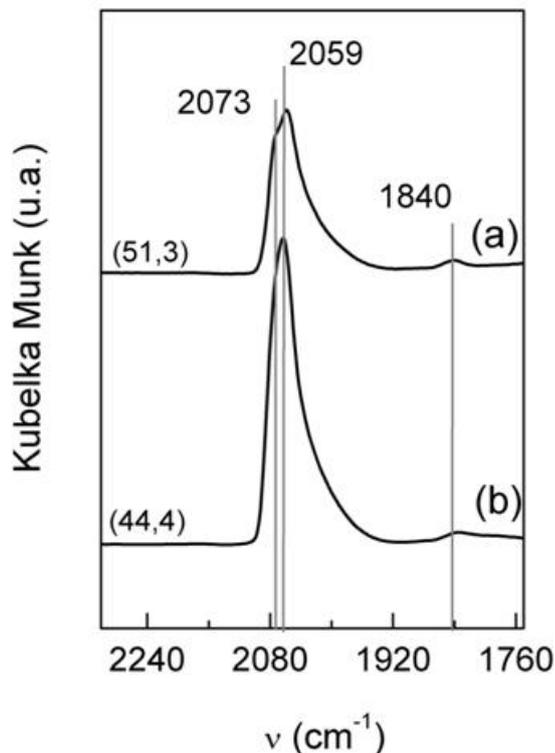


Figura 6.14 DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores (a) I-Pt/CA-H₂-B e (b) I-Pt/A-H₂-B. Os valores da largura à meia altura da banda de adsorção do CO linear estão entre parênteses.

bandas de adsorção do CO linear de DRIFTS estão reportados na Tabela 6.5 e refletem uma menor dispersão dessas partículas na superfície à medida que assumem maiores valores. O ombro ao redor de 2070 cm⁻¹ está relacionado à adsorção de CO em planos mais densamente confinados na estrutura [23]. A banda em 1840 cm⁻¹, relacionada à adsorção de CO em sítios do tipo terraços [23].

Observa-se que a banda a 2060 cm⁻¹ do catalisador I-Pt/CA-H₂-B tem menor intensidade e maior largura à meia altura em relação ao I-Pt/A-H₂-B. A menor intensidade indica o recobrimento parcial das partículas de Pt por óxido de cério, indicando a menor dispersão metálica neste catalisador e sugerindo uma interação do tipo Pt(CeO_x) [23]. A maior largura à meia altura, associada à assimetria da banda, revela que partículas de diferentes tamanhos estão presentes. Esses dados reforçam os resultados obtidos através das análises de EXAFS-H₂.

6.1.7 Desidrogenação do Cicloexano (DCE) - Dispersão Metálica Aparente

As dispersões metálicas aparentes ($Disp_{Pt}$) estimadas da correlação empírica entre a taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K com dados de quimissorção de H_2 estão apresentadas na Tabela 6.5.

O catalisador I-Pt/A- H_2 -B apresenta a mais alta dispersão (64%), enquanto que a amostra I-Pt/CA- H_2 -B exibe a mais baixa (42%). Entretanto, os NC_{Pt-Pt} a 773 K sugerem uma dispersão quase total para ambos os catalisadores reduzidos e de 76% para I-Pt/A- H_2 -B a 298 K. Este aparente desacordo entre a dispersão de Pt estimada dos NC_{Pt-Pt} e dos dados experimentais da desidrogenação do cicloexano poderia estar relacionada ao recobrimento parcial dos sítios de Pt por espécies CeO_x , suprimindo a acessibilidade dos sítios de Pt pela desidrogenação do cicloexano, conforme mostrado por EXAFS e DRIFTS do CO adsorvido. Curiosamente as dispersões calculadas para os catalisadores I-Pt/CA- H_2 -B e I-Pt/A- H_2 -B são inferiores aos valores encontrados para os respectivos catalisadores convencionais, apontando para um efeito de recobrimento dos sítios metálicos decorrente da preparação sol-gel.

Tabela 6.5 Propriedades e avaliação catalítica dos catalisadores sol-gel da série I

Catalisadores	FWHM CO ads.	$r_{DCE} \times 10^{-5}$ (mol./g _{cat} -s)	$Disp_{Pt}$ aparente (%)	$r_{CH_4} \times 10^{-5}$ (mol/g _{cat} -s)	E_a^{ap} (kJ/mol)	TOF (s ⁻¹)	Temp. Ignição (K)
I-Pt/A- H_2 -B	44,4	6,00	64	3,75	64,8	2,2	748
I-Pt/CA- H_2 -B	51,3	3,86	42	6,05	66,0	5,5	689 (693)

FWHM: Largura à meia altura das bandas de adsorção do CO linear dos espectros de DRIFTS

$Disp_{Pt}$: Dispersão aparente de Pt

r_{DCE} : Taxa de desidrogenação do cicloexano a 543 K

r_{CH_4} : Velocidades específicas de consumo de metano na RVM a 773 K

E_a^{ap} : Energia de ativação aparente na RVM a 773 K

TOF_{CH₄}: Freqüência de reação na RVM a 773 K

Temperatura de ignição na OPM a 1073 K

Valor entre parênteses corresponde ao catalisador ativado a 1073 K sob fluxo de He:H₂ (I-Pt/CA- H_2 -A)

6.1.8 Ensaios de Atividade na Reforma a Vapor do Metano (RVM)

Na Figura 6.15 tem-se a representação gráfica da equação de Arrhenius utilizada no cálculo das energias de ativação aparente (E_a^{ap}). Na Tabela 6.5 estão apresentados os valores de energia de ativação aparente (E_a^{ap}), freqüência de reação (TOF_{CH₄})

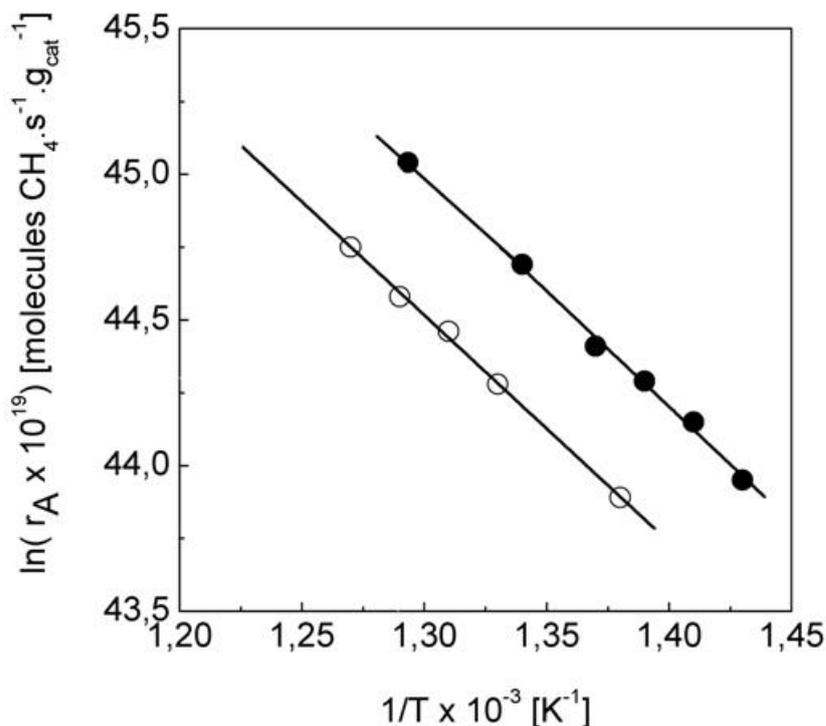


Figura 6.15 Representação gráfica da equação de Arrhenius para a RVM nos catalisadores (○) I-Pt/A-H₂-B e (●) I-Pt/CA-H₂-B.

e velocidade específica de consumo de metano (r_{CH_4}) na RVM. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma razão H₂O/CH₄ igual a 3.

Os dados mostram que as energias de ativação aparente (E_a^{ap}) dos catalisadores praticamente não variam com a adição de Ce, assumindo valores muito próximos de $65 + 1$ kJ/mol. Sendo assim, pouco se pode acrescentar aos resultados apresentados até agora sobre diferenças nos sítios de Pt expostos na superfície destes catalisadores. Apesar disto, valores de E_a^{ap} de 46 e 67 kJ/mol para a adsorção em planos do tipo terraços (110) e defeitos (111), respectivamente foram reportados em estudos teóricos relacionados à ativação do CH₄ em superfícies de Pt [24] enquanto WEI e IGLESIA [12,25] encontraram valores de E_a^{ap} do metano de aproximadamente 75 kJ/mol. Logo, pode-se supor que a ativação do metano nos *catalisadores sol-gel da série I* ocorre principalmente em sítios de Pt do tipo defeitos.

Apesar da semelhança observada nas energias de ativação aparentes de ambos os *catalisadores sol-gel da série I*, verifica-se que a velocidade (r_{CH_4}) e frequência (TOF_{CH₄}) de reação na RVM aumentam consideravelmente com a adição de Ce. O catalisador contendo Ce, I-Pt/CA-H₂-B, revela um valor de TOF_{CH₄} duas vezes maior que de I-Pt/A-H₂-B. Estes dados reproduzem o que foi encontrado para os catalisadores convencionais de mesma

composição [1], mas discordam totalmente da literatura [12,25], exatamente como recentemente reportado para catalisadores de preparação semelhante do tipo Pt/La₂O₃-Al₂O₃ contendo 1% (m/m) de Pt [26] e catalisadores do tipo Pd/CeO₂-Al₂O₃ contendo 1% (m/m) de Pt [27]. Segundo WEI e IGLESIA [12,25], a velocidade da reação de reforma do metano (e conseqüentemente o TOF_{CH₄}) é influenciada apenas pela dispersão de Pt, Rh, Ir e Ru suportados em Al₂O₃, ZrO₂, ZrO₂-CeO₂, mas não pela natureza do suporte. Levando-se em conta que a dissociação do metano é considerada uma reação sensível à estrutura [28], o aumento do TOF_{CH₄} está relacionado à presença de defeitos na superfície do catalisador, ou seja, sítios com alta densidade eletrônica. Logo altos valores de frequência de reação só seriam obtidos mediante altas dispersões de Pt, Rh, Ir e Ru, conforme reportado por WEI e IGLESIA [12,25].

A interpretação dos dados de TOF_{CH₄} obtidos como reflexo do efeito promotor de Ce (ou do suporte) na atividade catalítica já foi apresentada em trabalhos anteriores deste grupo [29,30] e se baseia no mecanismo de reação proposto por WEI e IGLESIA [12,25], cuja etapa limitante das reações de reforma do metano com CO₂ e H₂O é a primeira abstração de H na ativação do metano [31]. A abstração dos átomos de H da molécula de CH₄ leva, no final desta etapa, à formação de espécies de carbono ativo (C*) quimissorvido nos sítios de Pt através da quebra da ligação C-H. Outras reações paralelas podem vir a formar C*-Pt tal como a decomposição do CO [32]. O C* ativo pode ser removido da superfície metálica pela reação com O* superficial e produzir CO. BENGGAARD e colaboradores [33], por meio de cálculos de DFT (Teoria da Densidade Funcional), mostraram que a estabilidade do C* é maior em sítios de Ni do tipo defeitos (211) que em terraços (111), ou seja, é sensível à estrutura superficial do metal e mais estável em sítios de baixa coordenação. Como os sítios de baixa coordenação devem ser mais ativos para a ativação do metano, uma vez que a abstração de H é a etapa limitante, a quantidade de C* na superfície metálica vai depender da sua estabilidade e da quantidade de O* disponível para a reação $C^* + O^* \rightleftharpoons CO$. Logo, o acúmulo de carbono na superfície metálica depende do equilíbrio da reação mencionada e a atividade dos catalisadores depende do acesso do CH₄ aos sítios metálicos, os quais podem estar parcialmente bloqueados por carbono. NØRSKOV e colaboradores publicaram recentemente um estudo detalhado do processo de RVM a partir de cálculos de primeiros princípios [34], onde demonstraram que a reação é controlada cineticamente pela etapa de dissociação do metano, dominante a altas temperaturas, e a etapa de formação de CO, dominante a menores temperaturas. Utilizando cálculos de DFT, eles ainda mostraram que

espécies superficiais C^* em superfície de Pt, a 773 K, 1 bar e 10 % de conversão na RVM, apresentam mais elevada ΔG (energia livre relativa), dentre os metais estudados, ou seja, as espécies superficiais C^* são altamente estáveis na superfície da Pt, sobretudo mais estáveis que as espécies superficiais O^* neste metal. Estes resultados mostram a facilidade de deposição de carbono com grande estabilidade na superfície de platina de forma que a gaseificação do coque por meio da reação $C^* + O^* \rightleftharpoons CO$ exige alta concentração de O^* na superfície.

Os resultados de RTP- H_2 e XANES mostram uma boa interação entre Pt e Ce e sugerem a formação de um aluminato de céria superficial que recobre as partículas de Pt. Dados de EXAFS- H_2 e DRIFTS de CO adsorvido obtidos neste trabalho revelam um alto recobrimento dos sítios de baixa coordenação no catalisador contendo Ce, formando uma espécie de $Pt(CeO_x)$. FAN e colaboradores reportaram que uma interface de interação entre Pt e Ce seria responsável pela transferência de elétrons do óxido metálico para o metal nobre e, assim, pela redução da energia de ativação efetiva para a formação de sítios de vacância de oxigênio, o que seria o ponto chave para a alta atividade do catalisador de Pt suportado em CeO_2-ZrO_2 [11]. Considerando que um aumento de atividade é esperado com o aumento de dispersão metálica devido à maior fração de sítios de baixa coordenação expostos em partículas menores [12,25] e que os dados de dispersão estimados da desidrogenação do cicloexano apresentados para os catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B mostram menor dispersão para o catalisador contendo Ce, o aumento do valor de TOF_{CH_4} e da velocidade específica de consumo de metano na RVM para I-Pt/CA- H_2 -B (Tab. 6.5) sugere que sítios de menor coordenação tornam-se mais acessíveis nas condições de reação utilizadas. Então é preciso considerar a possibilidade de que alguma fração dos sítios de Pt possam ser bloqueados por C^* e essa fração depende da estrutura superficial do catalisador e das condições de reação (temperatura e composição). Propõe-se, assim, que o recobrimento das partículas de Pt pelo óxido de cério promova a formação de uma interface $Pt(CeO_x)$ que funciona como um suprimento de oxigênio para a remoção desse C^* ativo adsorvido da superfície metálica, capaz de disponibilizar os sítios metálicos na superfície do catalisador para a ativação de outras moléculas de metano. Isto é bastante razoável considerando-se que a oxidação da superfície de CeO_x pela H_2O e CO_2 é termodinamicamente favorável a temperaturas mais baixas que 973 K [35] e a transferência de oxigênio da H_2O e CO_2 para a superfície metálica via interface metal- CeO_2 é relevante, semelhante ao que foi demonstrado para oxidação de CO em catalisadores metal- CeO_2 [36-39].

Assim, o aumento do valor de TOF_{CH_4} com a adição de Ce reflete o menor acúmulo de carbono nos sítios ativos desse catalisador através do mecanismo de “limpeza” da superfície de Pt, muito similar ao proposto por BELL e colaboradores [40] no estudo de catalisadores de Pd/La₂O₃. Esses autores observaram um recobrimento parcial do Pd por LaO_x que poderia levar a formação espécies Pd⁰*Pd^{δ+}O-La, constituintes dos sítios responsáveis pela ativação da H₂O e do CO₂, disponibilizando O* para a superfície do metal. A Figura 6.16 ilustra este possível mecanismo de limpeza apresentado por ARAÚJO [29] onde as espécies de La corresponderiam a espécies de Ce muito semelhantes: inicialmente o metano é ativado na partícula de Pt formando C* adsorvido; as espécies [LaPt_xO]Pt⁰ são oxidadas pela H₂O ou CO₂ produzindo H₂ e CO; do mesmo modo, a redução das espécies [La₂Pt_xO]Pt⁰ se dá através da transferência de O* das mesmas para o C* adsorvido na superfície da Pt, promovendo a gaseificação do coque e fazendo com que mais sítios de Pt se tornem acessíveis ao CH₄.

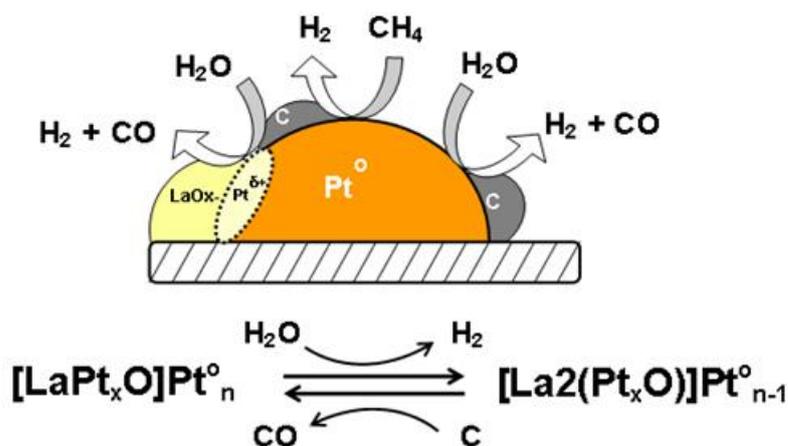


Figura 6.16 Mecanismo de remoção de C* (coque) formado na superfície das partículas de Pt dos catalisadores Pt/La₂O₃-Al₂O₃ [29]. (Figura reproduzida com autorização do autor)

6.1.9 Ensaio de Estabilidade na Oxidação Parcial do Metano (OPM)

A Figura 6.17 apresenta os testes de estabilidade catalítica e respectivas seletividades a H₂ e CO para os catalisadores de Pt durante OPM a 1073 K por 24 h utilizando uma composição CH₄:O₂:N₂ igual a 2:1:1. O catalisador contendo Ce mostra a maior estabilidade (Fig. 6.17(A-a)), enquanto I-Pt/A-H₂-B apresenta acentuada desativação nas 10

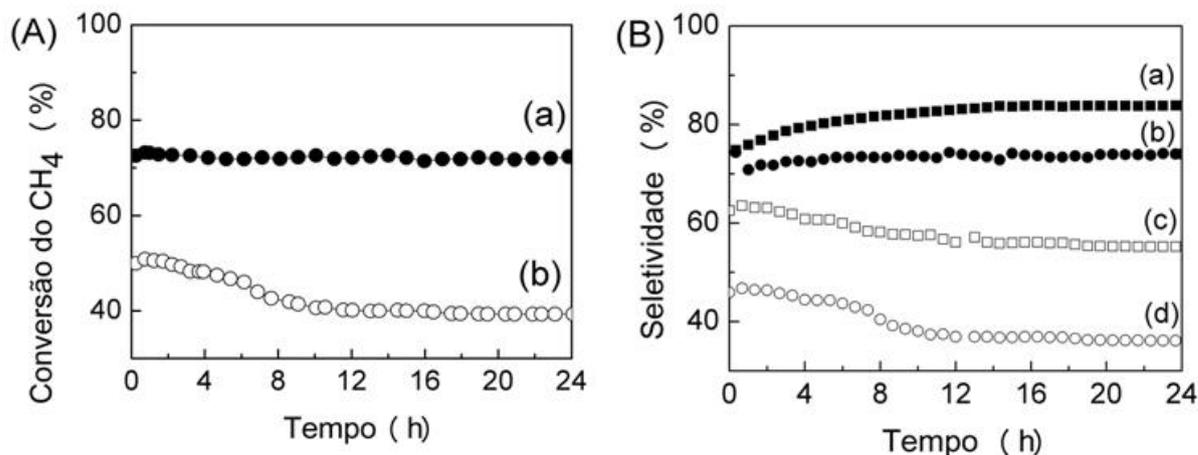


Figura 6.17 (A) Conversão de metano em função do tempo de reação de OPM ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2$) a 1073 K para os catalisadores (a) I-Pt/CA-H₂-B e (b) I-Pt/A-H₂-B. (B) Seletividades para (○●) H₂ e (□■) CO na OPM em função do tempo de reação para os catalisadores (a ■, b ●) I-Pt/CA-H₂-B e (c □, d ○) I-Pt/A-H₂-B.

primeiras horas de reação (Fig. 6.17(A-b)). A maior conversão de metano também é observada para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B (73%). As seletividades a H₂ e CO acompanham os perfis de estabilidade dos respectivos catalisadores durante todo o tempo de reação. (Fig. 6.17(B)) e revelam valores de razão molar H₂/CO iguais a 1,87 para I-Pt/CA-H₂-B e 1,46 para I-Pt/A-H₂-B no início da reação.

A maior estabilidade do catalisador I-Pt/CA-H₂-B em relação ao I-Pt/A-H₂-B é atribuída à maior estabilidade do óxido misto céria-alumina usado como suporte, enquanto a mudança de morfologia do suporte alumina é responsável pela mobilidade dos *clusters* de Pt resultando em forte sinterização da Pt em I-Pt/A-H₂-B. Estas conclusões são baseadas no estudo por MET dos catalisadores convencionais de mesma composição apresentado no capítulo 4 e reportado em [1], que revelaram a cristalização da alumina após a aplicação do catalisador Pt/A-H₂-B em condições de reforma autotérmica do metano a 1073 K ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 2:1:0,65$), enquanto o suporte do catalisador contendo Ce mostrou-se bastante estável (Figs. 4.12, 4.14 e 4.15). Interessantemente, I-Pt/CA-H₂-B apresenta estabilidade um pouco maior que o respectivo catalisador convencional (Fig. 4.4(A-c)) nas condições de OPM e também maior razão molar H₂/CO (Fig. 4.4(B)).

A maior atividade observada para I-Pt/CA-H₂-B pode ser atribuída à interação entre Pt e Ce, constatada dos dados de RTP-H₂, XANES, EXAFS e DRIFTS-CO deste trabalho e responsável pela formação da interface Pt(CeO_x), que funcionaria como uma âncora para evitar a sublimação de PtO_x e transferir oxigênio aos sítios de Pt, oxidando o

carbono de sua superfície como discutido anteriormente nos ensaios de atividade na RVM. De acordo com os resultados de XANES-O₂-2 (Fig. 6.8), PtO_x se reduz em alta temperatura sob condições oxidantes e há apenas uma pequena concentração de espécies oxidadas de Pt remanescentes nestas condições a 1073K, tal que o crescimento dos *clusters* de Pt e a desativação com o tempo em atmosfera de reação do catalisador I-Pt/A-H₂-B não estaria associada à difusão superficial ou transporte da fase vapor de PtO_x. De acordo com os resultados de MET apresentados no capítulo 4 [1], a desativação do catalisador I-Pt/A-H₂-B deve-se a aglomeração de Pt pela mobilidade e cristalização da alumina (Fig. 4.13) e deposição de carbono na superfície da Pt.

A investigação da formação de carbono na superfície da Pt do catalisador I-Pt/A-H₂-B foi feita através de MET em alta resolução. A Figura 6.18 apresenta as imagens do catalisador I-Pt/A-H₂-B reduzido e após ter sido usado nas condições de OPM a 1073 K por 24 h. O recobrimento parcial da partícula de Pt por carbono no catalisador I-Pt/A-H₂-B usado nas condições de OPM fica evidente (Fig. 6.18(B)) [24]. Estas imagens foram publicadas recentemente num estudo de catalisadores de Pt impregnados sobre os suportes Al₂O₃ e La₂O₃-Al₂O₃ preparados pela mesma rota sol-gel utilizada neste trabalho aplicados às reações

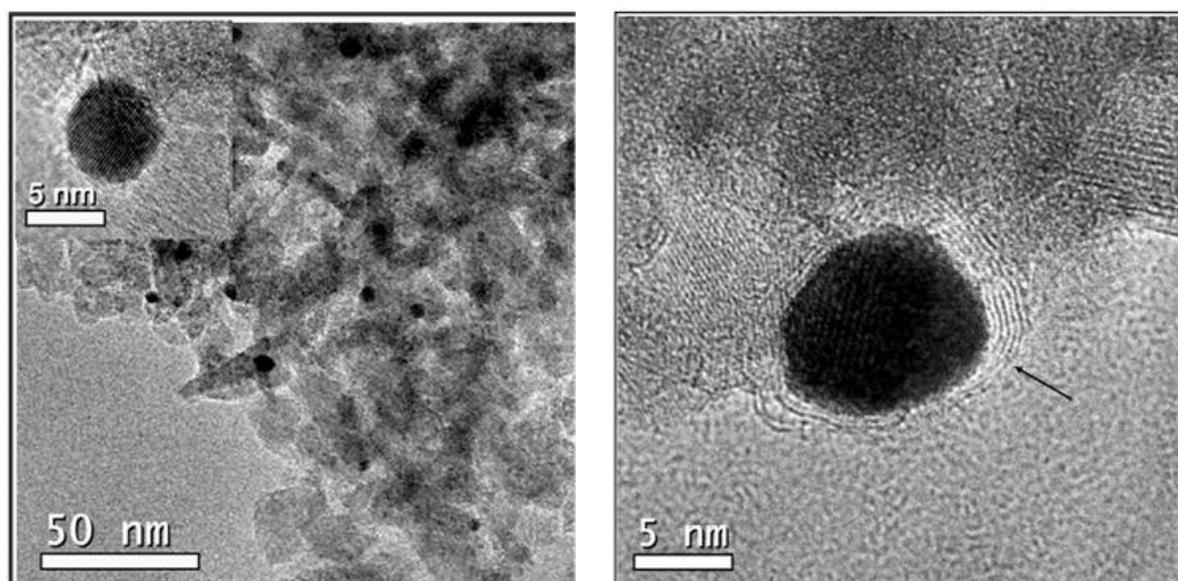


Figura 6.18 Imagens de MET em alta resolução do catalisador I-Pt/A-H₂-B: (A) reduzido a 923 K e (B) usado nas condições de OPM a 1073 K por 24 h. No canto superior esquerdo de (A) observa-se uma partícula de Pt (111) na estrutura cúbica de face centrada ($d_{\text{obtido}} = 2,24$ e $d_{\text{teórico}} = 2,26\text{\AA}$ – JCPDS 4802). A seta aponta a presença de um depósito de uma camada gráfica na superfície da partícula de Pt em (B) [26]. (Figuras reproduzidas com autorização do autor)

de reforma do metano [26]. Análises de MET do catalisador I-Pt/CA-H₂-B para comparação não foram realizadas. Apesar disto, supõe-se que a sinterização e formação de carbono foram suprimidas neste catalisador com base nos resultados de atividade e estabilidade catalítica do mesmo e resultados dos catalisadores convencionais de mesma composição [1].

Buscando uma maior confiabilidade na ausência de formação de carbono no catalisador I-Pt/CA-H₂-B, análises termogravimétricas (TG) dos catalisadores usados na OPM foram realizadas e estão apresentadas na Figura 6.19. As perdas de massa observadas em torno de 673 e 973 K indicam a formação de dois tipos de coque: grafítico e pirolítico, respectivamente [41]. A perda de massa de ambos os catalisadores na região de queima de carbono grafítico e pirolítico é muito baixa, embora sutilmente sugira ser inferior para o catalisador contendo Ce. Os resultados sugerem que uma quantidade muito pequena de carbono pode estar se formando com o tempo de reação para ambos os catalisadores, sendo pouco maior para I-Pt/A-H₂-B. Como os testes de estabilidade não evidenciaram nenhuma perda de atividade durante as 24 horas de reação para o catalisador contendo Ce, supõe-se que o acúmulo de carbono não seja a maior causa da desativação do catalisador I-Pt/A-H₂-B, e sim a aglomeração da Pt. Esta pequena quantidade de carbono possivelmente seria do tipo grafítico, que é altamente reativo e nem sempre leva a desativação do catalisador [42], enquanto a presença de carbono pirolítico conduz ao encapsulamento das partículas de Pt e, conseqüentemente, a diminuição da atividade catalítica [42].

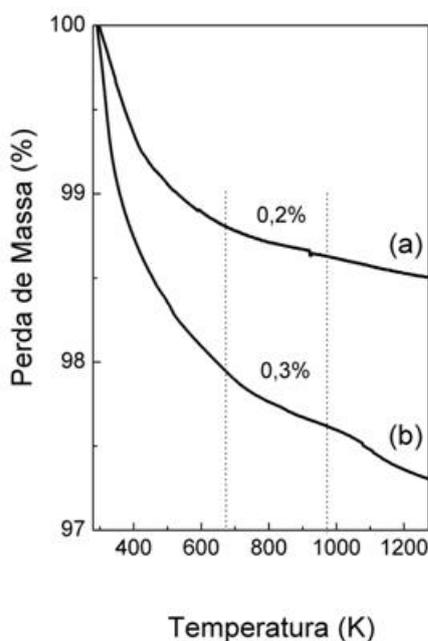


Figura 6.19 Curvas termogravimétricas para os catalisadores (a) I-Pt/A-H₂-B e (b) I-Pt/CA-H₂-B usados na OPM a 1073 K por 24 horas.

6.1.10 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação Parcial do Metano (XANES-OPM) com Acoplamento de Espectrômetro de Massas

Com a finalidade de investigar o comportamento químico da Pt e do Ce durante a OPM e entender melhor o efeito da céria no mecanismo da reação, medidas de XANES *in situ* durante aquecimento a 10 K/min de 298 até 1073 K sob fluxo de 100 mL/min da mistura de OPM ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ (v/v)) foram realizadas. As Figuras 6.20(A) e 6.22(A) apresentam a evolução dos espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B, respectivamente.

Após a redução *in situ* e resfriamento à temperatura ambiente, a mistura He: H_2 foi trocada pela mistura de OPM a 298 K. A LB pouco intensa dos primeiros espectros de XANES-OPM para ambos os catalisadores mostra que a Pt sofre uma leve reoxidação após ser ativada em H_2 a 773 K (Fig. 6.4) com a troca da atmosfera redutora para de OPM a temperatura ambiente. Resultados semelhantes foram obtidos para os respectivos catalisadores convencionais (Fig. 4.9(A)) e estão relacionados à formação de PtO_x a baixas temperaturas em atmosfera oxidante decorrente da presença de nanopartículas de Pt bem pequenas e similares ($< 2\text{nm}$), como verificado dos resultados de EXAFS.

A evolução dos espectros de XANES-OPM revela a redução de intensidade da LB com o aquecimento em atmosfera de reação ao redor de 748 K (Fig. 6.20(A)) para I-Pt/A- H_2 -B e 689 K para I-Pt/CA- H_2 -B (Fig. 6.21(A)). Este efeito já poderia ser esperado dos resultados de XANES- O_2 -2 apresentados para o catalisador I-Pt/CA- H_2 -B (Fig. 6.8) como também dos resultados do capítulo 4 (Fig. 4.9) [1], os quais revelam a redução da Pt em alta temperatura sob atmosfera oxidante, relacionada à redução de espécies de PtO_x decorrentes da sua baixa energia de sublimação, com decomposição térmica esperada entre 820-920 K. Além disso, analisando as evoluções dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante a aquisição dos espectros de XANES-OPM para os catalisadores I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B, apresentadas nas Figuras 6.20(B) e 6.22(A), respectivamente, verifica-se que metano é ativado em torno de 543 e 533 K em I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B, respectivamente e o consumo de CH_4 e O_2 é observado paralelamente à formação de H_2O e CO_2 . Posteriormente verifica-se que nas temperaturas onde ocorre a redução da Pt para ambos os catalisadores (748 e 689 K, respectivamente), ocorre a ignição dos catalisadores constatada de uma repentina modificação da composição de saída do reator com grande consumo de O_2 e CH_4 e formação crescente de H_2 e CO , além de H_2O e CO_2 . Este resultado está em perfeita concordância com

dados da literatura que mostram que sítios metálicos reduzidos são ativos para a ativação dissociativa do metano a espécies superficiais de carbono [43]. A reação continua com o aumento de temperatura até que as concentrações de H₂O e CO₂ começam a estabilizar em torno de 876 e 833 K em I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B, respectivamente. A formação de H₂ e CO é continuamente crescente com o aumento de temperatura e o consumo total de O₂ se dá entre 950-1040 K, quando a concentração de CO₂ também sofre diminuição. As concentrações de H₂ e CO atingem seus máximos no patamar de 1073 K, permanecendo estáveis durante todo o tempo de reação nesta temperatura. Com o resfriamento, a concentração de todos os produtos diminui e a de CH₄ aumenta até a completa desativação do catalisador a 879 e 588 K para os catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B, respectivamente, quando O₂ volta a ser detectado na saída do reator. Resultados semelhantes já foram recentemente reportados na literatura [44]. A ignição do catalisador contendo Ce a menor temperatura é consistente com os ensaios de RVM a 773 K que mostrou a maior atividade para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B.

Observando a intensidade da LB nos espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt do catalisador I-Pt/CA-H₂-B (Fig. 6.21(A)) a 1073 K sob atmosfera de reação, percebe-se que ela é maior que aquela apresentada por este catalisador na etapa de redução a 773 K (Fig. 6.4(B)), indicando que a Pt mantém algum caráter positivo no patamar da OPM. Sequencialmente verifica-se a reoxidação da Pt com o resfriamento sob atmosfera de reação a partir de 588 K, revelando a redispersão de Pt para o catalisador I-Pt/CA. Isto indica que as espécies de Pt pré-reduzidas na etapa de ativação (redução a 773 K) são estabilizadas pela presença de Ce, provavelmente consistindo de espécies Pt-O-Ce de menor mobilidade que permitem que o equilíbrio $PtO_x \rightleftharpoons Pt^0_{dispersa}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado e evitem o crescimento das nanopartículas. Estes resultados sugerem que a presença de Ce modifica as propriedades eletrônicas da Pt apontando um efeito de um tipo de interação metal-suporte.

Continuando a analisar os resultados das evoluções dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante os experimentos de XANES-OPM para os catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B, (Figs. 6.20(B) e 6.22(A), respectivamente) observa-se outro importante aspecto a respeito do mecanismo da OPM, cuja natureza ainda não é consensual na literatura [41,43-46], divergindo entre o mecanismo direto (pirólise-oxidação), onde CO é formado como produto primário na zona de entrada do catalisador através da reação de espécies de oxigênio superficiais com espécies carbonáceas provenientes da pirólise do

metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_{\text{xs}} + 4-x\text{H}_2$; $x = 3-0$) [49], e o indireto (mecanismo de combustão-reforma), que envolve a combustão do metano na primeira etapa para produzir H_2O e CO_2 , os quais subsequentemente reagem com o excesso de metano para formar CO e H_2 [50]. Considerando que o catalisador em várias partes de um reator de leito fixo deve experimentar diferentes estados químicos [46,51-53] em razão da concentração de O_2 na composição de alimentação da OPM geralmente declinar drasticamente numa faixa muito estreita na entrada do leito catalítico [52,53], a informação obtida da zona de oxidação (ou seja, do catalisador próximo à entrada do leito catalítico, onde O_2 ainda está disponível na alimentação) é mais importante para elucidar os mecanismos de reação, porque ambas as reações de oxidação e combustão requerem a participação de O_2 . Deste modo, o experimento de XANES-OPM acoplado ao espectrômetro de massas utilizando um reator de quartzo tubular e o catalisador na forma de pastilha centralizado em seu interior representa bem o catalisador na entrada do leito catalítico. Dos resultados destes experimentos (Figs.6.20(B) e 6.22(A)), como já mencionado, verifica-se o consumo de CH_4 e O_2 paralelamente à formação de H_2O e CO_2 , quando metano é ativado em torno de 533-543 K e, a temperaturas um pouco mais elevadas, 689-748 K, observa-se a ignição do catalisador com grande consumo de O_2 e CH_4 e formação de H_2 e CO . Estes resultados indicam que a OPM ocorre via mecanismo indireto, ou seja, combustão-reforma [50,51]. Todavia as etapas de reação do metano dependem profundamente da natureza do metal tanto quanto do tipo e quantidade de espécies oxigenadas no catalisador. Logo, é preciso correlacionar as informações da estrutura do catalisador sob condições de reação com os produtos da reação. Segue, portanto, a investigação do estado químico de Ce sob condições de OPM, uma vez que a estrutura do catalisador é fortemente afetada pela presença de céria, conforme constatado dos resultados das caracterizações texturais, estruturais e eletrônicas apresentadas neste capítulo.

Embora o sistema represente bem o catalisador na entrada do leito catalítico, é preciso considerar que os resultados das evoluções dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante os experimentos de XANES-OPM não devem representar o leito catalítico em temperaturas próximas ao patamar da OPM do sistema reacional da medida de estabilidade. O grande diâmetro anelar do reator de quartzo utilizado nestes experimentos em relação ao diâmetro da pastilha de catalisador deve mascarar os efeitos de transporte de massa que forçariam todo CH_4 e O_2 da mistura de alimentação na direção do catalisador devido ao gradiente de concentração. Logo, o H_2 formado pode estar reagindo com O_2 da alimentação na região externa à pastilha de forma a contribuir para o total consumo deste. Deste modo, informações muito importantes a respeito do comportamento do catalisador e do mecanismo

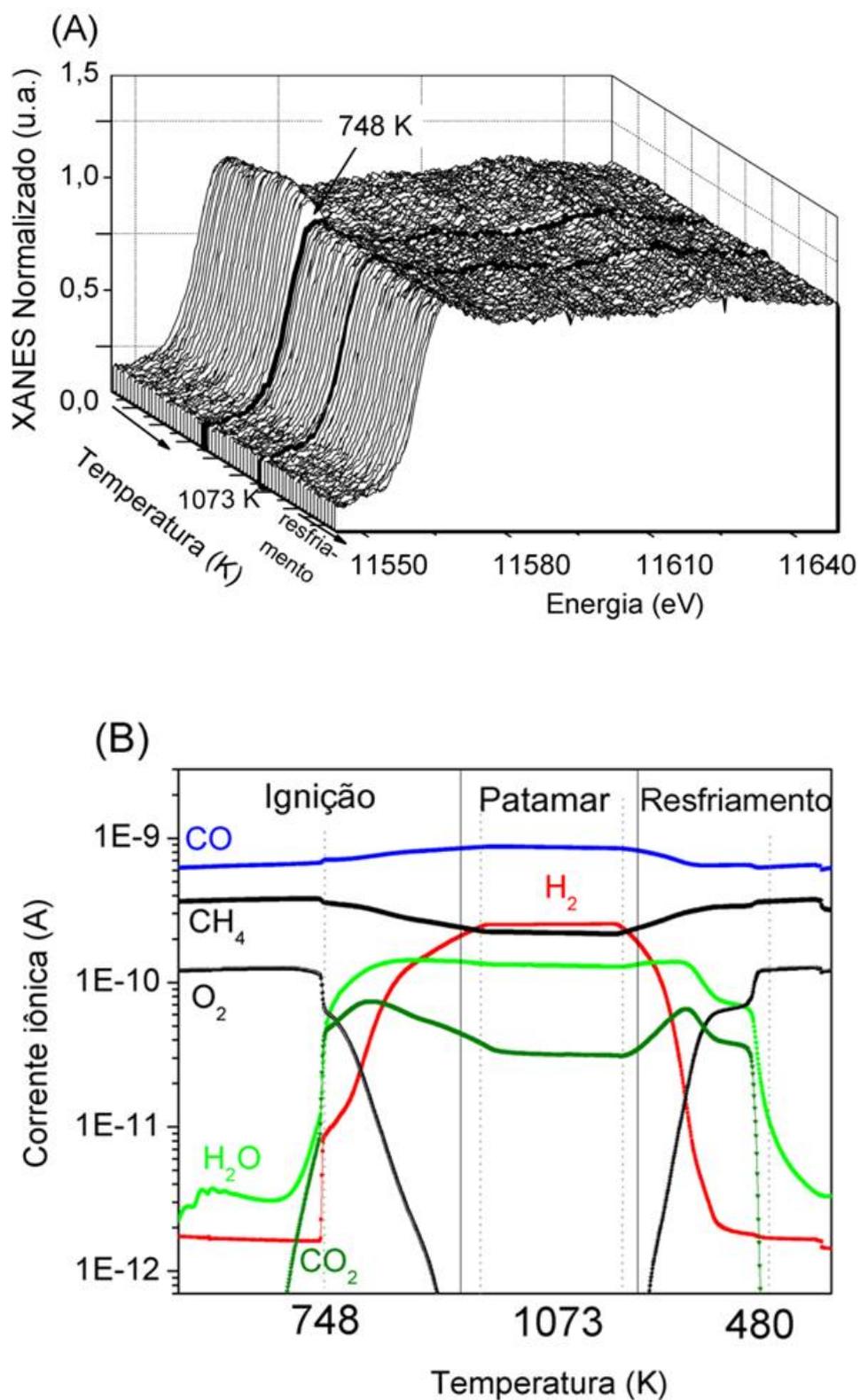


Figura 6.20 XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra (A) I-Pt/A-H₂-B e (B) correspondente evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante aquecimento a 10 K/ min até 1073 K sob atmosfera de CH₄/O₂ (2:1).

da reação podem ser obtidas apenas das regiões de ignição e desativação das Figuras 6.20(B) e 6.22(A), quando as reações estão limitadas à superfície do catalisador.

A Figura Fig. 6.21(B) apresenta os espectros de XANES-OPM da borda L_{III} do Ce adquiridos sob atmosfera de reação, a 1073 K, para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B. Após a redução *in situ*, resfriamento e troca da atmosfera redutora para de OPM, observa-se a reoxidação do Ce à temperatura ambiente pelo perfil característico de Ce(IV) da LB. O perfil é um pouco diferente daquele apresentado pelo catalisador fresco no espectro inicial de XANES-H₂ da borda L_{III} do Ce (Fig. 6.5(B)) e muito similar ao espectro final de XANES-O₂-1 da borda L_{III} do Ce deste catalisador (Fig. 6.6(B)), onde a razão entre as linhas B₂/C (que caracterizam o perfil de XANES de Ce (Fig. 5.14(g))) é maior que a razão B₂/C característica de CeO₂ com estrutura fluorita (~1), indicando uma transferência de carga dos estados localizados O $2p$ e Ce $4f$ [18,19] para o estado final de Ce. Isto indica que Ce apresenta diferenças em sua configuração eletrônica e menor caráter oxidado que aquele do catalisador fresco I-Pt/CA-O₂-B. À medida que a temperatura aumenta, a razão entre as linhas B₂/C também parece aumentar. A 1030 K, uma brusca modificação da LB do perfil característico de Ce(IV) para Ce(III) é observada. O perfil de Ce reduzido é observado durante todo o patamar da OPM a 1073 K e durante o resfriamento até 627 K, quando Ce se reoxida.

A Figura 6.22(B) apresenta uma análise semiquantitativa das espécies reduzidas e oxidadas de Pt e Ce obtidas da evolução das LBs dos espectros de XANES-OPM das bordas L_{III} da Pt e do Ce referentes à Figura 6.21(A e B) em função da temperatura para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B, realizada com a finalidade de comparar a intensidade das mesmas com a dos padrões de Pt metálica e PtO₂ e de Ce(III) e CeO₂, respectivamente, e quantificar a contribuição de cada espécie de Pt e de Ce durante a evolução da OPM com a temperatura. A 298 K sob atmosfera de OPM, pode-se verificar que I-Pt/CA-H₂-B apresenta Pt e Ce predominantemente na forma oxidada, mas céria apresenta considerável teor de Ce³⁺ (30%). Quando metano é ativado e H₂O e CO₂ começam a se formar (533 K), a razão entre as espécies PtO₂/Pt⁰ aproxima-se de 1 e Ce está mais oxidado, provavelmente pela transferência de carga via Pt-O-Ce que facilita a redução da Pt [11] e/ou presença de H₂O e CO₂, já que a ativação dessas espécies na superfície de Ce já foi verificada na literatura [53]. Estes dados concordam bem com a literatura sobre a combustão de CH₄ a CO₂ e H₂O ocorrer preferencialmente em óxidos metálicos ou superfícies metálicas com altas concentrações de oxigênio [46,51]. Com o aquecimento, Pt continua a reduzir-se gradativamente até atingir seu máximo de redução com a ignição do catalisador a 689 K. Nesta temperatura, Ce ainda está

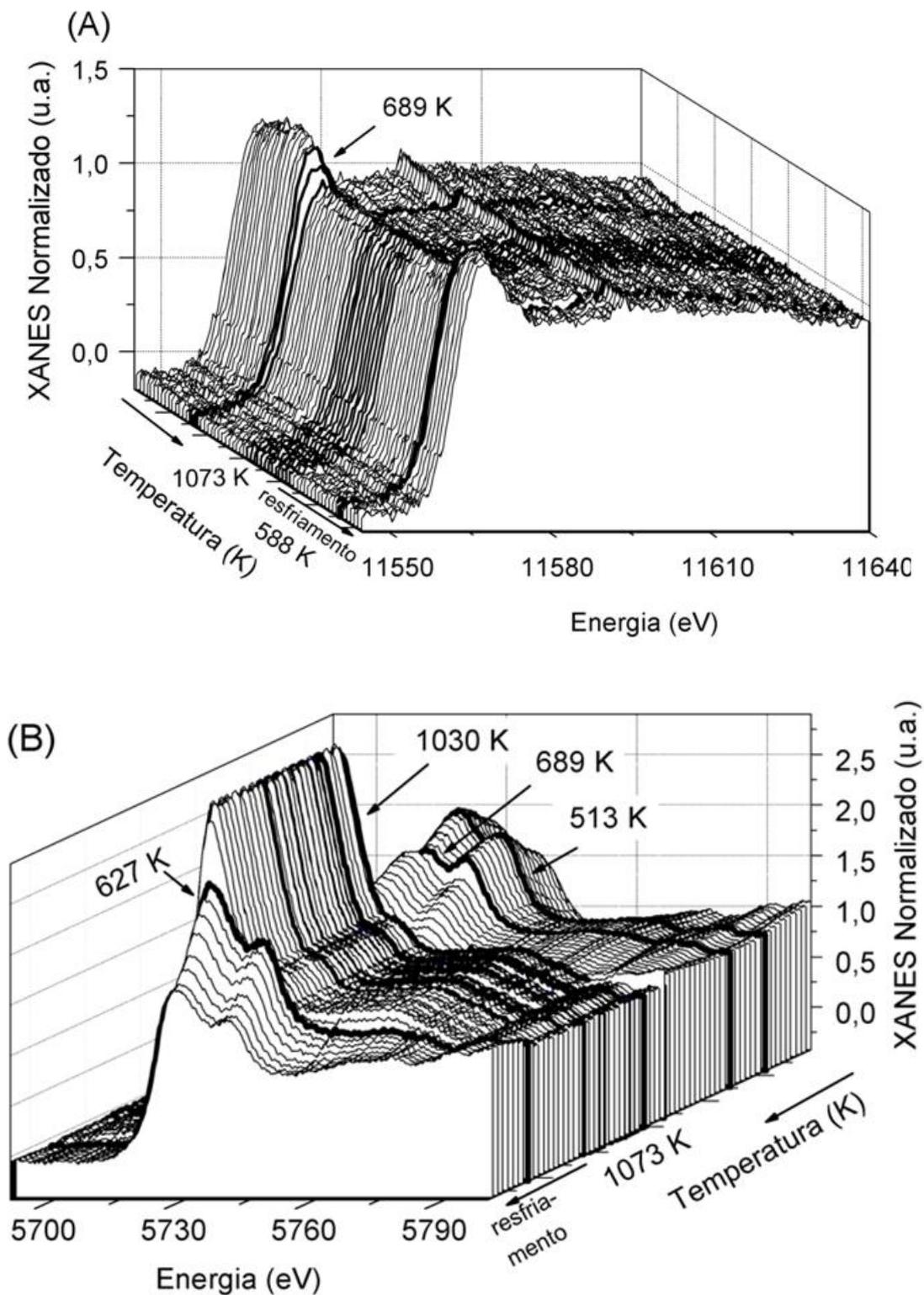


Figura 6.21 XANES-OPM das bordas L_{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-H₂-B durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH₄/O₂ (2:1).

de Ce(IV) para Ce(III) é observada. O perfil de Ce reduzido é observado durante todo o patamar da OPM a 1073 K e durante o resfriamento até 627 K, quando Ce se reoxida.

A Figura 6.22(B) apresenta uma análise semiquantitativa das espécies reduzidas e oxidadas de Pt e Ce obtidas da evolução das LBs dos espectros de XANES-OPM das bordas L_{III} da Pt e do Ce referentes à Figura 6.21(A e B) em função da temperatura para o catalisador I-Pt/CA-H₂-B, realizada com a finalidade de comparar a intensidade das mesmas com a dos padrões de Pt metálica e PtO₂ e de Ce(III) e CeO₂, respectivamente, e quantificar a contribuição de cada espécie de Pt e de Ce durante a evolução da OPM com a temperatura. A 298 K sob atmosfera de OPM, pode-se verificar que I-Pt/CA-H₂-B apresenta Pt e Ce predominantemente na forma oxidada, mas a céria apresenta considerável teor de Ce³⁺ (30%). Quando metano é ativado e H₂O e CO₂ começam a se formar (533 K), a razão entre as espécies PtO₂/Pt⁰ aproxima-se de 1 e Ce está mais oxidado, provavelmente pela transferência de carga via Pt-O-Ce que facilita a redução da Pt [11] e/ou presença de H₂O e CO₂, já que a ativação dessas espécies na superfície de Ce já foi verificada na literatura [53]. Estes dados concordam bem com a literatura sobre a combustão de CH₄ a CO₂ e H₂O ocorrer preferencialmente em óxidos metálicos ou superfícies metálicas com altas concentrações de oxigênio [46,51]. Com o aquecimento, Pt continua a reduzir-se gradativamente até atingir seu máximo de redução com a ignição do catalisador a 689 K. Nesta temperatura, Ce ainda está bastante oxidado e sofre redução mais lenta com o aumento de temperatura até reduzir-se completamente a 1073 K, onde Pt se mantém reduzida e a produção de H₂ e CO atinge seu máximo. O comportamento de redução da céria sob condições de OPM está intrinsecamente relacionado à ativação de H₂O e CO₂ que reagem com o excesso de metano para formar CO e H₂, conforme o mecanismo indireto da OPM [50,51]. A ativação de H₂O e CO₂ na superfície de Ce [35] promove sua oxidação e, nesta etapa, fica claro que o recobrimento parcial das partículas de Pt pelo óxido de cério superficial promove a “limpeza” da superfície metálica, transferindo oxigênio para a oxidação do C* adsorvido decorrente da dissociação de CH₄, conforme foi discutido dos resultados de atividade desse catalisador. Pt e Ce se reoxidam com o resfriamento sob atmosfera de OPM e reforçam que espécies Pt-O-Ce de menor mobilidade permitem que o equilíbrio $PtO_x \rightleftharpoons Pt^0_{dispersa}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado e evitem o crescimento das nanopartículas. Estes resultados indicam uma transferência de carga, intermediada pela temperatura, do suporte contendo Ce para os *clusters* de Pt devido à ligação destes últimos em sítios de vacância

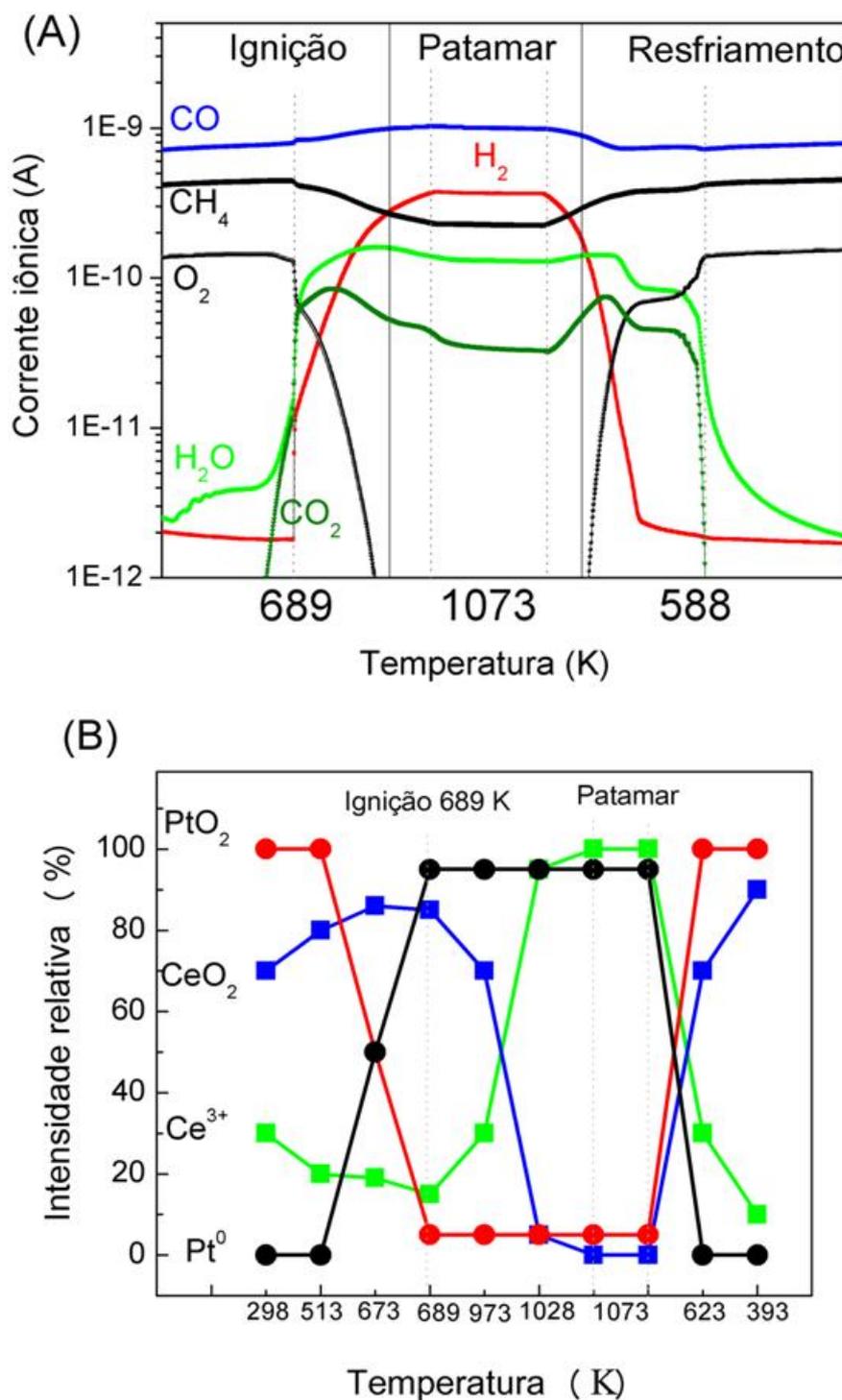


Figura 6.22 (A) Evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas do catalisador I- Pt/CA-H₂-B durante aquecimento em atmosfera de CH₄/O₂ até 1073 K e posterior resfriamento. (B) Análise semiquantitativa das espécies reduzidas e oxidadas de Pt e Ce obtidas da evolução das LB dos espectros de XANES-OPM das bordas L_{III} da Pt e do Ce referentes à Fig. 6.21 em função da temperatura.

específicos [22], os quais revelam o importante papel que Ce exerce sobre os sítios de Pt reduzidos conferindo maior atividade e estabilidade com o tempo em reação ao catalisador contendo Ce. E, finalmente, pode-se concluir que a reação de OPM ocorre via mecanismo indireto, ou seja, combustão-reforma, conforme proposto pela primeira vez por PRETTRE e colaboradores [51].

Poder-se-ia pensar que a ativação do catalisador contendo Ce em alta temperatura sob He:H₂ proporcionaria um efeito interessante sobre a estabilidade na OPM para I-Pt/CA-H₂-A devido à possibilidade de maior interação metal-suporte previsto dos resultados de RTP-H₂, XANES e EXAFS apresentados neste capítulo. Na Figura 6.23 estão apresentados os espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt adquiridos sob atmosfera de reação, a 1073 K, para o catalisador I-Pt/CA-H₂-A com sua correspondente evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas. Verifica-se apenas uma sutil redução da temperatura de ignição que sugere que uma maior interação metal-suporte poderia estar colaborando com a transferência de carga via Pt-O-Ce e facilitando a redução da Pt [11]. Todavia, percebe-se pelos dados do espectrômetro de massas (Fig 6.23(B)) que a razão H₂/CO tende a ser inferior àquela obtida para este catalisador ativado a 773 K (Fig. 6.22(A)), pois um menor sinal de H₂ foi detectado.

Os espectros de XANES-OPM mostraram a redispersão de Pt para I-Pt/CA cuja menor mobilidade das espécies Pt-O-Ce, conferiram-lhe alta atividade e estabilidade a este catalisador. Em contrapartida, a redispersão de Pt para I-Pt/A foi desfavorecida pela cristalização da alumina e sinterização metálica. Sob atmosfera de reação, a 1073 K, a intensidade da LB do catalisador I-Pt/A-H₂-B indica que Pt parece totalmente reduzida e não apresenta sinais de reoxidação com o resfriamento sob atmosfera de reação a partir de 588 K. Isto sugere que Pt deve ter sinterizado sob as condições de OPM não sendo capaz de reoxidar-se. Para confirmar isto, a amostra usada no experimento de XANES-OPM foi submetida a uma análise de XANES-O₂ durante aquecimento a 10 K/min até 873 K sob fluxo de 100 mL/min de O₂:He (1:5), que está apresentada na Figura 6.24. Durante todo o aquecimento não se observa nenhuma alteração da LB, confirmando a sinterização da Pt sob as condições de OPM.

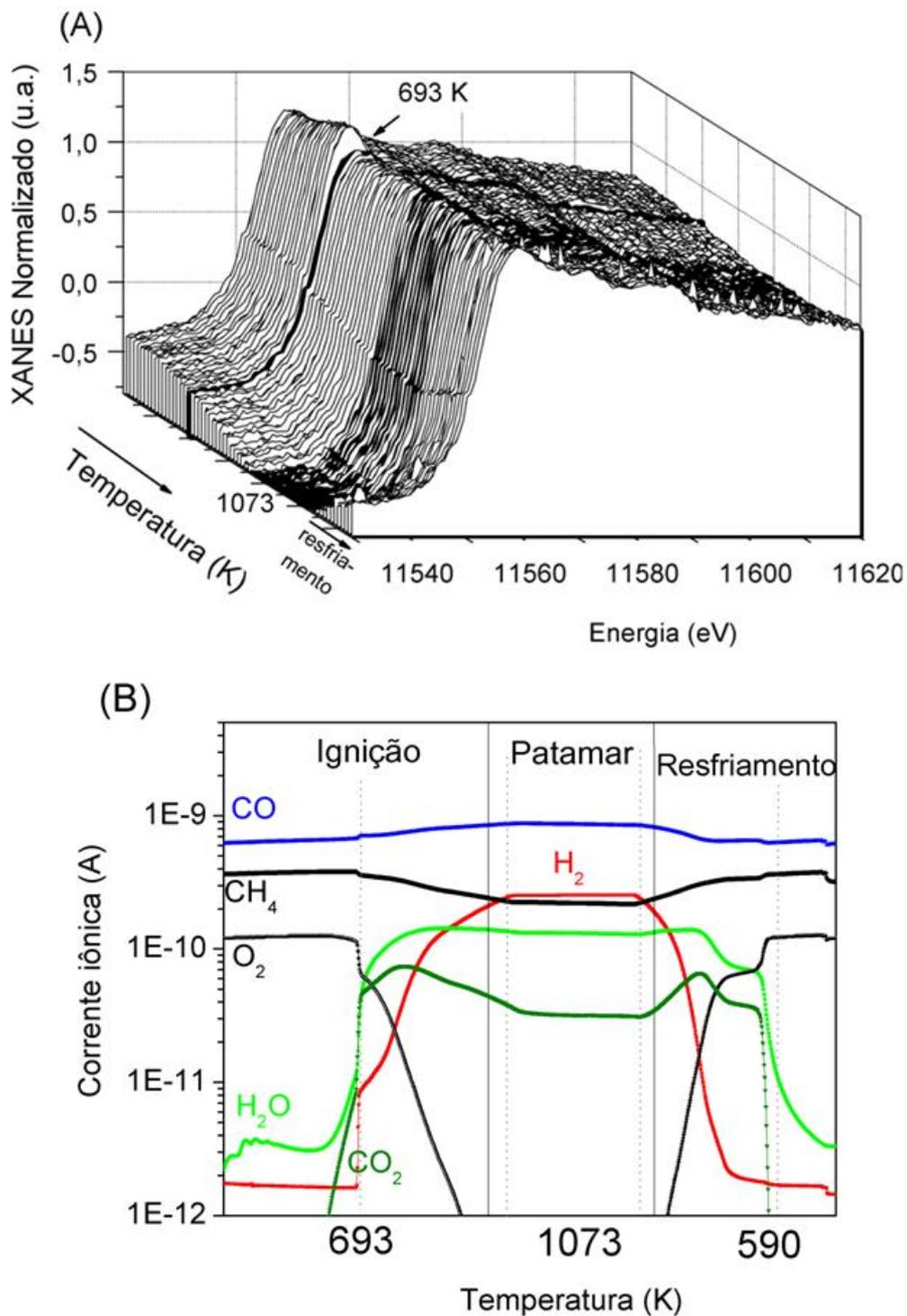


Figura 6.23 (A) XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra I-Pt/CA-H₂-A (ativada a 1073 K sob fluxo de He:H₂ (95:5)) durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH₄/O₂ (2:1). (B) Correspondente evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas.

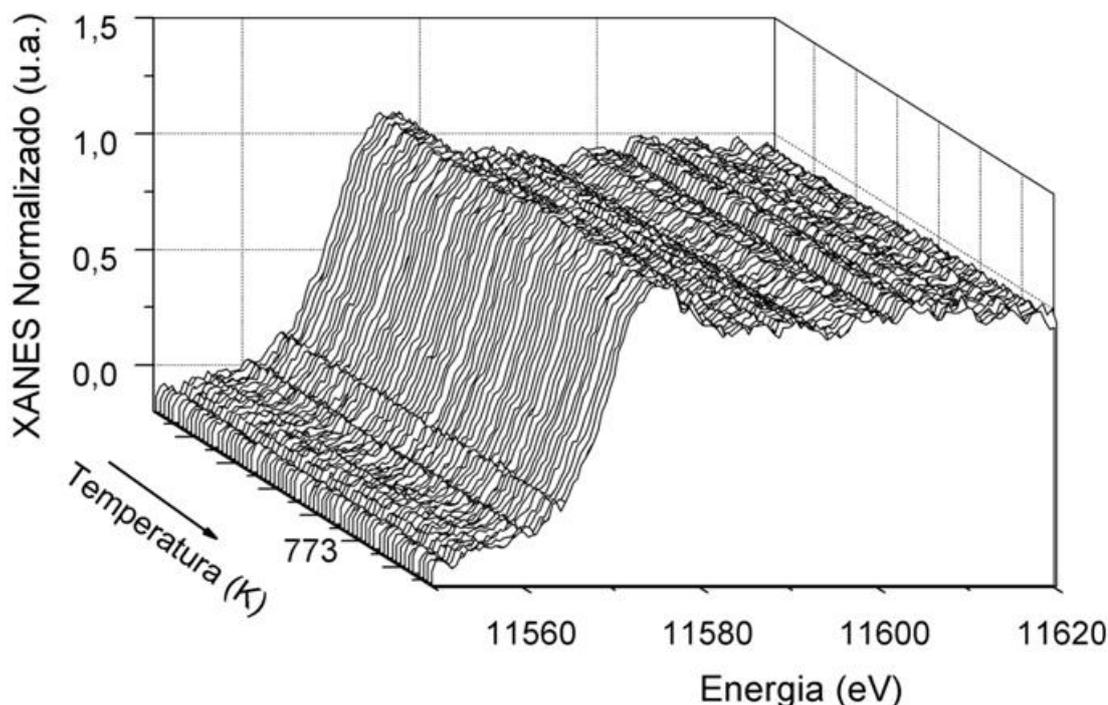


Figura 6.24- XANES-O₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra do catalisador I-Pt/A-H₂-B após ser submetido às análises de XANES-OPM a 1073 K. Aquisição durante aquecimento a 10 K/min até 873 K sob fluxo de O₂:He (1:5).

6.2 O Efeito do Suporte na Atividade e Estabilidade dos Catalisadores de Pt Suportados nos Óxidos Mistos CeO₂-Al₂O₃ Preparados pelo Método Sol-Gel

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que toda a argumentação sobre o efeito promotor de CeO₂ nas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas, bem como na performance catalítica dos catalisadores convencionais de Pt proposta no item 4.2 e [1] se aplicam aos *catalisadores sol-gel da série I*, I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B. Contudo, as análises revelam que a utilização de alumina e do óxido misto céria-alumina obtidos pelo método sol-gel como suportes destes materiais confere-lhes particularidades tais como uma interface metal-suporte mais evidente, capaz de evidenciar o efeito do suporte em catalisadores de Pt suportada aplicados às reações de reforma do metano.

Análises estruturais revelaram que as nanopartículas de Pt bem dispersas e com diâmetros em torno de 1 nm estão presentes em ambos os catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B. Os ajustes dos dados de EXAFS *in situ* do catalisador reduzido I-Pt/CA-H₂-B (Figs. 6.10 e 6.11) revelaram contrações significativas das ligações Pt-Pt e uma contribuição

muito importante do espalhamento Pt-O a 773 K e também após o resfriamento a 298 K, mostrando claramente o recobrimento de considerável parte da superfície dos *nanoclusters* de Pt pelo óxido de Ce (25%) (Tab. 6.4), também verificado dos resultados da adsorção de CO na DRIFTS (Fig. 6.14). O aumento da temperatura de tratamento levou a maiores percentuais de recobrimento (30%). A redução dos NC_{Pt-Pt} para ambos os catalisadores mostrou que o aumento de temperatura leva a uma mudança morfológica das nanopartículas de Pt, de esféricas a uma forma achatada. Além disto, o método sol-gel proporcionou a obtenção de suportes de grande estabilidade, especialmente para o suporte contendo Ce, o qual evita a mobilidade dos óxidos de Pt e sinterização metálica com o tempo sob fluxo contínuo de reação e leva à desativação do catalisador [1], como no caso da alumina para I-Pt/A. Esta propriedade proporcionou ao catalisador I-Pt/CA-H₂-B boa estabilidade durante as 24 horas sob fluxo de OPM a 1073 K em detrimento da desativação sofrida por I-Pt/A-H₂-B (Fig. 6.17), além de melhor performance, melhor estabilidade e maior razão molar H₂/CO que o respectivo catalisador convencional (Fig. 4.4(A-c e B)).

O alto grau de vacância nos orbitais *5d* da Pt do catalisador reduzido I-Pt/CA-H₂-B revelado através dos perfis de XANES (Fig. 6.12(B)) indicam o efeito eletrônico promovido por Ce e confirmam o caráter oxidado dessa amostra, dando fortes indícios da interação metal-suporte. Os perfis de RTP-H₂ (Fig. 6.3) reafirmaram uma boa interação entre Pt e céria e revelaram a redução desta última em temperatura tão baixa quando das espécies metálicas, indicando a presença de céria superficial. As análises de XANES durante os tratamentos de oxi-redução mostram que no catalisador I-Pt/CA-H₂-B, Pt é facilmente reoxidada em atmosfera oxidante em temperaturas próximas a 773 K (Fig. 6.6(A)). A Pt se reoxida quase instantaneamente pela mudança de atmosfera a 773 K, porém não tem o mesmo perfil oxidado do catalisador fresco (início do RTP-H₂). Ce também é reoxidado em torno de 773 K (Fig. 6.6(B)) e, da mesma forma da Pt, não tem o mesmo perfil de Ce(IV) do catalisador fresco (Fig. 6.5(B)), mantendo algum caráter de Ce(III) nesta temperatura. Estes resultados sugerem que o tratamento redutivo prévio provocou mudanças desta Pt no suporte, seja na sua dispersão ou no ancoramento desta no suporte. O aquecimento posterior do catalisador reoxidado em atmosfera oxidante, bem como o tratamento térmico em atmosfera oxidante do catalisador reduzido em patamares de temperatura mostram que a Pt não sofre posterior reoxidação com o aumento de temperatura. Em altas temperaturas de atmosfera oxidante (973 K) (Fig. 6.8), entretanto, verifica-se a redução da mesma. O mesmo efeito acontece para o catalisador I-Pt/A-H₂-B, porém a Pt parece mais sensível à redução com o aquecimento em atmosfera oxidante, ocorrendo em 923 K. Verifica-se que Ce está cada vez

mais reduzido após os ciclos de oxidação-redução (Figs. 6.3 e 6.9(B)) consolidando a discussão proposta sobre a formação de uma espécie de aluminato superficial de platina bastante estável com o suporte contendo céria pelo tratamento em atmosfera redutora a alta temperatura [11], onde Ce tem um caráter mais reduzido que da céria *bulk* e espécies oxidadas de Pt e Ce (Pt(CeO_x), de mais difícil redução são formadas. Os espectros de XANES-OPM mostraram a redispersão de Pt para I-Pt/CA (Fig. 6.22(A)) cuja menor mobilidade das espécies Pt-O-Ce, conferiram-lhe alta atividade e estabilidade. Em contrapartida, a redispersão de Pt para I-Pt/A (Fig. 6.21(A)) foi desfavorecida pela cristalização da alumina e sinterização metálica. Os espectros de XANES indicam uma transferência de carga, intermediada pela temperatura, do suporte contendo Ce para os *clusters* de Pt devido à ligação destes últimos em sítios de vacância específicos [22]. Em adição, a ignição de I-Pt/CA ocorre em menor temperatura (Fig. 6.23(A)), onde Pt se reduz novamente e as espécies de Pt pré-reduzidas são estabilizadas pela presença de Ce, permitindo que o equilíbrio $PtO_x \rightleftharpoons Pt^0_{dispersa}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado, evitando o crescimento das nanopartículas e conferindo maior estabilidade com o tempo em reação ao catalisador contendo Ce.

A evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante o aquecimento dos catalisadores sob atmosfera de OPM (Fig. 6.24(A)) deixa claro que o mecanismo da OPM se dá de forma indireta, do tipo combustão-reforma [49], produzindo H₂O e CO₂ inicialmente a baixas temperaturas, os quais reagem com o excesso de metano para produzir CO e H₂, onde ocorre a ignição do catalisador. No caso do catalisador I-Pt/CA, Pt e Ce estão predominantemente na forma oxidada na etapa de combustão, reduzindo-se gradativamente até a ignição, onde Pt atinge seu máximo de redução a 689 K. Pt na forma reduzida sob condições de OPM previne a sinterização via formação de PtO_x móvel e volátil. Ce, por sua vez, sofre redução mais lenta com o aumento de temperatura acompanhado da crescente produção de H₂ e CO, cujo máximo é observado a 1073 K, quando Ce está completamente reduzido.

A atividade catalítica dos *catalisadores sol-gel da série I* assemelha-se bastante à dos catalisadores convencionais, cujo valor de TOF é duas vezes maior para o catalisador contendo Ce (Tab. 6.5), indicando que o suporte influencia na velocidade e frequência de consumo de metano na RVM, resultado que contradiz o estudo reportado por WEI e IGLESIA [12,25]. Valores similares de TOF_{CH₄} na RVM poderiam ser esperados para ambos os catalisadores, em razão deles apresentarem similares de E_a^{ap} (65 ± 1 kJ/mol), semelhantes

dispersões de Pt estimadas do NC_{Pt-Pt} e distâncias interatômicas Pt-Pt. Entretanto, verificou-se, pela menor dispersão metálica calculada dos dados de DCE a 543 K, que a presença de céria diminui a densidade de sítios de Pt disponíveis para a reação, mas leva a uma maior acessibilidade do CH_4 aos sítios ativos e a um maior valor de TOF para a RVM. O efeito da preparação sol-gel, por sua vez, refletiu numa dispersão metálica ainda menor para I-Pt/CA, mas maior valor de TOF_{CH_4} , que o respectivo catalisador convencional.

Esses resultados só fazem sentido se alguma fração dos sítios de Pt fosse bloqueados por C^* proveniente da dissociação do metano via mecanismo da primeira abstração de H como única etapa limitante, proposto por WEI e IGLESIA [12,25], tal que a interface Pt(CeO_x) resultante do o recobrimento das partículas de Pt pelo óxido de cério funcione como um suprimento de oxigênio para a remoção desse C^* ativo adsorvido da superfície metálica, capaz de disponibilizar os sítios metálicos na superfície do catalisador para a ativação de outras moléculas de metano. Nas reformas a vapor e seca, os co-reagentes H_2O e CO_2 , respectivamente, removeriam o carbono quimissorvido [12,25]. Entretanto, a oxidação da superfície de CeO_x pela H_2O e CO_2 são termodinamicamente favoráveis a temperaturas mais baixas que 973 K [35] e a transferência de oxigênio da H_2O e CO_2 para a superfície metálica via interface metal- CeO_2 é relevante, semelhante ao que foi demonstrado para oxidação de CO em catalisadores metal- CeO_2 [35-39]. Assim, o aumento do valor de TOF_{CH_4} com a adição de Ce reflete o menor acúmulo de carbono nos sítios ativos desse catalisador através do mecanismo de “limpeza” da superfície de Pt [29,30,40].

Os resultados de atividade catalítica apresentados estão em bom acordo com os cálculos teóricos do processo de RVM [35], que demonstraram que a reação é controlada cineticamente pela etapa de dissociação do metano, dominante a altas temperaturas, e a etapa de formação de CO, dominante a menores temperaturas. Segundo os mesmos autores, carbono com grande estabilidade é facilmente depositado na superfície de platina (apresenta a ΔG dentre os metais estudados) e uma alta concentração de O^* na superfície é necessária para a gaseificação do coque por meio da reação $C^* + O^* \rightleftharpoons CO$. Sendo assim, um catalisador suportado num óxido misto contendo céria, cuja alta capacidade de estocagem de oxigênio é uma de suas principais propriedades catalíticas, é capaz de fornecer oxigênio às partículas de Pt depositadas via interface metal-suporte.

Com base nestas considerações e nos resultados obtidos para o catalisador I-P/CA- H_2 -B, a Figura 6.25 apresenta o esquema proposto para o mecanismo indireto da OPM, governado por duas etapas limitantes fortemente dependentes da temperatura, a dissociação

do metano e a remoção de carbono, e sob influência do suporte: após o catalisador ser ativado em H_2 a 773 K, resfriado e a atmosfera ser alterada para de OPM ($CH_4:O_2 = 2:1$ (v/v)), Pt é reoxidada constituindo de uma estrutura tipo “caroço-casca”, onde nanopartículas bem pequenas de Pt metálica são envolvidas pela superfície oxidada, e uma interface metal-suporte ancora estas espécies de forma bastante estável; esta interface pode ser interpretada como o aluminato superficial de Pt e Ce (neste caso, reduzido) que recobre as partículas de Pt, além de cristalitos de CeO_2 que estão presentes; com o aquecimento sob atmosfera de OPM, metano é ativado na superfície do óxido de Pt, sofre combustão e forma CO_2 e H_2O ; o ancoramento do metal no suporte evita a sublimação do PtO_x e sinterização metálica; à medida que a temperatura aumenta, a transferência de elétrons de CeO_2 via interface metal-óxido (Pt-O-CeAl) promove a redução metálica levando o catalisador à ignição pela dissociação do metano nos sítios do tipo defeitos da Pt e formando H_2 e C^* quimissorvido; nesta etapa a Pt reduzida sob alta temperatura sofre um achatamento sobre o suporte e maior recobrimento por ele, o que conserva algum caráter positivo na Pt e evita sua sinterização; o C^* quimissorvido tende a recobrir a superfície da Pt obstruindo os sítios de ativação do metano; a 1073 K, parte da H_2O é capaz de reoxidar o C^* quimissorvido e a nanopartícula de Pt está em grande parte decorada pelo suporte, cujo Ce está praticamente todo reduzido; H_2O e CO_2 são ativados na superfície da céria reduzida, reoxidando-a parcialmente; pela interface metal-suporte, a céria transfere o oxigênio para a superfície da Pt de modo a remover o carbono e formar CO.

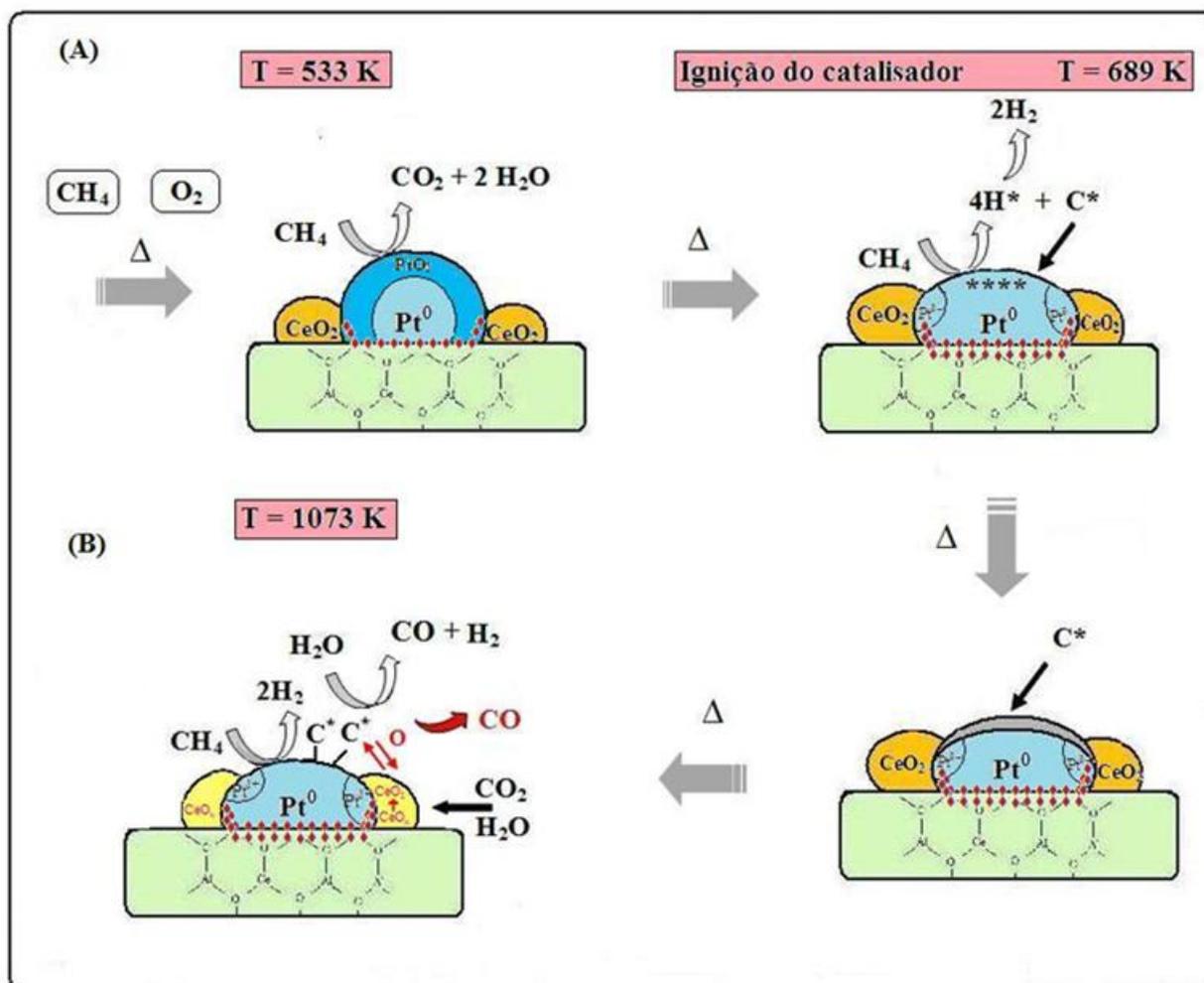


Figura 6.25 Esquema do mecanismo indireto da OPM sob influência do suporte, envolvendo duas etapas limitantes fortemente dependentes da temperatura, a dissociação do CH_4 e a remoção de carbono. (A) Combustão do CH_4 com formação de CO_2 e H_2O ; Pt é reduzida e promove a ignição o catalisador pela dissociação do metano nos sítios do tipo defeitos, formando H_2 e C^* quimissorvido. (B) Reforma do CH_4 pela ativação da H_2O e CO_2 na superfície da céria reduzida, que transfere o oxigênio para a superfície da Pt de modo a remover o C^* e formar CO .

6.3 Conclusões Parciais

Os resultados deste capítulo contribuem significativamente para a elucidação do efeito do suporte na atividade catalítica e na estabilidade dos catalisadores de Pt suportada em alumina e céria-alumina (I-Pt/A e I-Pt/CA) aplicados às reações de reforma e oxidação do

metano, assim como num maior entendimento do mecanismo da OPM. O efeito promotor de CeO_2 nas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas, bem como na performance catalítica dos catalisadores convencionais de Pt proposta no item 4.2 foram reafirmadas para os *catalisadores sol-gel da série I*, I-Pt/A- H_2 -B e I-Pt/CA- H_2 -B. Contudo, a preparação dos catalisadores a partir de óxidos mistos obtidos pelo método sol-gel permitiu que propriedades estruturais e eletrônicas distintas destes materiais colaborassem fortemente para a elucidação de tal efeito. Os resultados mostraram que o óxido de cério desempenha um papel chave nas propriedades superficiais, estruturais e eletrônicas dos catalisadores de Pt. As principais conclusões desse estudo, portanto, são as seguintes:

- A interface metal-suporte e a natureza do suporte exercem um papel de grande importância no acesso e estabilidade dos sítios de Pt;
- A interação entre Pt e céria se dá como uma espécie de aluminato superficial de grande estabilidade que se caracteriza pelo recobrimento dos *nanoclusters* de Pt pelo óxido de Ce, inibindo a sinterização de Pt por difusão superficial na presença de O_2 . A alta estabilidade térmica do suporte contendo Ce e sua habilidade de ancorar nanopartículas de Pt metálica evitam a migração e coalescência dos cristalitos metálicos;
- O alto grau de vacância nos orbitais *5d* da Pt do catalisador reduzido I-Pt/CA- H_2 -B revelado através dos perfis de XANES confirmam o caráter oxidado dessa amostra e, aliados aos espectros de XANES que indicam uma transferência de carga, intermediada pela temperatura, do suporte contendo Ce para os *clusters* de Pt devido à ligação destes últimos em sítios de vacância específicos, dão fortes indícios do efeito eletrônico promovido por Ce assim como da interação metal-suporte;
- Os espectros de XANES-OPM mostraram a redispersão de Pt para I-Pt/CA cuja menor mobilidade das espécies Pt-O-Ce, conferiram-lhe alta atividade e estabilidade, em detrimento da redispersão de Pt para I-Pt/A, desfavorecida pela cristalização da alumina e sinterização metálica;
- A ignição de I-Pt/CA ocorre em menor temperatura, onde Pt se reduz novamente e as espécies de Pt pré-reduzidas são estabilizadas pela presença de Ce, permitindo que o equilíbrio $\text{PtO}_x \rightleftharpoons \text{Pt}^0_{\text{dispersa}}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado, tal que o crescimento das nanopartículas é suprimido conferindo maior estabilidade com o tempo em reação ao catalisador contendo Ce;
- Análises de EXAFS permitiram verificar o recobrimento de 25-30% da superfície metálica por oxigênio do suporte;

- A técnica de XAFS *in situ* mostrou-se uma ferramenta poderosa na caracterização desses materiais, especialmente por revelar características superficiais enquanto define-se essencialmente como uma técnica *bulk*;
- O catalisador contendo Ce obtido pelo método sol-gel apresenta melhor estabilidade e maior razão H_2/CO que o respectivo catalisador convencional;
- A presença de céria diminui a densidade de sítios de Pt disponíveis para a reação, mas leva a uma maior acessibilidade do CH_4 aos sítios ativos e a um maior valor de TOF_{CH_4} para a RVM;
- O mecanismo da OPM se dá de forma indireta, produzindo H_2O e CO_2 inicialmente a baixas temperaturas, os quais reagem com o excesso de metano para produzir CO e H_2 , sendo controlado por duas etapas fortemente dependentes da temperatura: a ativação do metano e a oxidação de carbono;
- A 1073 K sob condições de OPM, Pt e Ce estão em suas formas reduzidas, onde Ce exerce o importante papel de fornecer oxigênio para reoxidar o carbono proveniente da dissociação do metano nos sítios de Pt reduzidos, limpando a superfície metálica e mantendo o catalisador ativo;
- O efeito do suporte na velocidade e frequência de reação de RVM foi comprovado e sua contribuição na OPM está relacionada à sua estabilidade termo-estrutural, capacidade de ancorar e dispersar a partícula metálica e capacidade de fornecer oxigênio para reoxidar o carbono e limpar a superfície da Pt.

6.4 Referências Bibliográficas

1. FERREIRA, A. P.; ZANCHET, D.; ARAÚJO, J. C. S.; LIBERATORI, J. W. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. The effects of CeO_2 on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by *in situ* temperature resolved XAFS and TEM analysis. *Journal of Catalysis*, v. 263, p. 335–344, **2009**.
2. MANSOUR, A. N.; SAYERS, D. E.; COOK, JR., J. W. X-ray absorption studies of some platinum oxides, *Journal of Physical Chemistry*, v. 88, p. 1778-1781, **1984**.

3. LIESKE, H.; LIETZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen and hydrogen treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature programmed reduction, adsorption and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 8-16, **1983**.
4. RINALDI, R.; FUJIWARA, F. Y.; SCHUCHARDT, U. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. *Applied Catalysis A: General*, v. 315, p. 44-51, **2006**.
5. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.
6. YING, J. Y.; TSCHÖPE, A.; SCHAADT, D.; BIRNINGER, R. Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation. *Nanostructured Materials*, v. 9, p. 423-432, **1997**.
7. AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; JULBE, A.; DALMAZIO, L.; GUIZARD, C. Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: preparation of coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 15-25, **2002**.
8. YAO, H.C.; YAO, Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. oxygen storage. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254-265, **1984**.
9. TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a support for catalysis: a review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 17, p. 3393-3403, **2005**.
10. PINO, L.; VITA, A.; CORDARO, M.; RECUPERO, V.; HEGDE, M. S. A comparative study of Pt/CeO₂ catalysts for catalytic partial oxidation of methane to

- syngas for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 135-146, **2003**.
11. FAN, J.; WU, X.; RAN, R.; WENG, D. Influence of the oxidative/reductive treatments on the activity of Pt/Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ catalyst. *Applied Surface Science*, v. 245, p. 162–171, **2005**.
 12. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370-383, **2004**.
 13. WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 4094-4103, **2004**.
 14. BROWN, M.; PIEIERLS, R.; STERN, E.; White lines in X-ray absorption, *Physical Review B*, v. 15, p. 738-744, **1977**.
 15. SHELI MOV, B.; LAMBERT, J.-F.; CHE, M.; DIDILLON, B. Initial steps of the alumina-supported platinum catalysts preparation: A molecular study by ¹⁹⁵Pt NMR, UV-visible. EXAFS and Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis* v. 185, p. 462-478, **1999**.
 16. PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; BERGERET, G.; FRÉTY, R.; TOURNAYAN, L. Reduction of ceria with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 90(5), p. 773-781, **1994**.
 17. MILL G. A.; WELLER S.; CORNELIUS E. B. Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum, *Actes du Zieme Congress. International de Catalyst*, v. 2, Paris, **1962**.

18. KOTANI, A.; JO, T.; PARLEBAS, J. C. Many-body effects in core level. Spectroscopy of rare earth compounds. *Advances in Physics*, v. 37, p. 37-85, **1988**.
19. DEXPERT, H.; KARNATAK, R. C.; ESTEVA, J. M.; CONNERADE, J. P.; GASGNIER, M.; CARO, P. E.; ALBERT, L. L₃ edge X-ray absorption spectrum of CeO₂: crystal structure. *Physical Review B*, v. 36, p. 1750-1753, **1987**.
20. RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; REQUEJO, F. G.; CRAIEVICH, A. F.; WEIC, J.; AVALOS-BORJAD, M.; IGLESIA, E. Complementary methods for cluster size distribution measurements: supported platinum nanoclusters in methane reforming catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, p. 299-307, **2005**.
21. VAARKAMP, M.; MILLER, J. T.; MODICA, F. S.; KONINGSBERGER D. C. On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt/ γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 294–305, **1996**.
22. KANG, J. H.; MENARD, L. D.; NUZZO, R. G.; FRENKEL, A. I. Unusual NON-bulk properties in nanoscale materials: thermal metal-metal bond contraction of γ -alumina-supported Pt catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 12068-12069, **2006**.
23. RIGUETTO, B. A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C. M. P.; PETROV, A.; BUENO, J. M. C. Surface behavior of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 5349-5358, **2004**.
24. ANDERSON, A. B.; MALONEY, J. Activation of methane on iron, nickel, and platinum surface. A molecular orbital study. *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, p. 809-812, **1988**.

25. WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, v. 225, p.116–127, **2004**.
26. ARAÚJO, J. C. S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G.; BUENO, J. M. C. The effects of La_2O_3 on the structural properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by the sol–gel method and on the catalytic performance of $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Applied Catalysis. B: Environment*, v. 84, p. 552-562, **2008**.
27. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W.H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the properties of $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for team reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 107-116, **2007**.
28. CHOUDHARY, T. V.; GOODMAN, D. W. Methane activation on Ni and Ru model catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, p. 9–18, **2000**.
29. ARAÚJO, J. C. S. Efeito do teor de Pt e La_2O_3 no desempenho catalítico de catalisadores de $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor e oxidação parcial do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos-SP, **2008**.
30. FEIO, L. S. F. Efeito do teor de CeO_2 na atividade e estabilidade dos catalisadores de $\text{Pd/ CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados na reforma do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos-SP, **2006**.
31. ALSTRUP, I.; TAVARES, M. T. The kinetics of carbon formation from $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ on a silica-supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*. v. 135, p. 147-155. **1992**.
32. SANDOVAL, V. H.; GIGOLA, C. E. Characterization of Pd and $\text{Pd---Pb}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. A TPR-TPD study. *Applied Catalysis A: General*, v. 148, p. 81-96, **1996**.

33. BENGAARD, H. S.; NØRSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 365–384, **2002**.
34. JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEISA, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEGC, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 147-160, **2008**.
35. OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152-160, **1998**.
36. ZAFIRIS, G.S., GORTE, R.J. Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh. *Journal of Catalysis*, v. 139, p. 561-567, **1993**.
37. ZAFIRIS, G.S., GORTE, R.J. Evidence for a Second CO Oxidation Mechanism on Rh/Ceria. *Journal of Catalysis*, v. 143, p. 86-91, **1993**.
38. GORTE, R. J.; ZHAO, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. *Catalysis Today*, v. 104, p. 18-24, **2005**.
39. NIBBELKE, R. H.; CAMPMAN, M. A. J.; HOEBINK, J. H. B. J.; MARIN, G. B. *Journal of Catalysis*, v. 171, p. 358-376, **1997**.
40. FLEISCH, T. H.; HICKS, R. F.; BELL, A. T. An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 87(2), p. 398-413, **1984**.

41. ARAÚJO, J. C. S. Efeito do teor de Pt e La_2O_3 no desempenho catalítico de catalisadores de Pt/ La_2O_3 - Al_2O_3 na reforma a vapor e oxidação parcial do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos-SP, **2008**.
42. BARTHOLOMEW, C. H., BUTT, J. B. Catalysts Deactivation. *Elsevier Science Publishers B.V.*, Amsterdam, v. 85, **1991**.
43. ROSTRUP-NEILSEN, J. R. Catalytic steam reforming. *Catalysis: Science and Technology*, Springer, **1984**.
44. HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Isotopic GCMS of the mechanism of the methane partial oxidation to synthesis gas. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 10568-10571, **1998**.
45. RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts, *Applied Catalysis. A: General*, v.334, p.259-267, **2008**.
46. B.C. ENGER, R. LØDENG, A. HOLMEN, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis. A: General*, v. 346, p. 1-27, **2008**.
47. YAKE, D.; ROSYNEK, M. P.; KHARAS, K. C. C.; LUNSFORD, J. H. *Journal of Catalysis*, v. 132, p. 117-, **1991**.
48. FATHI, M.; MONNET, F.; SCHUURMAN, Y.; HOLMEN, A.; MIRODATOS, C. Reaction oxygen species on platinum gauzes during partial oxidation of methane into synthesis gas. *Journal of Catalysis*, v. 190, p. 439-445, **2000**.
49. WANG, O D.; DEWAELE, A. M.; GROOTE, D. E.; FROMENT, G. F. Reaction Mechanism and Role of the Support in the Partial Oxidation of Methane on Rh/ Al_2O_3 *Journal of Catalysis*, v. 159, p. 418-426, **1996**.

50. HICKMAN, D. A.; SCHMIDT, L. D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths, *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 267-282, **1992**.
51. PRETTRE, M.; EICHNER, C. H.; PERRIN, M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Transactions Faraday Society*, v. 43, p. 335-340, **1946**.
52. J.D. GRUNWALDT, S. HANNEMANN, C.G. SCHROER, A BAIKER, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 8674-8680, **2006**.
53. HORN, R.; WILLIAMS, K. A.; DEGENSTEIN, N. J.; BITSCH-LARSEN, A.; DALLE NOGARE, D.; TUPY, S. A.; SCHMIDT, L. D. Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 380-393, **2007**.

7 Influência do método de adição de Pt e promoção de CeO₂ nas propriedades e estabilidade dos catalisadores de Pt obtidos pelo método sol-gel aplicados na oxidação parcial do metano

O método de preparação sol-gel têm sido uma importante ferramenta usada neste trabalho para a obtenção de óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ com características diferenciadas, tais que a interface metal-suporte nos catalisadores de Pt suportada pôde ser ressaltada. Dentre suas várias vantagens, o método promove interações singulares metal-óxido e óxido-óxido numa estrutura mesoporosa, as quais direcionarão o estado de oxidação da Pt dos catalisadores aplicados à OPM, além da sua estabilidade e capacidade de oxi-redução, dispersão e o tamanho das partículas de Pt. Essas propriedades são de grande interesse para os catalisadores de oxidação catalítica e para o entendimento dos parâmetros que regem o controle da interface metal-suporte. Dada a grande abrangência e complexidade do assunto, este capítulo tem como objetivo apenas iniciar uma investigação sobre a influência do método de adição de Pt no estado de oxidação, reatividade e estabilidade das espécies metálicas dos catalisadores através da síntese e algumas caracterizações dos catalisadores Pt/ Al₂O₃ promovidos por CeO₂ via método sol-gel em única etapa, a fim de comparar com aqueles obtidos pela impregnação de Pt nos suportes sol-gel (capítulo 6).

7.1 Propriedades Texturais, Estruturais e Eletrônicas dos Catalisadores de Pt Obtidos em Única Etapa pelo Método Promovido por CeO₂

Os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/12CeO₂-Al₂O₃ sintetizados em uma única etapa sol-gel pela adição do precursor de Pt na etapa de preparação da Al₂O₃ e do óxido misto CeO₂-Al₂O₃ (contendo 12 % m/m de CeO₂) pelo método sol-gel e calcinados sob fluxo de ar sintético super seco a 773 K (item 3.2.4) são identificados como *catalisadores sol-gel da série U* neste trabalho para diferenciá-los de outras séries de catalisadores apresentadas. Os catalisadores contêm 1,0 % m/m de Pt e são simbolizados por U-Pt/A e U-Pt/CA, respectivamente, neste capítulo. A fim de analisar a influência do método de adição de Pt no estado de oxidação, reatividade e estabilidade das espécies metálicas dos catalisadores, os mesmos serão comparados aos *catalisadores sol-gel da série I* apresentados no capítulo 6. As

particularidades de cada série podem ser comparadas apesar da diferença de tratamento térmico na etapa de preparação: os *catalisadores sol-gel da série I* têm os suportes previamente calcinados em ar a 1223 K enquanto os *catalisadores sol-gel da série U* apresentam apenas a etapa de calcinação a 773 K. Apesar disto, um catalisador obtido por impregnação do suporte $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 773 K foi preparado (I-Pt/CA₇₇₃-O₂-B) e caracterizado por algumas técnicas para maior embasamento das particularidades de cada série.

Os catalisadores sol-gel U-Pt/A e U-Pt/CA foram submetidos a diferentes condições de tratamento térmico neste capítulo, as quais estão sumarizadas na Tabela 7.1. O conteúdo de platina e céria das amostras determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX) estão apresentados na Tabela 7.2. Verifica-se que a adição do precursor de Pt durante a etapa de hidrólise dos xerogéis não comprometeu a obtenção de teores comparáveis de Pt nos catalisadores, obtendo-se valores em torno de $1,05 \pm 0,10$ % m/m de Pt e $12,6 \pm 1,00$ % m/m de CeO₂ para os catalisadores contendo céria, em bom acordo com os valores nominais.

Tabela 7.1 Condições dos tratamentos térmicos dos *catalisadores sol-gel da série U*

	Amostra de partida	Atmosfera	Temperatura (K)	Duração (h)
U-Pt/A-O ₂ -B	U-Pt/A Precursor*	Ar sintético	Baixa - 773	4
U-Pt/A-O ₂ -C	U-Pt/A Precursor*	Ar sintético	Alta - 1223	6
U-Pt/A-O ₂ -A	U-Pt/A-O ₂ -B	Ar sintético	Alta - 1073	24
U-Pt/A-H ₂ -B	U-Pt/A-O ₂ -B	He:H ₂	Baixa - 773	2
U-Pt/A-H ₂ -B*	U-Pt/A Precursor*	He:H ₂	Baixa - 773	2
U-Pt/A-H ₂ -A	U-Pt/A-O ₂ -B	He:H ₂	Alta - 1073	24
U-Pt/CA-O ₂ -B	U-Pt/CA Precursor*	Ar sintético	Baixa - 773	4
U-Pt/CA-O ₂ -C	U-Pt/CA Precursor*	Ar sintético	Alta - 1223	6
U-Pt/CA-O ₂ -A	U-Pt/CA-O ₂ -B	Ar sintético	Alta - 1073	24
U-Pt/CA-H ₂ -B	U-Pt/CA-O ₂ -B	He:H ₂	Baixa - 773	2
U-Pt/CA-H ₂ -B*	U-Pt/CA Precursor*	He:H ₂	Baixa - 773	2
U-Pt/CA-H ₂ -A	U-Pt/CA-O ₂ -B	He:H ₂	Alta - 1073	24

*Catalisador após secagem do xerogel à temperatura ambiente antes de qualquer tratamento térmico.

U-Pt/A-H₂-B* e U-Pt/CA-H₂-B*: Catalisador reduzido a 773 K por 2 h a partir do xerogel seco à temperatura ambiente antes de qualquer tratamento térmico

Tabela 7.2 Análise química, propriedades texturais e tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO₂ (D_{DRX}) dos catalisadores sol-gel da série U

Amostras	% Pt (FRX)	% CeO ₂ (FRX)	D _{DRX} Pt (nm)	D _{DRX} CeO ₂ (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
U-Pt/A-O ₂ -B	1,02 ± 0,03 (1,16 ± 0,08) ^a	-	n.d.	-	276	0,27	3,6
U-Pt/A-H ₂ -B	-	-	n.d. (5,1) ^b	-	-	-	-
U-Pt/A-O ₂ -C	1,05 ± 0,05	-	21,0 (14,3) ^c	-	99	0,25	7,8
U-Pt/CA-O ₂ -B	1,08 ± 0,01 (1,07 ± 0,02) ^a	12,6 ± 0,9	n.d.	4,8 (8,9) ^c	232	0,21	3,6
U-Pt/CA-H ₂ -B	-	-	n.d. (4,8) ^b	4,7 (n.d.) ^{b,d}	-	-	-
U-Pt/CA-O ₂ -C	1,06 ± 0,10	12,8 ± 0,9	10,5 (11,0) ^c	12,4 (8,2) ^d	83	0,17	5,8
I-Pt/CA ₇₇₃ -O ₂ -B	1,18 ± 0,10	12,3 ± 1,00	n.d.	6,7 (n.d.) ^d	210	0,21	3,8

^a Precursor do catalisador - xerogel seco à temperatura ambiente antes de qualquer tratamento térmico

^b Referente ao catalisador reduzido sem prévia calcinação em ar: U-Pt/A-H₂-B* e U-Pt/CA-H₂-B*

^c Valores referentes aos catalisadores frescos submetidos ao envelhecimento em ar a 1073 K por 24 h: U-Pt/A-O₂-A e U-Pt/CA-O₂-A

^d Valores referentes aos respectivos suportes

n.d. cristalitos não detectados

7.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de DRX dos catalisadores U-Pt/A e U-Pt/CA frescos, reduzidos e envelhecidos em ar estão apresentados na Figura 7.1. Os tamanhos de cristalitos aparentes de Pt e CeO₂ D_(DRX) estão apresentados na Tabela 7.2. Os difratogramas dos catalisadores frescos, U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B (Fig. 7.1(a,c)) revelam semelhanças aos difratogramas da alumina e 12CeO₂-Al₂O₃ calcinados a 1223K (Fig. 5.7(B-b,f)), porém com menor intensidade das fases correspondentes e presença de material amorfo. Maiores similaridades poderiam ser esperadas dos difratogramas da alumina e 12CeO₂-Al₂O₃ calcinados a 823K (Fig. 5.7(A-b,f)), uma vez que os *catalisadores sol-gel da série U* são calcinados apenas a 773 K, sem prévio tratamento dos suportes e a segregação de fases pelo tratamento térmico seria

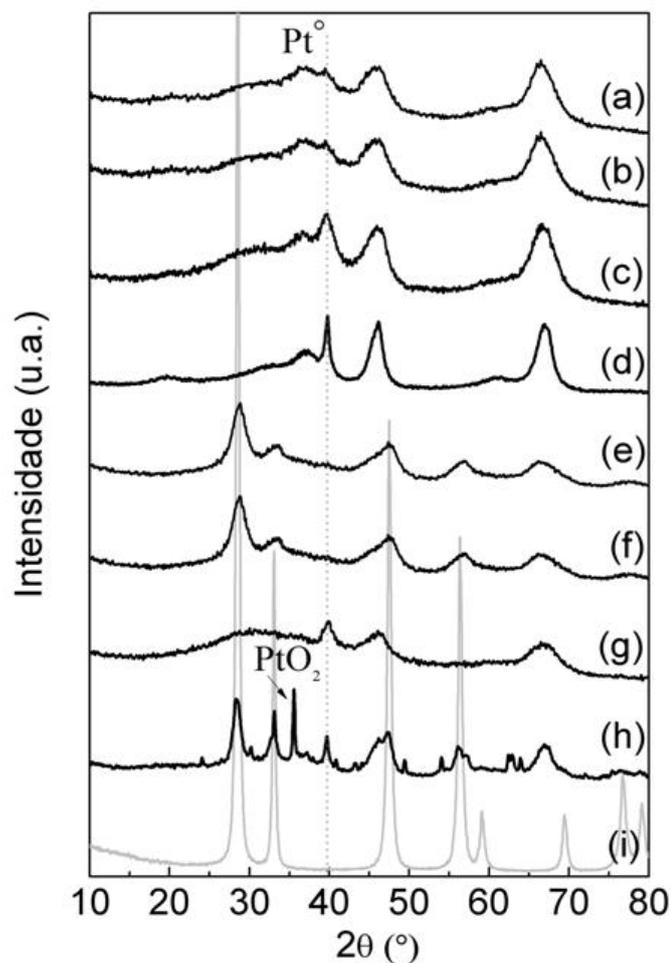


Figura 7.1 Difrátogramas de raios-X dos catalisadores frescos (a) U-Pt/A-O₂-B e (e) U-Pt/CA-O₂-B; reduzidos a 773 K após calcinação em ar (b) U-Pt/A-H₂-B e (f) U-Pt/CA-H₂-B; reduzidos a 773 K sem prévia calcinação em ar (c) U-Pt/A-H₂-B* e (g) U-Pt/CA-H₂-B* e envelhecidos em ar (d) U-Pt/A-O₂-A e (h) U-Pt/CA-O₂-A; (i) CeO₂. A linha pontilhada indica a posição do pico (111) da Pt⁰ ($2\theta = 39.9^\circ$).

mais sutil. Entretanto, verifica-se que os mesmos apresentam perfis de difração mais cristalinos que o óxido misto 12CeAl após calcinação em ar a 823 K, quase totalmente amorfo (Fig. 5.7(A-f)). A perturbação da estrutura de U-Pt/CA-O₂-B pela adição do precursor de Pt na etapa de hidrólise dos xerogel precursor do catalisador contendo Ce, pode ser entendida como se o precursor de Pt “comprometesse” certa parte do precursor de CeO₂, segregando pequenos cristaltos de céria e reduzindo o efeito desta na redução da cristalinidade do precursor de U-Pt/CA. Os precursores (xerogéis não calcinados) dos suportes calcinados alumina e 12CeAl (Fig. 5.1(a,d)) bem como os catalisadores não calcinados U-Pt/Al e U-

Pt/CA (não apresentados) apresentam estrutura do tipo pseudoboemita [1]. Cristalitos de Pt metálica ($2\theta = 39,9$ e $47,0^\circ$) de tamanhos detectáveis não foram encontrados para ambos os catalisadores frescos, enquanto o cristalito de CeO_2 encontrado para U-Pt/CA-O₂-B foi de 4,8 nm (Tab. 7.2).

Os perfis de DRX dos catalisadores reduzidos após calcinação em ar, U-Pt/A-H₂-B e U-Pt/CA-H₂-B (Fig. 7.1(b, f)) não mostraram claramente as linhas de difração da Pt metálica para ambos os catalisadores. Adicionalmente as linhas de difração da estrutura fluorita do CeO_2 a $2\theta = 28,5, 33,3, 47,5$ e $56,4^\circ$ (Fig. 7.1(i)) não foram verificadas para U-Pt/CA-H₂-B e os perfis de ambos os catalisadores parecem mais suavizados em comparação com os respectivos suportes. Perfis de difração muito similares a estes últimos foram obtidos para os catalisadores tratados em atmosfera redutora em alta temperatura, U-Pt/A-H₂-A e U-Pt/CA-H₂-A (dados não apresentados). Esses resultados sugerem que Pt está bem dispersa e não há aglomeração de partículas de Pt após a redução, mesmo em alta temperatura (1073 K). Todavia, o tratamento dos precursores dos catalisadores diretamente em atmosfera de He:H₂ a 773 K revela as linhas de difração da Pt metálica para ambos os catalisadores, correspondendo a cristalitos de 5,1 e 4,8 nm U-Pt/A-H₂-B* e U-Pt/CA-H₂-B*, respectivamente (Fig. 7.1(c, g)). Adicionalmente as linhas de difração da estrutura fluorita do CeO_2 a $2\theta = 28,5, 33,3, 47,5$ e $56,4^\circ$ (Fig. 7.1(g)) não foram verificadas para U-Pt/CA-H₂-B*. Esses resultados sugerem que Pt sofre uma pequena aglomeração quando calcinado diretamente com He:H₂, mesmo a partir de uma temperatura relativamente baixa (773 K). Segundo LIESKE e colaboradores [2], Pt dispersa é obtida da redução de espécies oxiclорadas $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ que se formaram pelo tratamento oxidativo a 773 K. Sem a prévia calcinação em ar, os íons platinato do precursor de Pt não devem ter formado uma boa interação com estrutura do óxido e o tratamento em H₂ provoca a redução e sinterização dos mesmos.

Por outro lado, os *catalisadores sol-gel da série U* que foram calcinados diretamente a 1223 K por 6 h, sob fluxo de ar sintético para fins de comparação com a série I (as amostras identificadas por A*) (não apresentados) exibiram perfis de DRX praticamente idênticos aos catalisadores envelhecidos em ar a 1073 K por 24 h, U-Pt/A-O₂-A e U-Pt/CA-O₂-A (Fig. 7.1(d,h)), os quais claramente mostram as linhas de difração da Pt metálica, indicando a sinterização. Os resultados mostram um aumento dos tamanhos de partícula de Pt quando as amostras são tratadas em ar em alta temperatura. Sendo assim, a utilização dos *catalisadores sol-gel da série U* calcinados a 1223 K neste estudo não seria uma escolha acertada, já que os mesmos sofreram sinterização metálica já na etapa de preparação. Os tamanhos aparentes dos cristalitos de Pt obtidos da equação de Scherrer estão apresentados na

Tabela 7.2, foram 14,3 e 11,0 nm para U-Pt/A-O₂-A e U-Pt/CA-O₂-A, respectivamente. Nesta condição drástica de sinterização dos catalisadores verifica-se que o aumento do tamanho da partícula de Pt é semelhante para U-Pt/A-O₂-A e I-Pt/A-O₂-A (21,4 e 19,4 nm, respectivamente), apesar da alumina não parecer estar igualmente cristalina, enquanto é significativamente menor para U-Pt/CA-O₂-A, inclusive em relação à I-Pt/CA-O₂-A (11,0 e 16,8 nm, respectivamente). Os cristalitos de CeO₂ do catalisador U-Pt/CA-O₂ também foram menores que os de I-Pt/CA-O₂, tanto para o tratamento em baixa quanto em alta temperatura de calcinação em ar (Tabs. 6.2 e 7.2). Em contrapartida, o pico a $2\theta = 35,6^\circ$, o qual está relacionado à formação da espécie α -PtO₂ da reação de cristalitos de Pt com oxigênios do suporte durante o longo tempo (24 h) de oxidação a 1073 K [2,3], reaparece com o envelhecimento em ar para o catalisador sol-gel U-Pt/CA-O₂-A, ainda mais proeminente que para I-Pt/CA-O₂-A (36,6 e 30,3 nm, respectivamente).

Desses dados é possível perceber que algum tipo de interação diferenciada deve ter sido proporcionada entre Pt e Ce pela preparação do catalisador U-Pt/CA em única etapa, tal que a estrutura da boemita precursora foi perturbada, íons platinato dispersos na estrutura dos óxidos têm pouca estabilidade sob tratamento redutivo e o longo tempo de oxidação favorece a formação de PtO₂ ao invés de Pt metálica, conservando um tamanho de cristalito de céria intermediário. Assim como para I-Pt/CA-O₂-A, pode-se supor que a interação Pt-O-Ce obtida pela preparação em única etapa seja forte o suficiente para ancorar o PtO₂ e evitar sua sublimação com o tratamento oxidativo a altas temperaturas, o que levaria à formação de Pt cristalina [4].

O perfil de DRX do catalisador I-Pt/CA₇₇₃-O₂-B (não apresentado) revelou boa dispersão metálica pela ausência das linhas de difração da Pt⁰ e cristalitos pequenos de CeO₂ (Tab. 7.2), sugerindo que o mesmo apresenta estrutura comparável a U-Pt/CA-O₂-B.

7.1.2 Propriedades Texturais

A área específica (S_{BET}), o volume total de poros (V_p) e o diâmetro médio dos poros (D_p) dos catalisadores frescos U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B estão sumarizados na Tabela 7.2. Os catalisadores frescos apresentam propriedades texturais com tendências semelhantes àquelas verificadas para os suportes preparados pelo método sol-gel, Al₂O₃ e 12CeO₂-Al₂O₃ calcinados a 823 K, apresentadas no capítulo 5 (Tab. 5.3), onde a adição do precursor de Pt na etapa de síntese de xerogel levou à redução do S_{BET} , V_p e D_p

principalmente na alumina, o que deve estar correlacionado à obstrução parcial dos poros dos catalisadores pelo metal. Como a adição de céria nos suportes causou este efeito, é possível que a adição de Pt e de céria na mesma etapa de preparação do óxido misto $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tenha provocado um único efeito. Este fato é curioso, pois uma maior perturbação da estrutura do suporte foi observada no preparo deste catalisador do difratograma desta amostra (Fig. 7.1(e)). Verifica-se, assim, que as propriedades texturais dos catalisadores frescos U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B são mais semelhantes entre si, inclusive com mesmo D_p , que no caso dos *catalisadores sol-gel da série I*, e que o catalisador contendo Ce preparado em única etapa sofre menos a perda de S_{BET} e V_p em relação ao respectivo suporte que I-Pt/CA-O₂-B.

Quando os *catalisadores sol-gel da série U* foram calcinados a 1223 K, U-Pt/A-O₂-A* sofre drástica redução da S_{BET} e V_p em relação ao respectivo catalisador impregnado (Tab. 6.2), enquanto as propriedades texturais entre U-Pt/CA-O₂-A* e I-Pt/CA-O₂-B são muito próximas. Apesar da sinterização metálica sofrida por U-Pt/CA-O₂-A*, este resultado indica uma perturbação maior da estrutura que não contém céria com a adição do precursor de Pt. O catalisador I-Pt/CA₇₇₃-O₂-B, por sua vez, revela propriedades texturais equiparáveis a U-Pt/CA-O₂-B.

A Figura 7.2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K e a distribuição do tamanho de poros (DTP) dos catalisadores frescos da série U. As isotermas de

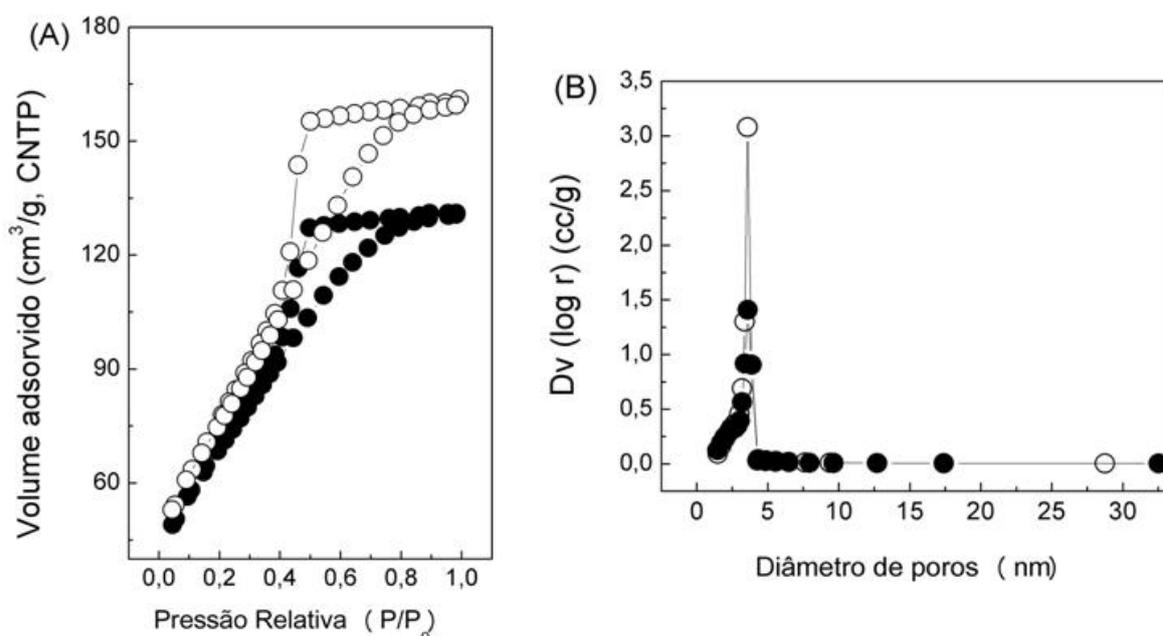


Figura 7.2 (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K e (B) distribuição do tamanho de poros dos catalisadores frescos (○) U-Pt/A-O₂-B e (●) U-Pt/CA-O₂-B.

adsorção e dessorção são do tipo IV com histereses do tipo H2 praticamente idênticas àquelas da alumina e $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a 823 K (Fig. 5.10 (A e B, respectivamente)), mas com volumes de N_2 adsorvidos pouco inferiores. Isto indica que a preparação em única etapa e calcinação a baixa temperatura evidenciam a formação de mesoporos intrapartículas (2-50 nm) com formato de garrafa tinteiro (poros com um gargalo estreito e corpo largo) [5] para ambos os catalisadores, além dos mesoporos não estruturais (interpartículas) decorrentes da aglomeração e empacotamento das partículas esféricas primárias [6] que são menos evidentes que para os catalisadores preparados por impregnação dos suportes sol-gel, pois são causados especialmente pelo efeito de altas temperaturas de calcinação.

A DTP dos catalisadores frescos U-Pt/A- O_2 -B e U-Pt/CA- O_2 -B (Fig. 7.2(B)) também é muito semelhante à da alumina e $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a 823 K (Fig. 5.10 (A e B, respectivamente)) e caracteriza a estrutura de ambos os catalisadores como um sistema de poros bastante estreitos e regulares (em torno de 3,6 nm de diâmetro), revelando que esta preparação em única etapa promove a formação de estruturas bem homogêneas. Por outro lado, I-Pt/A- O_2 -B e I-Pt/CA- O_2 -B (Fig. 6.2(B)) apresentam uma DTP mais larga e deslocada para maiores diâmetros médios, semelhante àquela dos respectivos suportes (Fig. 5.10 (A e B, respectivamente)), cuja calcinação em ar a 1223 K causou um alargamento das mesmas.

7.1.3 Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Os resultados das análises termogravimétricas (TG) e as respectivas derivadas dessas curvas (DTG) para os *catalisadores sol-gel da série U*, bem como dos respectivos xerogéis precursores dos óxidos mistos estão apresentados na Figura 7.3.

As curvas TG dos precursores dos catalisadores U-Pt/A e U-Pt/CA, como se poderia esperar, apresentam quatro principais regiões de perda de massa similares àqueles dos xerogéis precursores dos óxidos mistos (linhas em cinza) discutidas no capítulo 5, os quais revelam: (i) a primeira região, da temperatura ambiente até cerca de 400 K, que pode ser atribuída à dessorção de água e moléculas orgânicas fisicamente adsorvidas, bem como solvente residual, (ii) entre 400 e 600 K, relacionada à dessorção de água e moléculas orgânicas quimicamente adsorvidas entre as duplas camadas dos xerogéis precursores; (iii)

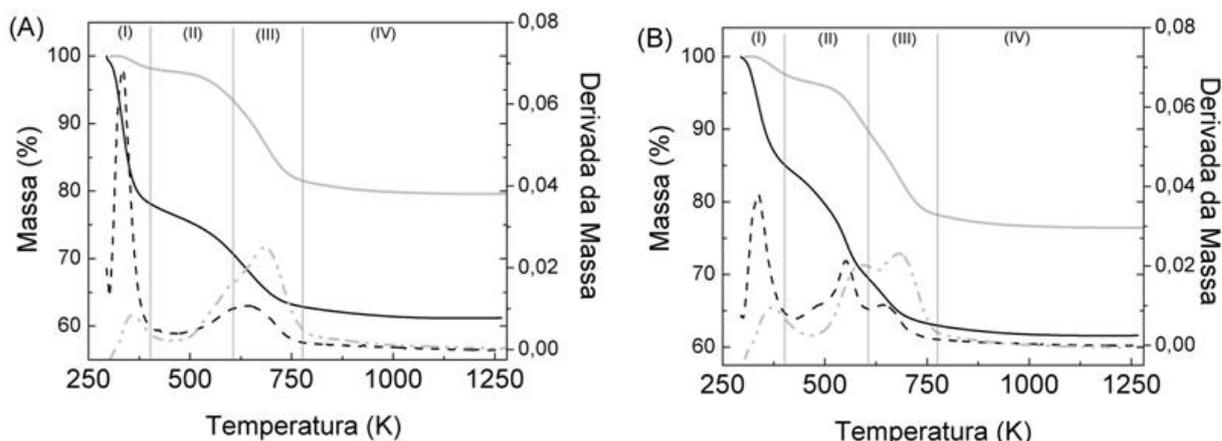


Figura 7.3 Curvas termogravimétricas (linhas sólidas) e suas respectivas derivadas (linhas pontilhadas) correspondentes aos precursores dos catalisadores (A) U-Pt/A-O₂-B e (B) U-Pt/CA-O₂-B. As linhas em cinza são as respectivas curvas termogravimétricas e suas derivadas sem a adição do precursor de Pt no xerogel precursor.

entre 600 e 780 K, a grande perda de massa pode ser atribuída à desidroxilação causada pela decomposição da fase de pseudoboemita com a formação da γ -Al₂O₃ e (iv) acima de 780 K, devido à desidratação superficial e subsequente transição de fases ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -Al₂O₃) [7], embora a transição de fases não necessariamente seja acompanhada de perda de massa. Neste caso, entretanto, a desidratação superficial levaria à perda de massa e transição de fases e, a ausência disto nas curvas TG associada aos perfis de DRX dessas amostras, leva a concluir que esses catalisadores apresentam estrutura estável de γ -Al₂O₃, que não sofre uma transição de fase com o aumento da temperatura até 1473 K.

A perda de massa dos catalisadores (~38%) é consideravelmente superior à das boemitas sem Pt (20-25%) e principalmente relacionada às espécies da primeira e segunda regiões de perda de massa, indicando que cristaltos menores e com maior espaçamento do plano 020 das boemitas são formados [8,9]. Os xerogéis precursores dos óxidos mistos apresentam perda de massa principalmente na terceira região de temperatura, o que indica que, após calcinação em ar a 773 K, a fase boemita terá sofrido dehidroxilação tanto nos catalisadores quanto nos materiais sem Pt e se convertido a alumina. Contudo, materiais de menor cristalinidade que os óxidos mistos são esperados para os *catalisadores sol-gel da série U*. Este resultado parece discordar dos difratogramas dessas amostras, especialmente da amostra contendo Ce, U-Pt/CA-O₂-B (Fig. 7.1(e)), que mostra maior cristalinidade que para 12CeO₂-Al₂O₃ calcinado a 823 K (Fig. 5.7 (A-f)), embora também possa-se observar

considerável presença de material amorfo. Este efeito, todavia, foi atribuído a um certo “comprometimento” de parte do precursor de CeO_2 com o precursor de Pt, segregando pequenos cristalitos de céria e aumentando a cristalinidade do catalisador. Dessa forma, as considerações sobre formação de cristalitos menores e com maior espaçamento do plano 020 das boemitas pela adição do precursor de Pt são válidas.

Assim como foi observado das propriedades texturais do catalisador contendo Ce, é possível que a adição de Pt e de céria na mesma etapa de preparação do óxido misto $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tenha provocado um único efeito na redução do tamanho de cristais da boemita precursora de U-Pt/CA, pois a perda de massa deste catalisador é a mesma que para U-Pt/A. Novamente observa-se propriedades mais semelhantes entre esses catalisadores devido ao método de preparação em única etapa. Apesar disto, é notório que a superfície do catalisador contendo Ce adquire particularidades, provavelmente pela interação Pt-O-Ce. Observa-se que há mais água e moléculas orgânicas fisicamente adsorvidas ou solvente residual no precursor de U-Pt/A pela maior intensidade da derivada da curva termogravimétrica deste catalisador na primeira região de perda de massa, enquanto moléculas orgânicas quimicamente adsorvidas entre as duplas camadas dos xerogéis precursores foram observadas em torno de 530 K apenas para U-Pt/CA. Posteriormente observa-se a desidroxilação causada pela decomposição da fase de pseudoboemita com a formação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para ambos os catalisadores.

As curvas TG e DTG dos precursores dos catalisadores I-Pt/A e I-Pt/CA (não apresentadas), por outro lado, apresentam perda de massa muito sutil pela dessorção de moléculas adsorvidas e quimisorvidas decorrentes apenas do processo de impregnação, uma vez que seus suportes já foram calcinados a 1223 K.

7.1.4 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação à Temperatura Programada (XANES- O_2)

A fim de um maior entendimento das particularidades estruturais e eletrônicas dos catalisadores provenientes do método de preparação e adição de Ce, análises de XANES da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura durante oxidação à temperatura programada até 1073 K sob fluxo de $\text{O}_2\text{:He}$ (5:1) dos precursores dos catalisadores (XANES- O_2) foram realizadas. As modificações da linha branca (LB) refletindo o grau de vacância nos orbitais $5d$ dos átomos de Pt [10] durante o processo semelhante à calcinação em ar de preparação dos

catalisadores frescos pode revelar a evolução de espécies de Pt pelos estados de oxidação da mesma que estariam relacionadas a tais particularidades. Uma grande LB significa um alto grau de vacância e é observada para a Pt oxidada, enquanto uma pequena LB é observada para Pt reduzida. A evolução dos espectros de XANES-O₂ dos precursores dos catalisadores U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B estão apresentadas na Figura 7.3.

A LB dos espectros iniciais de XANES-O₂ para ambos os precursores dos *catalisadores sol-gel da série U* são semelhantes, indicando que os mesmos apresentam Pt num mesmo estado de oxidação inicial, ou seja, após secagem do xerogel à temperatura ambiente, possivelmente a mesma espécie oxidada de Pt foi formada. Em torno de 530 K, U-Pt/A sofre considerável redução, reoxidando-se em seguida para um estado de oxidação similar ao inicial. Com o aumento de temperatura sob atmosfera oxidante, este óxido de Pt inicia uma redução a 860 K que parece concluída a 1040 K, embora a espécie de Pt nesta temperatura ainda seja bastante oxidada. O catalisador contendo Ce, por outro lado, sofre uma oxidação gradual até atingir seu máximo a 670 K e se reduz posteriormente. A 952 K ocorre um novo aumento de intensidade da LB a 952 K e uma pequena redução a 1073 K, onde o catalisador ainda mantém um caráter fortemente oxidado sob atmosfera de O₂:He. Desses resultados pode-se perceber que, embora ambos os catalisadores tenham espécies de Pt similares após a secagem do xerogel, possivelmente o tratamento em atmosfera oxidante a 1073 K promove a formação de um óxido de Pt em maior interação com a estrutura contendo Ce, tal que sua redução foi dificultada. Segundo o difratograma dessa amostra envelhecida em ar a 1073 K (Fig. 7.1(h)), esta espécie poderia ser um α -PtO₂ bastante estável [3], cuja baixa energia de sublimação foi modificada pela interação com o suporte e ela não sofreu redução. A 773 K, a maior intensidade da LB pode estar associada à formação da espécie oxiclorada [Pt^{IV}O_xCl_y]_s [2], cuja presença de cloro causaria maior deficiência eletrônica na Pt [11], e o aumento da temperatura levaria à expulsão deste cloro e pequena redução a uma espécie de PtO_x.

Diferentemente, o perfil de U-Pt/A exhibe uma redução em baixa temperatura, 530 K, com baixa intensidade da LB, sugerindo que uma espécie intermediária de estado de oxidação (II) ou não estequiométrico (óxido de Pt hidratado e pouco estável) ocorra entre as precursoras espécies de Pt e [Pt^{IV}O_xCl_y]_s obtido a 773 K. A formação de PtO_x é evidenciada pela redução sofrida a 860 K, temperatura onde se espera a redução térmica deste óxido [4]. A fim de investigar se as particularidades de cada o método de adição de Pt na alumina e no óxido misto céria-alumina obtidos pelo método sol-gel poderiam influenciar as espécies de Pt precursoras e/ou a evolução das mesmas durante o tratamento térmico, a evolução dos

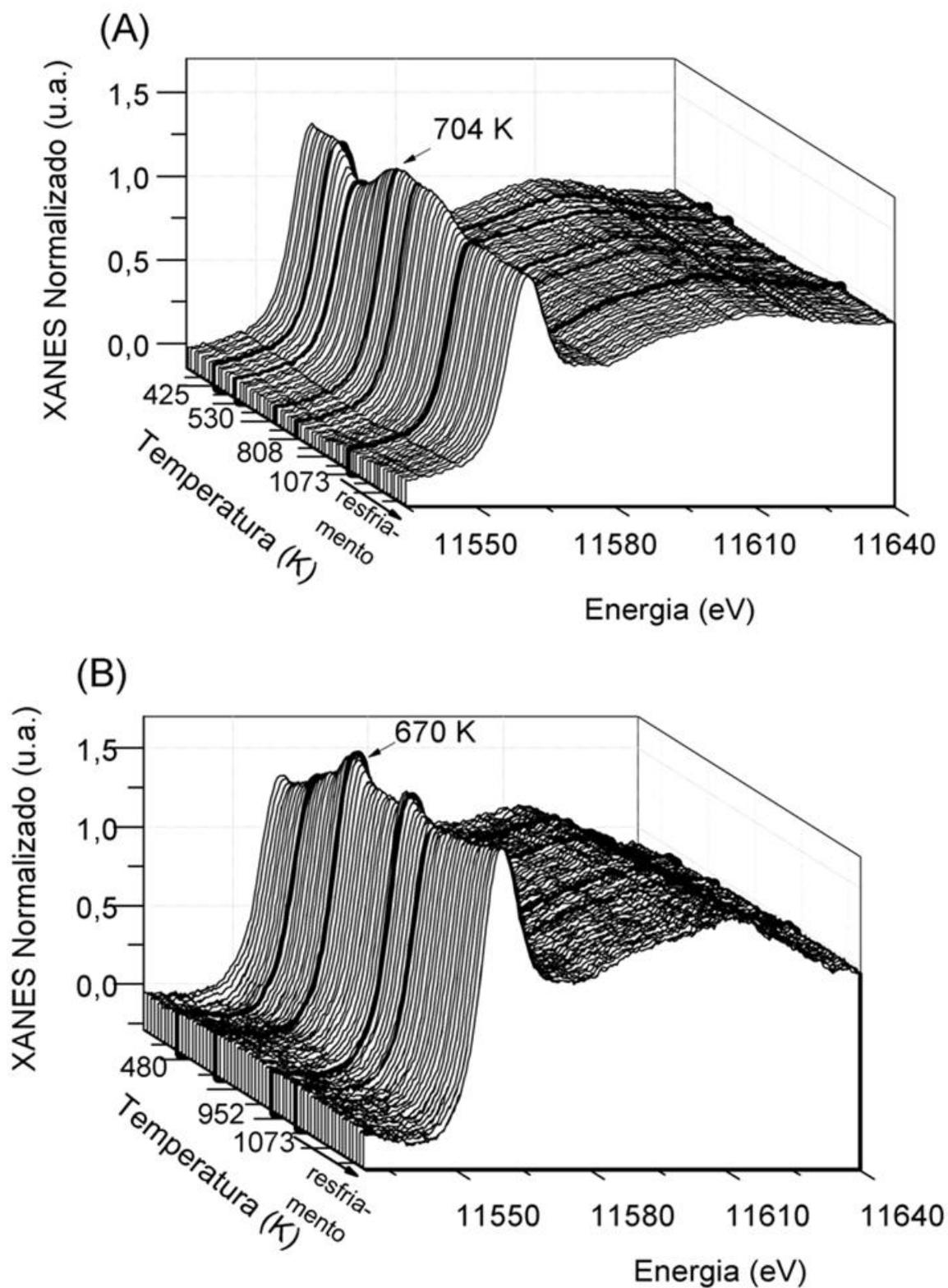


Figura 7.4 XANES-O₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os precursores dos catalisadores (A) U-Pt/A (B) U-Pt/CA. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 1073 K sob fluxo de O₂:He (1:5).

espectros de XANES-O₂ dos precursores dos catalisadores I-Pt/A-O₂-B e I-Pt/CA-O₂-B foram realizadas e estão apresentadas na Figura 7.4. A LB dos espectros iniciais de XANES-O₂ indica que Pt em I-Pt/CA apresenta-se mais oxidada após a impregnação de H₂PtCl₆ no suporte contendo Ce calcinado a 1223 K que para I-Pt/A. Posteriormente ambos os precursores dos *catalisadores sol-gel da série I* apresentam uma redução, reoxidam-se e reduzem-se novamente, embora apresentem perfis bem diferentes. A primeira redução do precursor de I-Pt/A inicia-se a 395 K e termina em 560 K, enquanto acontece bruscamente para I-Pt/CA a mais baixa temperatura, entre 378-438 K. A reoxidação também é mais gradual para I-Pt/A, iniciando em 718 K e atingindo o máximo em torno de 873 K, para, em seguida, começar a redução que parece levar à Pt totalmente reduzida. I-Pt/CA também apresenta sua reoxidação em temperatura mais baixa, entre 515-825 K, reduzindo-se a 851 K. Entretanto, a intensidade da LB final de I-Pt/CA indica que a Pt não está totalmente reduzida nesta amostra, conservando algum caráter positivo nestas condições.

Desses resultados pode-se perceber que o suporte contendo Ce influencia significativamente na espécie de Pt precursora e/ou na evolução da mesma durante o tratamento térmico. Segundo LIESKE e colaboradores [2], após a impregnação usual de H₂PtCl₆ numa γ -alumina comercial, o íon platinato [PtCl₆]²⁻ transforma-se em [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s pelo tratamento em oxigênio a 573 K e em [Pt^{IV}O_xCl_y]_s entre 723-873 K. A redução pelo tratamento em H₂ deste complexo superficial resulta em Pt altamente dispersa. A reoxidação desta Pt dispersa entre 473-673 K gera PtO_x bem como um óxido de menor valência e/ou Pt dispersa residual. A temperaturas mais altas (723-873 K), pode ocorrer redispersão de Pt pela reação de cloro residual com o PtO₂, reconstituindo [Pt^{IV}O_xCl_y]_s. Este modelo parece aplicar-se razoavelmente bem *aos catalisadores da série I*, com formação da espécie oxiclorada [Pt^{IV}O_xCl_y]_s nas regiões dos máximos de intensidade da LB, que ocorrem a 718 K para U-Pt/A e a temperatura bem mais baixa para U-Pt/CA, 540 K. O aumento da temperatura sob atmosfera oxidante levaria à expulsão do cloro que causa maior deficiência eletrônica na Pt [11] e maior intensidade da LB, provocando redução dessa LB com formação de uma espécie de PtO_x. Em altas temperaturas, PtO_x é, então, reduzido. A temperatura desta redução, entretanto, mostrou-se fortemente dependente da presença de Ce, ocorrendo entre 712 e 773 K para U-Pt/CA e somente a 935 K para U-Pt/A. Novamente observa-se que uma espécie intermediária de estado de oxidação (II) ou não estequiométrico (óxido de Pt hidratado e pouco estável) ocorre entre as precursoras espécies de Pt e o [Pt^{IV}O_xCl_y]_s, todas de valência (IV) [2], em ambos os catalisadores pela queda da LB a 588 e 424 K para U-Pt/A e U-Pt/CA, respectivamente. Esta espécie difere do [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s sugerido por LIESKE e colaboradores

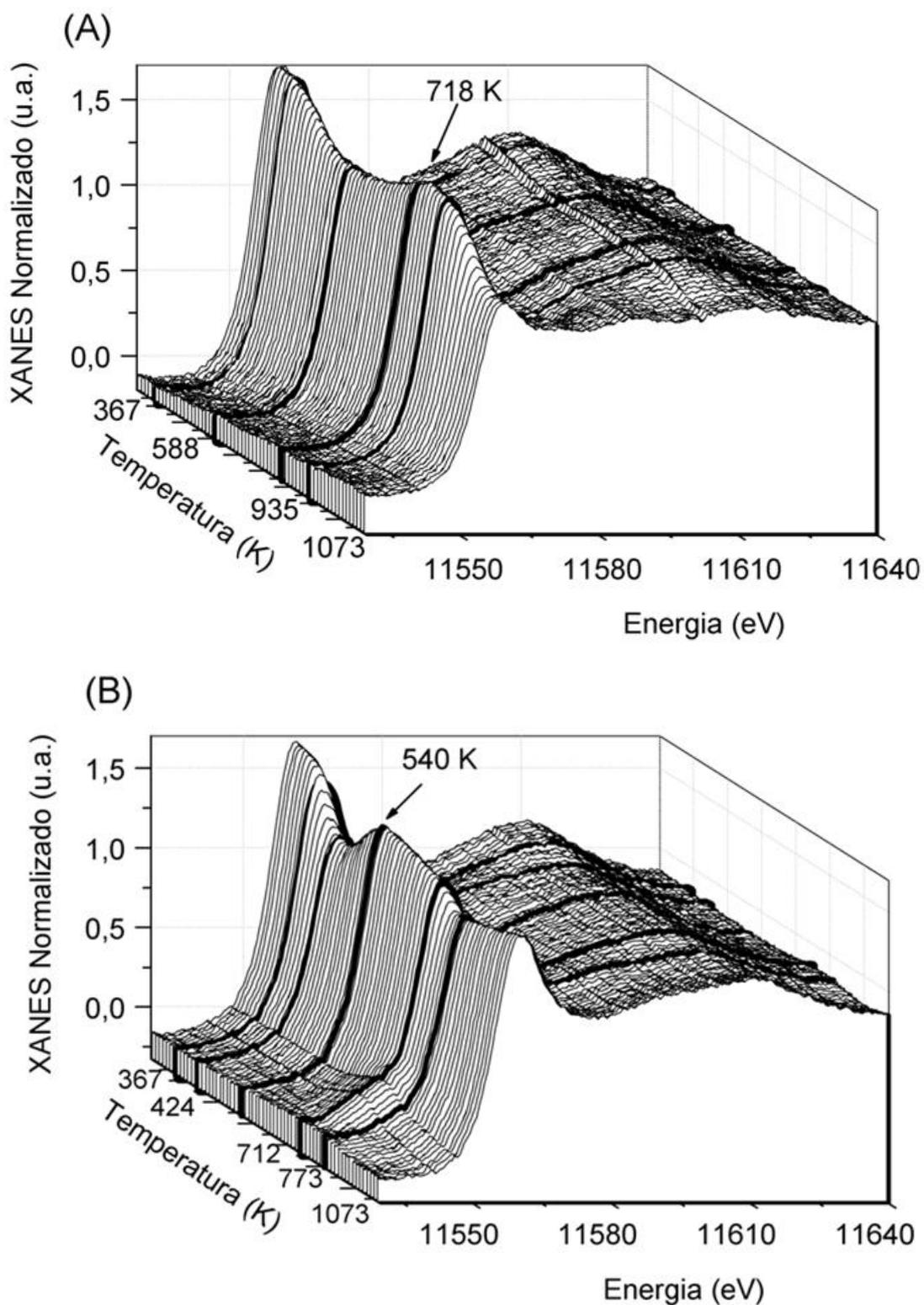


Figura 7.5 XANES-O₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os precursores dos catalisadores (A) I-Pt/A (B) I-Pt/CA. Aquisição durante oxidação à temperatura programada a 10 K/min até 1073 K sob fluxo de O₂:He (1:5).

[2] possivelmente como uma das particularidades dos óxidos obtidos pelo método sol-gel, que apresentam mesoporos e superfícies altamente hidroxiladas [12].

Os resultados de XANES-O₂ permitem verificar que a impregnação de Pt nos suportes obtidos pelo método sol-gel promove a formação de espécies diferentes daquelas obtidas pela preparação em única etapa. A LB mais intensa do primeiro espectro XANES-O₂ dos precursores dos catalisadores mostram que a Pt está mais oxidada antes da etapa de oxidação nas amostras da série I. Isto indica que diferentes espécies óxidas de Pt são formadas pela interação do precursor H₂PtCl₆ com os xerogéis durante a preparação sol-gel e com a alumina (boemita calcinada) e céria-alumina pelo processo de impregnação. Pt aparentemente reduzida é obtida pela oxidação à temperatura programada a 1073 K de I-Pt/A, enquanto se mantém com algum caráter óxido em U-Pt/A. A presença de Ce, por sua vez, causa grandes diferenças na evolução das espécies de Pt em interação com os suportes. A evolução e obtenção de Pt com algum caráter positivo a 1073 K ocorre a temperaturas bem mais baixas para I-Pt/CA que em todas as amostras. O catalisador U-Pt/CA, por outro lado, revela que Pt e Ce estão fortemente interagidas, tal que a desidratação do precursor metálico é diferenciada e a redução de Pt é bastante dificultada, conferindo-lhe alto estado de oxidação a 1073 K sob atmosfera de O₂:He.

7.1.5 Redução à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A Figura 7.6 apresenta os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores frescos U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B. O catalisador fresco U-Pt/A-O₂-B (Fig. 7.6(a)) revela um único pico de redução com intensidade bem baixa e em alta temperatura, 756 K (a escala de consumo de H₂ é a metade da escala da Fig. 6.3), indicando que as espécies oxiclорadas de Pt [2,13] estão em uma interação muito forte com a γ -Al₂O₃ sol-gel e superior àquela observada para o catalisador U-Pt/A-O₂-B (Fig. 6.3(a)). Além da alta temperatura de redução, a baixa intensidade deste pico indica que estas espécies têm grande resistência à redução, o que também pode ser devido ao recobrimento das mesmas pelo suporte. Os valores de consumo de H₂ encontrados foram $4,7 \times 10^3$ e $6,7 \times 10^3$ $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B, respectivamente, ambos consideravelmente inferiores ao esperado estequiometricamente para reduzir a quantidade de Pt⁺⁴ ($5,2 \times 10^4$ $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Pt}}$).

Surpreendentemente, apenas um único pico de redução também é observado para U-Pt/CA-O₂-B a 589 K (Fig. 7.6(b)), relacionado à redução de espécies de platina do tipo

$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ e $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$ que, embora em maior interação com o suporte (constatada pela temperatura de redução mais alta que no catalisador I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.3(b)), ocorrem em temperatura inferior àquela observada para U-Pt/A-O₂-B devido à presença de Ce [12,14]. A ausência de outros picos de redução, especialmente em mais alta temperatura indica que céria *bulk* não está presente neste catalisador. Alguma céria superficial pode estar sendo reduzida a 589 K, contribuindo para o pico de redução principal [12,14] igualmente ao ocorrido em I-Pt/CA-O₂-B (Fig. 6.3(b)) decorrente da interação entre Pt e Ce. Como a intensidade deste único pico é comparativamente baixa, pode-se supor as espécies de Pt neste catalisador também têm grande resistência à redução, devido à interação ou recobrimento das mesmas pelo suporte, assim como grande parte do Ce encontra-se na forma de um aluminato superficial reduzido.

Estes resultados revelam que a preparação em única etapa pelo método sol-gel proporcionou a formação de espécies óxidas de Pt de difícil redução mesmo sob atmosfera de H₂, considerando-se que as mesmas se formaram durante a calcinação em ar a 773 K, como mostrado dos perfis de XANES-O₂ (Fig. 7.4). A preparação sol-gel é conhecida por proporcionar interações diferenciadas dos tipos óxido-óxido e metal-óxido pela adição dos componentes na mesma etapa de preparação [15]. Pode-se esperar, portanto, que a fase ativa destes catalisadores se comporte de maneira diferenciada.

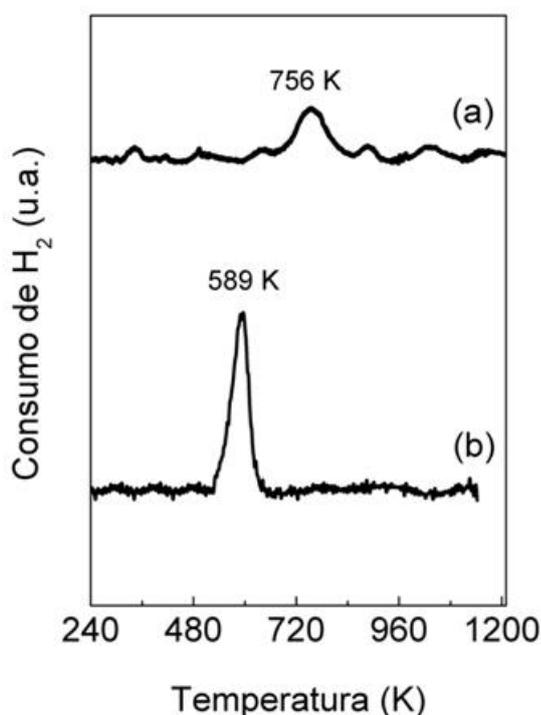


Figura 7.6 Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores frescos (a) U-Pt/A-O₂-B e (b) U-Pt/CA-O₂-B. A escala de consumo de H₂ foi reduzida à metade da escala da Fig. 6.3.

7.1.6 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Redução à Temperatura Programada (XANES-H₂)

A Figura 7.7 apresenta a evolução dos espectros de XANES da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura durante redução à temperatura programada das amostras U-Pt/A-O₂-B e U-Pt/CA-O₂-B (XANES-H₂).

Inicialmente pode-se constatar uma importante informação a respeito das espécies presentes nestes catalisadores após a calcinação em ar a 773 K. A intensa LB dos espectros iniciais de ambos os catalisadores indica o alto grau de vacância dos orbitais *5d* da Pt [16] após a calcinação, ou seja, a Pt está oxidada. Logo, os perfis de redução de RTP-H₂ de baixa intensidade observados para estes catalisadores (Fig. 7.6) não poderiam ser justificados na hipótese de Pt estar na forma reduzida e aglomerada após a preparação.

Os perfis de redução sob fluxo de He:H₂ de ambos os catalisadores são bem similares e verifica-se apenas que a mesma se inicia com o aquecimento e ocorre a temperatura mais baixa para o catalisador contendo Ce. A LB do catalisador U-Pt/A-O₂-B começa a diminuir lentamente a partir de 451 K e parece completar a redução do óxido de Pt em temperaturas mais altas que 773 K (Fig. 7.7(A)). Por outro lado, U-Pt/CA-O₂-B (Fig. 7.7(B)) revela significativa redução da LB na região de temperatura de 360-600 K (Fig. 7.7(B)). As temperaturas de redução observadas nos espectros de XANES-H₂ para U-Pt/CA-O₂-B estão em razoável acordo com os resultados de RTP-H₂ *ex situ* (Fig. 7.6), enquanto os baixos consumos de H₂ verificados para esses catalisadores, especialmente para U-Pt/A-O₂-B, não parecem condizentes com o estado de oxidação destas amostras (Fig. 7.7(A)), que apresentam-se consideravelmente reduzidas. Embora as LB dos espectros finais de XANES-H₂ dos *catalisadores sol-gel da série U* sugiram que a Pt ainda possa ter algum caráter positivo nestas condições, pode-se dizer (conjuntamente com os difratogramas dessas amostras (Fig. 7.1(b,f))), que a ativação em H₂ a 773 K desses catalisadores frescos é suficientemente eficaz para se obter Pt na forma reduzida e não aglomerada. Esses resultados são bastante semelhantes aos obtidos dos perfis de XANES-H₂ dos *catalisadores sol-gel da série I*, embora as espécies óxidas de Pt nestes últimos sejam de mais fácil redução (Fig. 6.4). Como apenas a redução de céria superficial conjuntamente com a Pt a 589 K foi verificada do perfil de RTP-H₂ *ex situ* de U-Pt/CA-O₂-B (Fig. 7.6(b)), a análise de XANES-H₂ da borda L_{III} do Ce até 773 K também foi realizada e está apresentada na Figura 7.8.

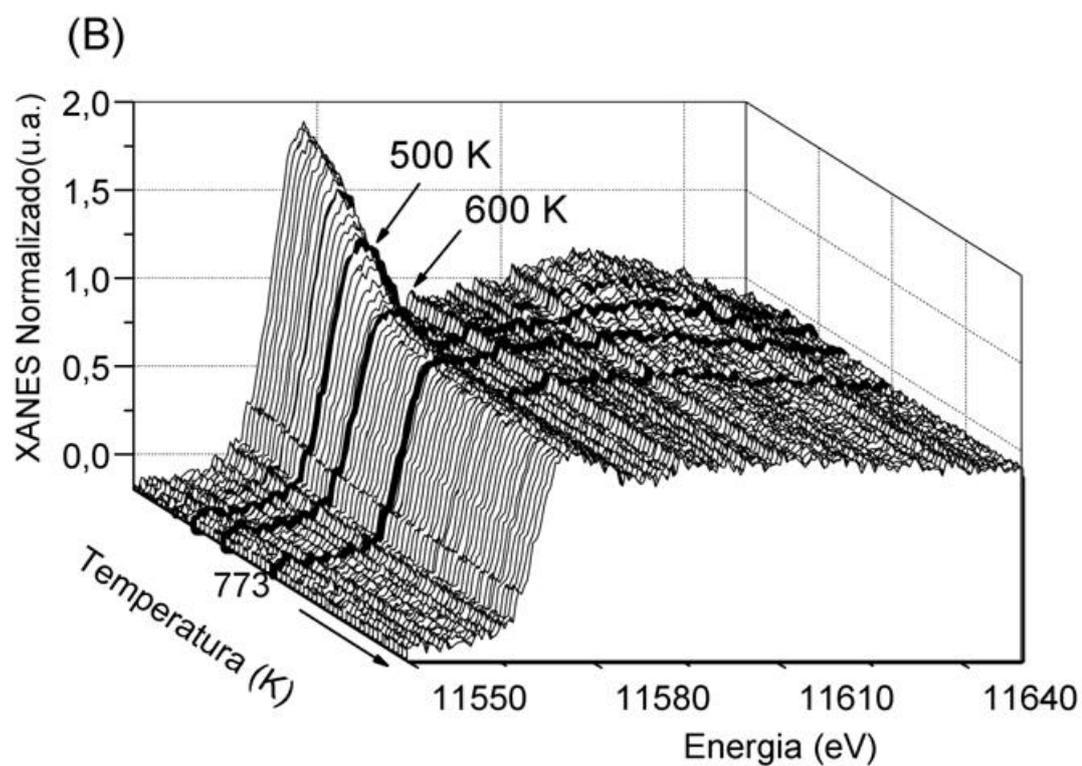
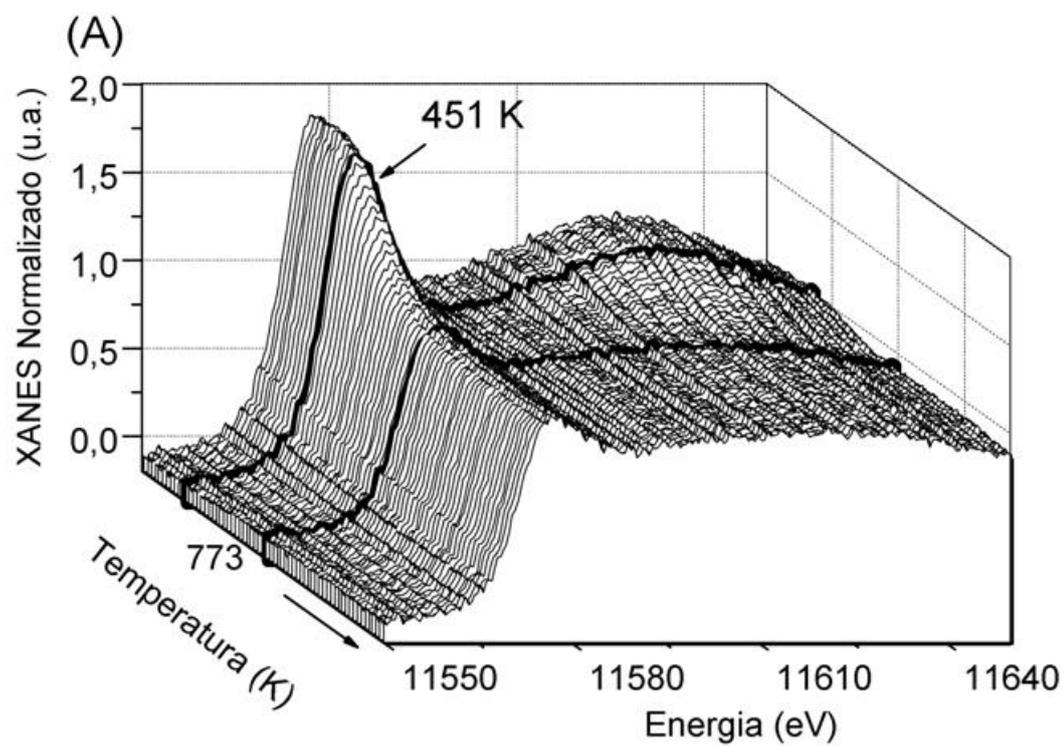


Figura 7.7 XANES-H₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra (A) U-Pt/A-O₂-B e (B) U-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (95:5).

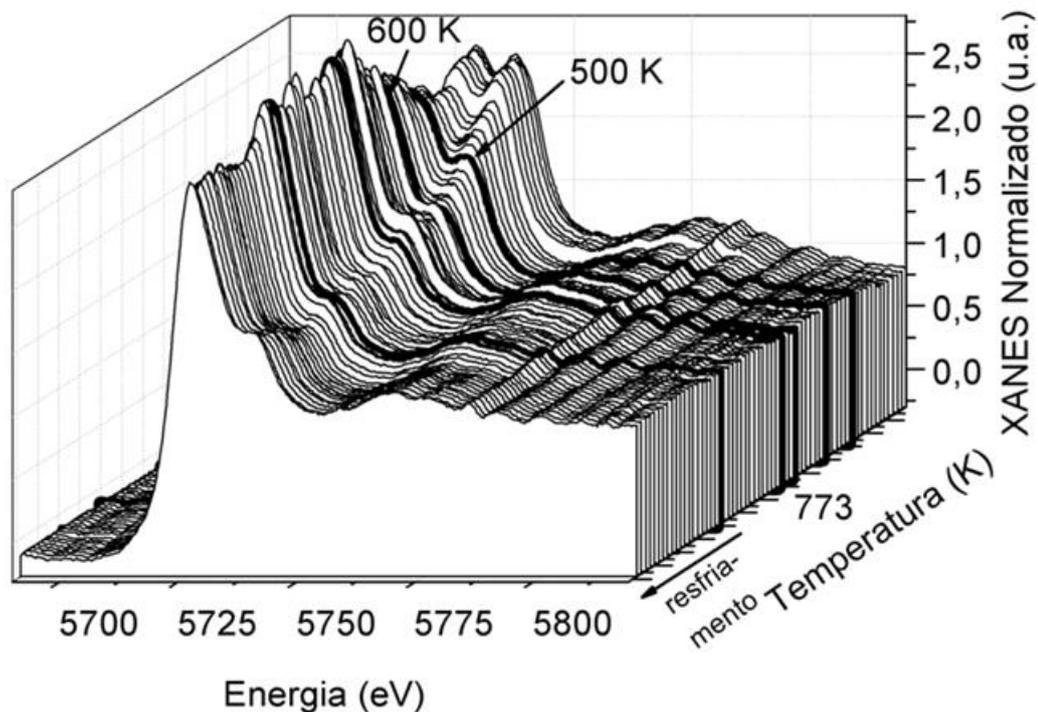


Figura 7.8 XANES-H₂ da borda L_{III} do Ce em resolução de temperatura para a amostra U-Pt/CA-O₂-B. Aquisição durante RTP a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (95:5).

A LB inicial característica de Ce(IV) inicia um aumento da razão B₂/C [17-19] em torno de 500 K, assumindo um perfil mais característico de Ce(III) a 650 K, embora com considerável contribuição de Ce(IV). A redução de céria observada é condizente com a redução de céria superficial a baixa temperatura e criação de uma camada de íons Ce⁺³ na superfície da céria [20], como constatado dos experimentos de RTP-H₂ *ex situ*. Como os resultados de RTP-H₂ *ex situ* não mostram posterior redução de Ce, supõe-se que a maior parte da céria esteja mesmo na forma reduzida como parte da estrutura do óxido misto CeO₂-Al₂O₃. Após 1 h a 773 K, os espectros de XANES-H₂ mostram que não houve uma maior redução da céria e a mesma não se apresenta totalmente reduzida nas condições de ativação do catalisador (tratamento do catalisador fresco em H₂ a 773 K). Como o experimento de XANES-H₂ não foi realizado até temperaturas mais elevadas e Ce *bulk* parece estar ausente, segundo os dados de RTP-H₂ *ex situ*, supõe-se que esta deficiência eletrônica do Ce se mantém até altas temperaturas e isto poderia estar relacionado a algum tipo de interação entre Pt e Ce, como se a céria removesse oxigênio da Pt, mantendo-a reduzida [21]. De acordo com os resultados do capítulo 6, cristalitos de Pt reduzida em forte interação com o suporte sofrem um achatamento e grande recobrimento quando aquecidos a 773 K em H₂, constituindo um

modelo “caroço-casca” de cristalitos de Pt reduzida recobertos por uma fina camada de PtO_2 . Pela preparação em única etapa, possivelmente estes cristalitos estão ainda mais recobertos pelo suporte. Durante a redução em H_2 a 773 K, pode-se pensar que boa parte do Ce amorfo recobrindo os cristalitos de Pt promova a redução da Pt ocluída por transferência de oxigênio. Deste modo, Pt se reduz quase totalmente (o espectro final de XANES- H_2 da borda da Pt parece preservar algum caráter oxidado), conforme observado da (Fig 7.7(B)), enquanto a céria superficial preserva resquícios de oxigênio (Fig 7.8). Considerando este modelo, os perfis de RTP- H_2 *ex situ* têm maior coerência com os de XANES- H_2 , especialmente no caso do catalisador U-Pt/A- O_2 -B, cuja oclusão de cristalitos de Pt no suporte parece dificultar a redução e permitir apenas que parte do PtO_x seja reduzida, revelando um pico de baixo consumo de H_2 em alta temperatura (Fig. 7.6(a)) e perfil de mudança do estado oxidado para reduzido. Paralelamente, o perfil de redução deste catalisador (Fig 7.7(A)) sem um grande consumo de H_2 no perfil de RTP- H_2 *ex situ* (Fig. 7.6(a)) teria uma razoável coerência analisando-se os resultados de EXAFS- H_2 discutidos no capítulo 6 para I-Pt/CA- H_2 -B (Tab. 6.4), onde o espalhamento Pt-O é praticamente desprezível a 773 K sob H_2 e não foi encontrado após o resfriamento. Logo, pode-se pensar que o achatamento da partícula no suporte devido ao aquecimento deve colaborar para a mudança de estado da partícula de Pt do oxidado para reduzido, com alguma transferência eletrônica entre Pt e o suporte, ainda que na ausência de Ce.

7.1.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO)

A Figura 7.9 exhibe os espectros de adsorção de CO para os catalisadores U-Pt/A- H_2 -B e U-Pt/CA- H_2 -B com seus respectivos valores de largura à meia altura (FWHM) (Tabela 7.3). As intensidades das bandas foram multiplicadas por um fator 10 para que se mantivesse a mesma escala da Fig. 6.14 para fins de comparação entre as duas séries de catalisadores sol-gel. Dessa forma, pode-se perceber que a preparação em única etapa sol-gel promoveu um grande recobrimento das partículas de Pt em ambos os catalisadores, onde muito poucos sítios de Pt

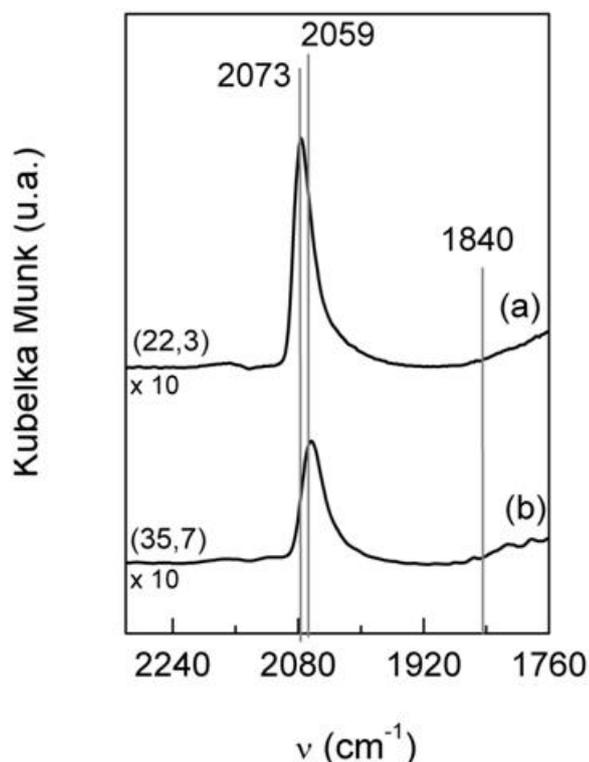


Figura 7.9 DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores (a) U-Pt/CA-H₂-B e (b) U-Pt/A-H₂-B. Os valores da largura à meia altura da banda de adsorção do CO linear estão entre parênteses e as intensidades estão multiplicadas por 10 para possibilitar a comparação direta com a Fig. 6.14.

estão expostos na superfície para adsorver CO. Este resultado infere sobre a baixa dispersão metálica esperada para esses catalisadores.

Os espectros mostram bandas ao redor de 2060 cm⁻¹ para U-Pt/A-H₂-B, que foi deslocada a 2070 cm⁻¹ para U-Pt/CA-H₂-B, estando relacionadas ao CO linearmente adsorvido [22]. A banda de 2060 cm⁻¹ indica a presença de pequenas partículas bem dispersas na superfície e a banda ao redor de 2070 cm⁻¹ está relacionada à adsorção de CO em planos mais densamente confinados na estrutura [22]. A ausência da banda em 1840 cm⁻¹, relacionada à adsorção de CO em sítios do tipo terraços [22], indica a formação de partículas grandes na superfície também foi suprimida para ambos os catalisadores. Dos resultados apresentados na Fig. 7.9 pode-se perceber que pequenas partículas bem dispersas na superfície praticamente inexistem nestes catalisadores, sendo que as mesmas encontram-se em planos mais densamente confinados na estrutura, especialmente no catalisador contendo Ce. No catalisador U-Pt/A-H₂-B, nem mesmo os planos mais densamente confinados na estrutura foram observados indicando que as partículas de Pt parecem ainda mais ocluídas

pelo suporte. Isto também reflete na maior FWHM e menor intensidade da banda em 2060 cm^{-1} . Esses resultados mostram que mesmo que a preparação favoreça o recobrimento das partículas de Pt pelo suporte, as mesmas interagem preferencialmente com Ce que deve formar uma camada amorfa mais externa à estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados de DRIFTS-CO confirmam todas as características dos *catalisadores sol-gel da série U* verificadas pelas análises texturais, de RTP- H_2 e XANES *in situ*.

7.1.8 Desidrogenação do Cicloexano (DCE) - Dispersão Metálica Aparente

As dispersões metálicas aparentes (Disp_{Pt}) estimadas da correlação empírica entre a taxa de desidrogenação do cicloexano (DCE) a 543 K com dados de quimissorção de H_2 estão apresentadas na Tabela 7.3. Os catalisadores U-Pt/CA- H_2 -B e U-Pt/A- H_2 -B apresentam dispersões metálicas muito similares e baixas, refletindo o forte efeito de recobrimento dos sítios metálicos decorrente da preparação em única etapa sol-gel, suprimindo a acessibilidade dos sítios de Pt pela DCE. Como se poderia esperar, os *catalisadores sol-gel da série I* revelam melhor dispersão da Pt (64 e 42% para U-Pt/A- H_2 -B e U-Pt/CA- H_2 -B, respectivamente), mesmo sob efeito de recobrimento parcial dos sítios de Pt por espécies CeO_x .

Tabela 7.3 Propriedades e avaliação catalítica dos catalisadores sol-gel da série U

Catalisadores	FWHM CO ads. ^a	$r_{\text{DCE}} \times 10^{-5}$ ($\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) ^b	Disp_{Pt} (%) ^c	$r_{\text{CH}_4} \times 10^{-5}$ ($\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$) ^d	E_a^{ap} (kJ/mol) ^e	TOF_{CH_4} (s^{-1}) ^f	Temp. Ignição (K) ^g
U-Pt/A- H_2 -B	35,7	2,92	33	1,25	74,6	1,5	730
U-Pt/CA- H_2 -B	22,3	2,71	31	5,72	85,1	7,4	688 (714)

^a Largura à meia altura das bandas de adsorção do CO linear de DRIFTS.

^b Velocidades específicas de consumo na desidrogenação do cicloexano a 543 K.

^c Disp_{Pt} : Dispersão aparente de Pt obtida da correlação empírica entre a velocidade específica de consumo na desidrogenação do cicloexano e dados de quimissorção de H_2 .

^d Velocidades específicas de consumo de metano na RVM a 773 K.

^e Energias de ativação aparentes obtidas na RVM a 773 K.

^f Freqüência de reação.

^g Temperatura de ignição na OPM.

Valor entre parênteses corresponde ao catalisador de comparação I-Pt/CA₇₇₃-O₂-B.

7.1.9 Ensaios de Atividade na Reforma a Vapor do Metano (RVM)

Na Figura 7.10 tem-se a representação gráfica da equação de Arrhenius utilizada no cálculo das energias de ativação aparente (E_a^{ap}). Na Tabela 7.3 estão apresentados os valores de energia de ativação aparente (E_a^{ap}), frequência de reação (TOF_{CH_4}) e velocidade específica de consumo de metano (r_{CH_4}) na reforma a vapor. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma razão H_2O/CH_4 igual a 3.

Os dados mostram que a energia de ativação aparente (E_a^{ap}) é um pouco maior para o catalisador contendo Ce (85,1 + 1 kJ/mol) que para U-Pt/A- H_2 -B (74,6 + 1 kJ/mol) e esses valores são consideravelmente superiores àqueles observados para os *catalisadores sol-gel da série I* (65 + 1 kJ/mol). Esses resultados já poderiam ser esperados considerando os resultados de FTIR-CO que indicam um forte recobrimento das partículas de Pt pelos suportes decorrente do método de preparação em única etapa, o que dificulta o acesso dos sítios de Pt pelo metano, da mesma forma que para a DCE, de onde se obteve baixa dispersão metálica para ambos os catalisadores (Tab. 7.3). Além disso, diferentemente da DCE, a RVM é uma reação sensível à estrutura [23,24], onde CH_4 é preferencialmente ativado em sítios do tipo defeitos. Dos resultados de DRIFTS-CO pode-se constatar que estes sítios foram bastante suprimidos pelo recobrimento das partículas de Pt. Conseqüentemente a ativação do CH_4 deve ocorrer em sítios de menor densidade eletrônica sendo necessária uma maior E_a^{ap} e pode-se esperar que a dependência da velocidade específica de consumo de metano em função da temperatura seja mais crítica. O valor mais alto de E_a^{ap} para U-Pt/CA- H_2 -B novamente revela que Pt interage preferencialmente com Ce neste catalisador, o que deve lhe conferir menor densidade eletrônica e, portanto, maior dificuldade de ativação do CH_4 na RVM. Estes resultados estão em bom acordo com o caráter positivo da Pt mantido pelo catalisador contendo Ce após a redução, conforme verificado através dos espectros de XANES- H_2 (Fig. 7.7(B)). Apesar de relativamente altos, os valores de E_a^{ap} encontrados se aproximam daqueles reportados por WEI e IGLESIA (aproximadamente 75 kJ/mol) [25,26].

Paralelamente ao aumento da E_a^{ap} , verifica-se que a velocidade (r_{CH_4}) e frequência (TOF_{CH_4}) de reação na RVM aumentam consideravelmente com a adição de Ce nos *catalisadores sol-gel da série U* (Tab. 7.3).

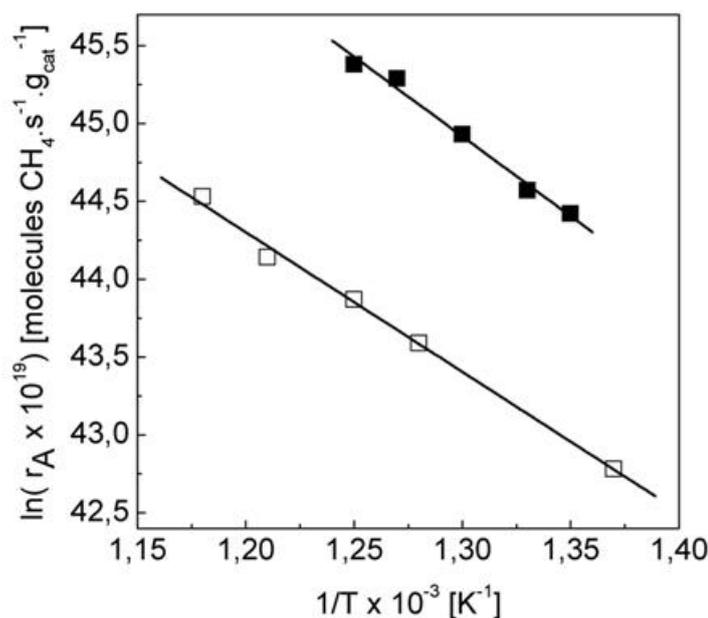


Figura 7.10 Representação gráfica da equação de Arrhenius para a reforma a vapor do metano nos catalisadores (□) U-Pt/A- H_2 -B e (■) U-Pt/CA- H_2 -B.

O catalisador contendo Ce, U-Pt/CA- H_2 -B, revela um valor de TOF_{CH_4} quase cinco vezes maior que o do catalisador U-Pt/A- H_2 -B. Maiores valores de TOF_{CH_4} para os catalisadores contendo Ce também foram encontrados entre os catalisadores convencionais [1] e os *catalisadores sol-gel da série I* de mesma composição. Apesar disso, somente para a série U foi observada uma diferença tão grande. Esses dados, exatamente como das outras séries de catalisadores mencionadas, também discordam totalmente da literatura [25,26], onde a velocidade da reação de reforma do metano (e conseqüentemente o TOF_{CH_4}) seria influenciada apenas pela dispersão de Pt, Rh, Ir e Ru suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 , ZrO_2 - CeO_2 , mas não pela natureza do suporte. Segundo os mesmos autores, o aumento do TOF_{CH_4} está relacionado à presença de defeitos na superfície do catalisador, ou seja, sítios com alta densidade eletrônica, o que condiciona a obtenção de altos valores de frequência de reação a altas dispersões metálicas [25,26]. Uma vez que estes catalisadores apresentam as mais baixas dispersões (Tab. 7.3) o aumento do valor de TOF_{CH_4} e da velocidade específica de consumo de metano na RVM para U-Pt/CA- H_2 -B sugere que sítios de menor coordenação tornam-se mais acessíveis nas condições de reação utilizadas. Portanto, as mesmas considerações apresentadas no capítulo 6 (e em trabalhos anteriores deste grupo [27,28]) para a atividade dos *catalisadores sol-gel da série I* se aplicam à discussão da atividade dos catalisadores preparados em única etapa sol-gel: a abstração dos átomos de H da molécula de CH_4 leva, no final desta etapa, à formação de espécies de carbono ativo (C^*) quimissorvido nos sítios de Pt

através da quebra da ligação C-H; a quantidade de C* na superfície metálica depende da sua estabilidade e da quantidade de O* disponível para a reação $C^* + O^* \rightleftharpoons CO$; o acúmulo de carbono na superfície metálica depende do equilíbrio da reação mencionada e a atividade dos catalisadores depende do acesso do CH₄ aos sítios metálicos, os quais podem estar parcialmente bloqueados por carbono; e carbono é depositado com grande estabilidade na superfície de platina [29] de forma que a gaseificação do coque por meio da reação $C^* + O^* \rightleftharpoons CO$ exige alta concentração de O* na superfície.

De acordo com os resultados de RTP-H₂ *ex situ*, XANES e DRIFTS-CO apresentados, mesmo com o recobrimento das partículas de Pt ocasionado pela preparação, Pt interage preferencialmente com Ce e promove a formação de uma interface Pt(CeO_x) que funciona como um suprimento de oxigênio para a remoção desse C* ativo adsorvido da superfície metálica (via transferência de elétrons do óxido metálico para o metal nobre reduzindo, assim, a energia de ativação efetiva para a formação de sítios de vacância de oxigênio [21]), capaz de disponibilizar os sítios metálicos na superfície do catalisador para a ativação de outras moléculas de metano. Como mencionado no capítulo 6, este mecanismo é bastante razoável considerando-se que a oxidação da superfície de CeO_x pela H₂O e CO₂ são termodinamicamente favoráveis a temperaturas mais baixas que 973 K [30] e a transferência de oxigênio da H₂O e CO₂ para a superfície metálica via interface metal-CeO₂ é relevante, semelhante ao que foi demonstrado para oxidação de CO em catalisadores metal-CeO₂ [31-33]. Assim, o aumento do valor de TOF_{CH₄} com a adição de Ce reflete o menor acúmulo de carbono nos sítios ativos desse catalisador através do mecanismo de “limpeza” da superfície de Pt, muito similar ao proposto por BELL e colaboradores [35] no estudo de catalisadores de Pd/La₂O₃.

Como o recobrimento das partículas de Pt pelo suporte é muito forte em U-Pt/CA-H₂-B, o acesso do CH₄ aos sítios metálicos fica ainda mais comprometido pelo bloqueio por carbono. Assim, como menos sítios disponíveis, maior é a remoção desse C* ativo adsorvido da superfície metálica e maior é o valor de TOF_{CH₄} para esta amostra. Em contrapartida, as partículas de Pt do catalisador U-Pt/A-H₂-B também estão fortemente recobertas pelo suporte, porém sem a presença de Ce. Verifica-se, portanto, o mais baixo valor de TOF_{CH₄} encontrado entre as amostras deste trabalho, que está relacionado ao difícil acesso do CH₄ aos poucos sítios disponíveis deste catalisador, gradativamente mais bloqueados por carbono.

7.1.10 Ensaios de Estabilidade na Oxidação Parcial do Metano (OPM)

A Figura 7.11 apresenta os testes de estabilidade catalítica e respectivas seletividades a H_2 e CO para os catalisadores de Pt durante OPM a 1073 K por 24 h utilizando uma composição $CH_4:O_2:N_2$ igual a 2:1:1. O catalisador contendo Ce mostra a maior estabilidade com 61% de conversão de metano (Fig. 7.11(A-a)), enquanto U-Pt/A- H_2 -B apresenta uma ativação inicial até 65% de conversão de metano nas 4 primeiras horas de reação, desativando gradualmente em seguida até 59% de conversão de metano nas 24 h de reação (Fig. 7.11(A-b)). Para fins de comparação, o teste de estabilidade do catalisador I-Pt/ CA_{773} - H_2 -B foi realizado e revela um comportamento diferente, sofrendo ativação gradual até 55% de conversão de metano nas 14 primeiras horas, parecendo estabilizar-se em seguida.

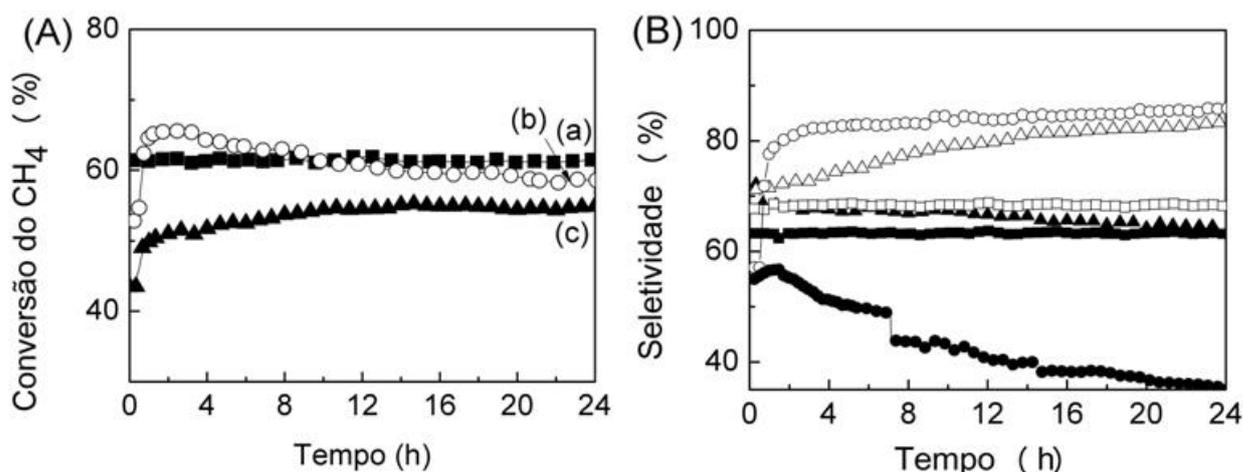


Figura 7.11 (A) Conversão de metano em função do tempo de reação de OPM ($CH_4:O_2 = 2$) a 1073 K para os catalisadores (a) U-Pt/CA- H_2 -B, (b) U-Pt/A- H_2 -B e (c) Pt/CeAl₇₇₃- H_2 -B. (B) Seletividades para ($\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$) H_2 e ($\triangle, \circ, \square$) CO na OPM em função do tempo de reação para os catalisadores (\square, \blacksquare) U-Pt/CA- H_2 -B, (\circ, \bullet) U-Pt/A- H_2 -B e ($\triangle, \blacktriangle$) I-Pt/CeAl₇₇₃- H_2 -B.

A maior estabilidade do catalisador U-Pt/CA- H_2 -B em relação ao U-Pt/A- H_2 -B não poderia ser atribuída à maior termo-estabilidade do catalisador contendo o óxido misto céria-alumina, cuja menor mobilidade estrutural evitaria a aglomeração dos *clusters* de Pt, conforme discutido no capítulo 5 e reportado recentemente [1], em razão da temperatura relativamente baixa (773 K) de calcinação do catalisador. De acordo com os resultados apresentados no capítulo 5 (Fig. 5.7(A-f, B-f)), o óxido misto 12% $CeO_2-Al_2O_3$ sofre

cristalização e segregação de fases quando calcinado em ar a 1223 K, enquanto permanece praticamente amorfo quando calcinado a 823 K. Por esta razão, uma boa estabilidade relacionada à termo-estabilidade do suporte foi observada para I-Pt/CA-H₂-B (Fig. 6.17(A-a)), cujo suporte foi previamente calcinado a 1223 K. Pode-se observar o efeito de modificação do suporte contendo Ce calcinado a baixa temperatura pelo comportamento do catalisador I-Pt/CeAl₇₇₃-H₂-B (Fig. 7.11(A-c)). O catalisador atinge uma estabilidade à medida que o aluminato superficial entre Pt e Ce é formado com o aquecimento em alta temperatura e recobre as partículas de Pt. Todavia, os *clusters* de Pt devem ter sofrido alguma aglomeração com a modificação do suporte, tal que o catalisador atinge apenas 55% de conversão de metano. Isto não acontece em U-Pt/CA-H₂-B porque os *clusters* de Pt são estabilizados com o recobrimento pelo suporte.

O comportamento dos catalisadores contendo Ce das duas séries pode então ser explicado analisando-se os resultados de XANES-O₂, que indicam que Pt conserva-se bastante oxidada a altas temperaturas sob atmosfera oxidante nos catalisadores U-Pt/A-H₂-B e U-Pt/CA-H₂-B (Fig. 7.4), enquanto PtO_x se reduz em alta temperatura sob condições oxidantes nos catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B (Figs. 6.8 e 7.5(B)) deixando apenas uma pequena concentração de espécies oxidadas de Pt remanescentes nestas condições a 1073K. Verifica-se, assim, que o crescimento dos *clusters* de Pt e a desativação com o tempo em atmosfera de reação do catalisador U-Pt/A-H₂-B (Fig. 7.4(A)) estaria associada à difusão superficial ou transporte da fase vapor de PtO₂, cuja supressão de tais fenômenos conferem a maior estabilidade ao catalisador U-Pt/CA-H₂-B (Fig. 7.4(B)). Por outro lado, a maior estabilidade do catalisador I-Pt/CA-H₂-B deve-se à maior estabilidade do suporte céria-alumina, considerando que a desativação do catalisador I-Pt/A-H₂-B deve-se a aglomeração de Pt pela mobilidade e cristalização da alumina (Fig. 4.13) e deposição de carbono na superfície da Pt, conforme os resultados de MET apresentados no capítulo 4 e em [1].

Além da desativação com o tempo em atmosfera de reação do catalisador U-Pt/A-H₂-B (Fig. 7.4(A)) devido à difusão superficial ou transporte da fase vapor de PtO₂, outras considerações podem ser feitas a respeito do seu comportamento instável. A baixa temperatura de calcinação do catalisador U-Pt/A-H₂-B também poderia provocar a mudança de morfologia do suporte alumina, causando a mobilidade dos *clusters* de Pt e resultando na sinterização da Pt, da mesma forma que para o respectivo catalisador impregnado, I-Pt/A-H₂-B. Apesar disto, a desativação do catalisador preparado em única etapa é menos acentuada que aquela observada para o catalisador preparado por impregnação (Fig. 6.17(A-b)). Isto pode ser explicado considerando o forte recobrimento dos *clusters* de Pt pela alumina que, ao

começar a se modificar estruturalmente, deve causar uma maior exposição dos sítios de Pt, levando à ativação em inicial. Em seguida, a mobilidade desses *clusters* leva à sinterização metálica, porém mais lentamente em razão do recobrimento.

A maior atividade do catalisador U-Pt/CA-H₂-B pode ser interpretada com base na interação entre Pt e Ce, da mesma forma que para I-Pt/CA-H₂-B. Os dados de RTP-H₂, XANES e DRIFTS-CO deste trabalho revelam uma forte interação entre Pt e Ce com suas particularidades decorrentes da preparação, a qual é responsável pela formação da interface Pt(CeO_x), que funciona como uma âncora para evitar a sublimação de PtO₂ e transferir oxigênio aos sítios de Pt, oxidando o carbono de sua superfície como discutido anteriormente nos ensaios de atividade na RVM. Considerando a presença de PtO_x em grande quantidade a altas temperaturas sob atmosfera oxidante em U-Pt/CA-H₂-B (Fig. 7.4(B)), verifica-se a relevância desta interação entre Pt e Ce intensificada pelo método de preparação em única etapa sol-gel. Uma maior atividade, entretanto, foi observada para I-Pt/CA-H₂-B (73%) que pode ser justificada pela menor dispersão metálica do catalisador preparado em única etapa sol-gel (31%), a qual permite que um menor número de sítios estejam disponíveis para reação, conferindo-lhe menor atividade (~61%).

As seletividades a H₂ e CO estão apresentadas na Figura 7.11(B) e revelam valores de razão molar H₂/CO iguais a 1,87 para U-Pt/CA-H₂-B, 1,56 para U-Pt/A-H₂-B e 1,93 para I-Pt/CA₇₇₃-H₂-B no início da reação. As seletividades a H₂ e CO para U-Pt/CA-H₂-B acompanham o perfil de estabilidade deste catalisador e revelam uma razão molar H₂/CO igual a 1,87, no início da reação, que é exatamente o mesmo obtido para I-Pt/CA-H₂-B. U-Pt/A-H₂-B, por sua vez, apresenta decrescente seletividade a H₂ e crescente seletividade a CO com o tempo de reação, gerando uma razão molar H₂/CO inicial igual a 1,56, que decresce com o tempo.

7.1.11 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X durante Oxidação Parcial do Metano (XANES-OPM) com Acoplamento de Espectrômetro de Massas

Uma boa comparação das particularidades conferidas aos catalisadores pelo método de preparação pode ser obtida analisando-se o comportamento químico da Pt e do Ce durante a OPM e identificando-se possíveis diferenças na participação da céria no

comportamento catalítico. Para isto, medidas de XANES *in situ* durante aquecimento a 10 K/min de 298 até 1073 K sob fluxo de 100 mL/min da mistura de OPM ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ (v/v)) foram realizadas. As Figuras 7.12(A) e 7.13(A) apresentam a evolução dos espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para os catalisadores U-Pt/A- H_2 -B e U-Pt/CA- H_2 -B, respectivamente.

Após a redução *in situ* e resfriamento à temperatura ambiente, a mistura $\text{He}:\text{H}_2$ foi trocada pela mistura de OPM a 298 K. A LB pouco intensa dos primeiros espectros de XANES-OPM para ambos os catalisadores mostra que a Pt sofre uma leve reoxidação após ser ativada em H_2 a 773 K (Fig. 7.7) com a troca da atmosfera redutora para de OPM à temperatura ambiente. Resultados semelhantes foram obtidos para os respectivos catalisadores convencionais (Fig. 4.9(A)) e da série I (Figuras 6.20(A) e 6.22(A)) e estão relacionados à formação de PtO_x a baixas temperaturas em atmosfera oxidante [36], decorrente da presença de nanopartículas de Pt bem pequenas e similares ($< 2\text{nm}$).

A evolução dos espectros de XANES-OPM revela a redução de intensidade da LB com o aquecimento em atmosfera de reação ao redor de 730 K (Fig. 7.12(A)) para U-Pt/A- H_2 -B e 688 K para U-Pt/CA- H_2 -B (Fig. 7.13(A)). Como a redução da Pt em alta temperatura sob atmosfera oxidante (relacionada à redução de espécies de PtO_x decorrentes da sua baixa energia de sublimação) foi observada nos resultados de XANES- O_2 dos catalisadores *sol-gel da série U* (Fig. 7.4) de forma muito mais sutil que para os catalisadores *sol-gel da série I* (Fig. 6.8 e 7.5) como também para os catalisadores convencionais apresentados no capítulo 4 (Fig. 4.9) [1], a redução da Pt se dá, essencialmente, pela ativação do metano nestes catalisadores. Analisando as evoluções dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante a aquisição dos espectros de XANES-OPM para os catalisadores U-Pt/A- H_2 -B e U-Pt/CA- H_2 -B, apresentadas nas Figuras 7.12(B) e 7.14(A), respectivamente, verifica-se que metano é ativado em torno de 593 e 494 K em U-Pt/A- H_2 -B e U-Pt/CA- H_2 -B, respectivamente e o consumo de CH_4 e O_2 é observado paralelamente à formação de H_2O e CO_2 . Posteriormente verifica-se que nas temperaturas onde ocorre a redução da Pt para ambos os catalisadores (730 e 688 K, respectivamente), ocorre a ignição dos catalisadores constatada de uma repentina modificação da composição de saída do reator com grande consumo de O_2 e CH_4 e formação crescente de H_2 e CO , além de H_2O e CO_2 . Este resultado está em perfeita concordância com dados da literatura que mostram que sítios metálicos reduzidos são ativos para a ativação dissociativa do metano a espécies superficiais de carbono [37]. A reação continua com o aumento de temperatura até que as concentrações de H_2O e CO_2 começam a estabilizar em torno de 884 e 827 K em U-Pt/A- H_2 -B e U-Pt/CA-

H₂-B, respectivamente. A formação de H₂ e CO é continuamente crescente com o aumento de temperatura e o consumo total de O₂ ocorre em torno de 960 K para U-Pt/CA-H₂-B e 1040 K para U-Pt/A-H₂-B, quando a concentração de CO₂ também sofre diminuição. As concentrações de H₂ e CO atingem seus máximos no patamar de 1073 K, permanecendo estáveis durante todo o tempo de reação nesta temperatura. Com o resfriamento, a concentração de todos os produtos diminui e a de CH₄ aumenta até a completa desativação do catalisador a 600 e 565 K para os catalisadores U-Pt/A-H₂-B e U-Pt/CA-H₂-B, respectivamente, quando O₂ volta a ser detectado na saída do reator. As mesmas considerações discutidas no capítulo 6 sobre o mascaramento dos efeitos de transporte de massa que forçariam todo CH₄ e O₂ da mistura de alimentação na direção do catalisador devido ao gradiente de concentração pela grande diferença entre os diâmetros do tubo de quartzo e o da pastilha de catalisador se aplicam a estes resultados. Logo, as regiões de ignição e desativação são as de maior interesse.

Resultados semelhantes foram recentemente reportados na literatura [38] e foram encontrados para os *catalisadores sol-gel da série I*. A ignição dos catalisadores contendo Ce ocorre na mesma temperatura, o que poderia ser esperado considerando-se que a interação entre Pt e Ce foi constatada para ambos. Deste modo, a densidade eletrônica da Pt é similar e o CH₄ encontra as condições de ativação a 688 K nestas superfícies. Curiosamente a ativação do metano na etapa inicial, o consumo total de O₂ e a desativação de U-Pt/CA-H₂-B ocorre em temperaturas mais baixas que para I-Pt/CA-H₂-B. Por outro lado, a ativação inicial do metano para U-Pt/A-H₂-B necessita de temperatura um pouco mais alta que I-Pt/A-H₂-B. Esses resultados confirmam a interação mais forte entre Pt e Ce promovida pela adição em única etapa que favorece a reação em detrimento do excessivo recobrimento dos *clusters* de Pt pelo suporte. O efeito do Ce nas propriedades eletrônicas da Pt indicando um tipo de interação metal-suporte para U-Pt/CA-H₂-B também é observado pela intensidade da LB nos espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt (Fig. 7.13(A)) a 1073 K sob atmosfera de reação que mostram algum caráter positivo da Pt no patamar da OPM, da mesma forma que para I-Pt/CA-H₂-B (Fig. 6.21(A)). Isto indica que as espécies de Pt pré-reduzidas na etapa de ativação (redução a 773 K) são estabilizadas pela presença de Ce, provavelmente consistindo de espécies Pt-O-Ce de menor mobilidade que permitem que o equilíbrio $PtO_x \rightleftharpoons Pt^0_{dispersa}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado e evitem o crescimento das nanopartículas.

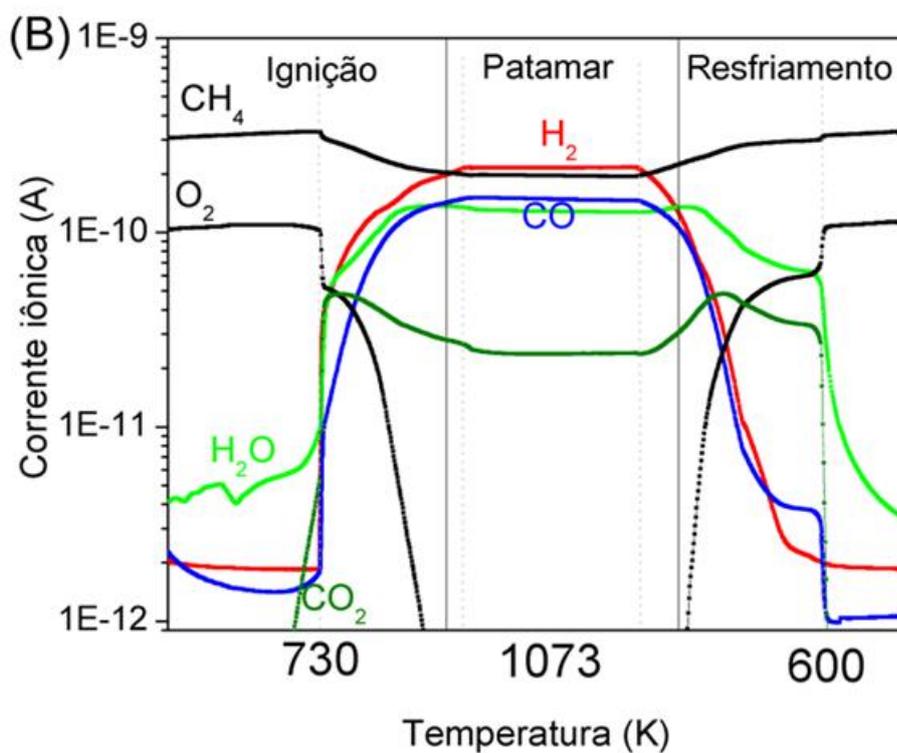
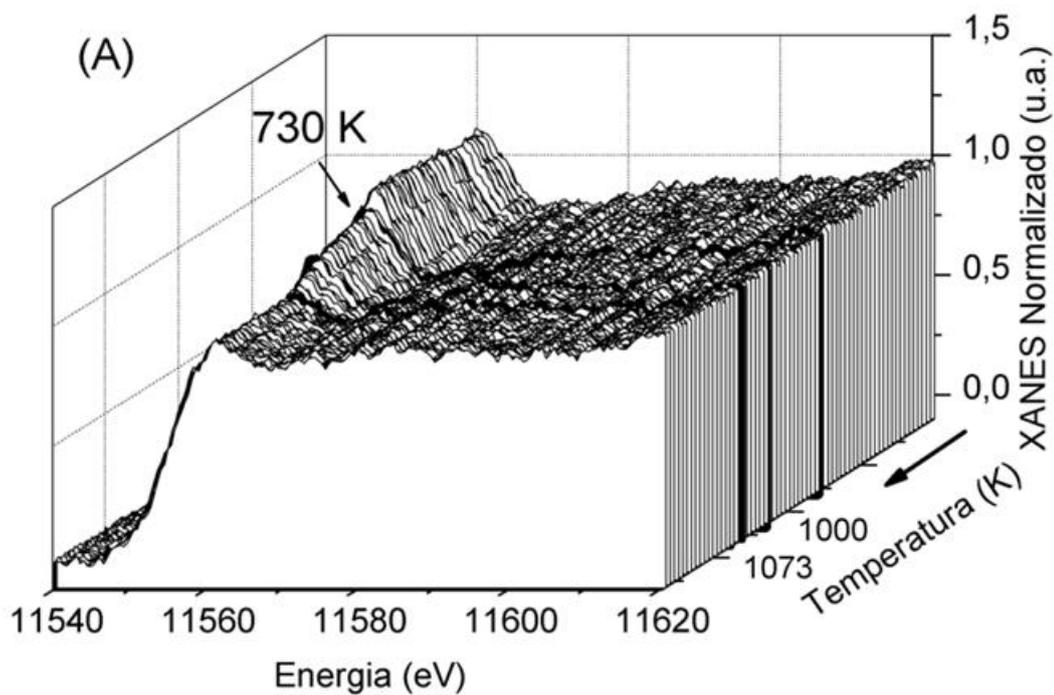


Figura 7.12 (A) XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra U-Pt/A-H₂-B e (B) correspondente evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH₄/O₂ (2:1).

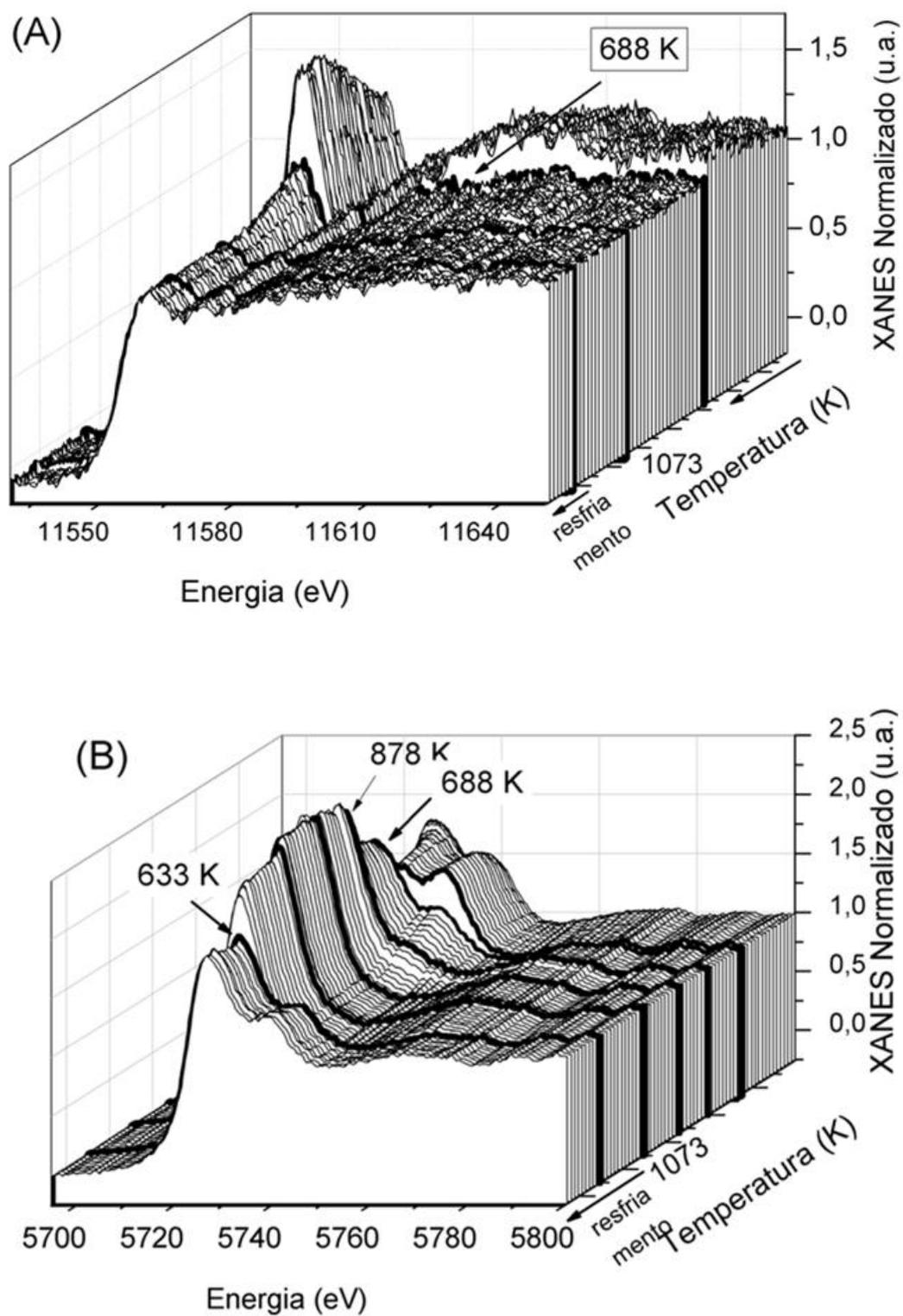


Figura 7.13 XANES-OPM das bordas L_{III} da (A) Pt e do (B) Ce em resolução de temperatura para a amostra U-Pt/CA-H₂-B durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH₄/O₂ (2:1).

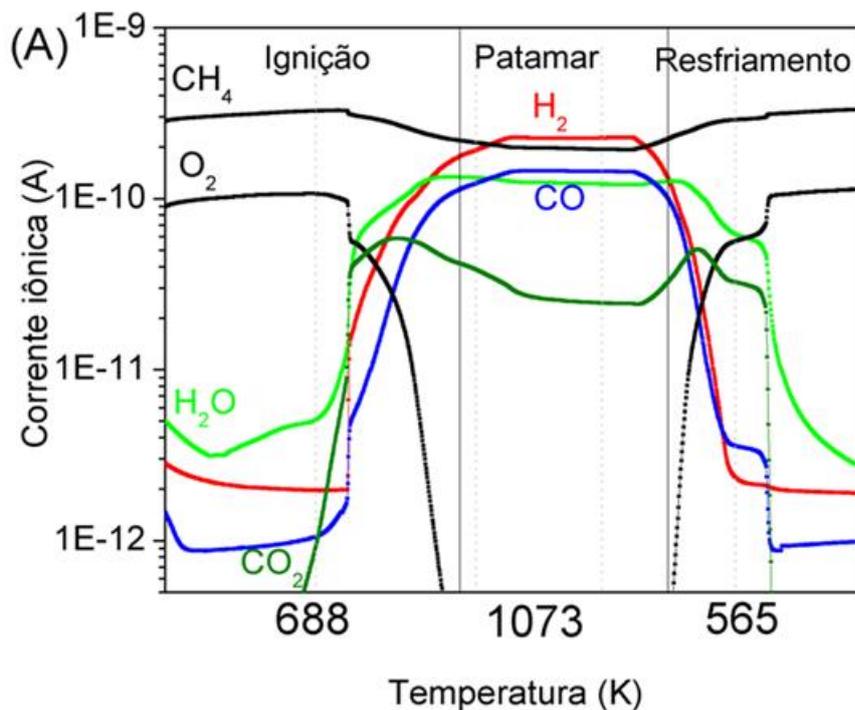


Figura 7.14 Evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas do catalisador U-Pt/CA-H₂-B durante aquecimento em atmosfera de CH₄/O₂ até 1073 K e posterior resfriamento.

Seguindo um comportamento semelhante ao do catalisador I-Pt/CA-H₂-B em termos da ordem de formação de produtos em função da temperatura, verifica-se que os resultados para o catalisador U-Pt/CA-H₂-B confirmam que a OPM ocorre via mecanismo indireto, ou seja, combustão-reforma [39]. Uma vez que a estrutura do catalisador é fortemente afetada pela presença de céria e pelo método de adição da Pt, conforme constatado dos resultados das caracterizações texturais, estruturais e eletrônicas apresentadas neste capítulo, a investigação do estado químico de Ce sob condições de OPM pode revelar informações importantes a respeito do efeito da céria na estrutura do catalisador sob condições de reação.

A Figura 7.13(B) apresenta os espectros de XANES-OPM da borda L_{III} do Ce adquiridos sob atmosfera de reação, a 1073 K, para o catalisador U-Pt/CA-H₂-B e o que se verifica é um perfil muito semelhante àquele obtido para I-Pt/CA-H₂-B (Fig. 6.21(B)): após a redução *in situ*, resfriamento e troca da atmosfera redutora para de OPM, observa-se a reoxidação do Ce à temperatura ambiente pelo perfil característico de Ce(IV) da LB. O perfil é um pouco diferente daquele apresentado pelo catalisador fresco no espectro inicial de XANES-H₂ da borda L_{III} do Ce (Fig. 7.8(B)), onde a razão entre as linhas B₂/C (que

caracterizam o perfil de XANES de Ce (Fig. 5.14(g)) é maior que a razão B_2/C característica de CeO_2 com estrutura fluorita (~ 1), indicando uma transferência de carga dos estados localizados O $2p$ e Ce $4f$ [17,19] para o estado final de Ce. Isto indica que Ce apresenta diferenças em sua configuração eletrônica e menor caráter oxidado que aquele do catalisador fresco U-Pt/CA- O_2 -B. À medida que a temperatura aumenta, a razão entre as linhas B_2/C também parece aumentar. Em temperatura consideravelmente mais baixa que para o respectivo catalisador impregnado, a 878 K, uma brusca modificação da LB do perfil característico de Ce(IV) para Ce(III) é observada para U-Pt/CA- H_2 -B. O perfil de Ce reduzido é observado durante todo o patamar da OPM a 1073 K e durante o resfriamento até 633 K, quando Ce se reoxida.

A contribuição de cada espécie de Pt e de Ce do catalisador U-Pt/CA- O_2 -B durante a evolução da OPM com a temperatura é totalmente condizente com os resultados obtidos para o respectivo catalisador impregnado, I-Pt/CA- O_2 -B, e o modelo de mecanismo proposto no capítulo 6 (Fig. 6.25). A redução da céria em temperatura bem mais baixa infere sobre a influência do método de preparação na interface $Pt(CeO_x)$, responsável efeito promotor eletrônico de Ce nos catalisadores. O comportamento de redução da céria sob condições de OPM está intrinsecamente relacionado à ativação de H_2O e CO_2 que reagem com o excesso de metano para formar CO e H_2 , conforme o mecanismo indireto da OPM [39]. A ativação de H_2O e CO_2 na superfície de Ce [30] promove sua oxidação e, nesta etapa, fica claro que o recobrimento parcial das partículas de Pt pelo óxido de cério superficial promove a “limpeza” da superfície metálica, transferindo oxigênio para a oxidação do C^* adsorvido decorrente da dissociação de CH_4 , conforme foi discutido dos resultados de atividade desse catalisador. Embora a ativação de H_2O e CO_2 ocorra a temperaturas mais baixas, a temperatura de ignição do catalisador é a mesma, independente da dispersão metálica calculada para os catalisadores. Esses resultados correspondem adequadamente ao mais alto valor de TOF_{CH_4} calculado para U-Pt/CA- O_2 -B.

Pt e Ce se reoxidam com o resfriamento sob atmosfera de OPM e reforçam que espécies Pt-O-Ce de menor mobilidade permitem que o equilíbrio $PtO_x \rightleftharpoons Pt^0_{dispersa}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado e evitem o crescimento das nanopartículas. Estes resultados indicam uma transferência de carga, intermediada pela temperatura, do suporte contendo Ce para os *clusters* de Pt devido à ligação destes últimos em sítios de vacância específicos [40], os quais revelam o importante papel que

Ce exerce sobre os sítios de Pt reduzidos conferindo maior atividade e estabilidade com o tempo em reação ao catalisador contendo Ce.

7.2 A Influência do Método de Preparação na Interação Metal-Suporte dos Catalisadores de Pt Suportados nos Óxidos Mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

As evidências do efeito do suporte em catalisadores de Pt suportada aplicados às reações de reforma do metano ficam bastante claras a partir dos resultados apresentados nos capítulos 6 e 7 deste trabalho, de onde destaca-se a versatilidade do método sol-gel para se obter catalisadores com propriedades diferenciadas e otimizadas sob alguns aspectos.

As análises estruturais revelaram que os catalisadores de Pt preparados pelo método sol-gel via impregnação dos suportes calcinados ou em única etapa não apresentam aglomeração da Pt após a calcinação e ativação em H_2 a 773 K. Todavia, as duas séries apresentam particularidades como a maior termo-estabilidade estrutural dos *catalisadores sol-gel da série I*, pois os suportes foram previamente calcinados a altas temperaturas, e a menor cristalinidade dos *catalisadores sol-gel da série U* com grande recobrimento das partículas de Pt que evitam uma maior sinterização das mesmas até mesmo sob condições drásticas como o envelhecimento em ar a 1073 K por 24 h.

Os resultados de RTP- H_2 , DRIFTS-CO e XAFS *in situ* apresentados nos capítulos 6 e 7 deste trabalho revelam que a presença de Ce nos catalisadores sol-gel favoreceu a formação de uma interface Pt(CeO_x) como um aluminato de Pt e Ce superficial, que confere maior estabilidade frente à sinterização da Pt, ancorando-a na forma de PtO_2 , evitando, assim, sua sublimação com o tratamento oxidativo a altas temperaturas, o que levaria à formação de Pt cristalina [4]. O alto recobrimento das partículas de Pt pelo suporte verificadas das bandas de DRIFTS-CO (Fig. 7.9(a)) aliadas ao difratograma de DRX (Fig. 7.1(e)) e ao perfil de RTP- H_2 (Fig. 7.5(b)), mostram uma menor segregação da céria para U-Pt/CA- O_2 -B, que constitui uma grande quantidade de material superficial e amorfo responsável por algum tipo de interação diferenciada entre Pt e Ce, tal que a estrutura da boemita precursora foi perturbada, íons platinato dispersos na estrutura dos óxidos apresentaram pouca estabilidade sob tratamento redutivo e o longo tempo de oxidação favoreceu a formação de PtO_2 ao invés de Pt metálica, conservando um tamanho de cristalito de céria intermediário.

A interação metal-suporte nos catalisadores sol-gel contendo Ce foi especialmente analisada sob o ponto de vista do efeito promotor eletrônico do Ce na atividade e estabilidade dos *catalisadores sol-gel da série I* no item 6.2. Adicionalmente a esses resultados, o efeito da adição de Pt na etapa de preparação do xerogel contendo Ce sobre a interação metal-suporte é, então, analisado. Os resultados de XANES-O₂ permitem verificar que a impregnação de Pt nos suportes obtidos pelo método sol-gel promove a formação de espécies diferentes daquelas obtidas pela preparação em única etapa. A LB mais intensa do primeiro espectro XANES-O₂ dos precursores dos catalisadores mostram que a Pt está mais oxidada antes da etapa de oxidação nas amostras da série I. Isto indica que diferentes espécies óxidas de Pt são formadas pela interação do precursor H₂PtCl₆ com os xerogéis durante a preparação sol-gel e com a alumina (boemita calcinada) e céria-alumina pelo processo de impregnação. Pt aparentemente reduzida é obtida pela oxidação à temperatura programada a 1073 K de I-Pt/A, enquanto se mantém com algum caráter óxido em U-Pt/A. A presença de Ce, por sua vez, causa grandes diferenças na evolução das espécies de Pt em interação com os suportes. A evolução e obtenção de Pt com algum caráter positivo a 1073 K ocorre a temperaturas bem mais baixas para I-Pt/CA que em todas as amostras. O catalisador U-Pt/CA, por outro lado, revela que Pt e Ce estão fortemente interagidas, tal que a desidratação do precursor metálico é diferenciada e a redução de Pt é bastante dificultada, conferindo-lhe alto estado de oxidação a 1073 K sob atmosfera de O₂:He. Segundo o difratograma dessa amostra envelhecida em ar a 1073 K (Fig. 7.1(h)), esta espécie oxidada em U-Pt/CA-O₂-B poderia ser um α -PtO₂ bastante estável [3], cuja baixa energia de sublimação foi modificada pela interação com o suporte e ela não sofreu redução.

As análises de RTP-H₂ e XANES-H₂ também revelam que a redução das espécies de Pt é dificultada quando as amostras são preparadas em única etapa sol-gel. Pt e céria superficial se reduzem a mais baixas temperaturas no catalisador I-Pt/CA-O₂-B, enquanto para U-Pt/CA-O₂-B verifica-se baixo consumo de H₂ e ausência de céria *bulk*. Estes dados mostram que, possivelmente os cristalitos de Pt reduzida recobertos por uma fina camada de PtO₂ (pelo achatamento e grande recobrimento quando aquecidos a 773 K em H₂, constituindo um modelo “caroço-casca”) estão ainda mais recobertos pelo suporte em U-Pt/CA-O₂-B. Durante a redução em H₂ a 773 K, pode-se pensar que boa parte do Ce amorfo recobrendo os cristalitos de Pt promova a redução da Pt ocluída por transferência de oxigênio. Deste modo, Pt se reduz quase totalmente (o espectro final de XANES-H₂ da borda da Pt parece preservar algum caráter oxidado), conforme observado da (Fig 7.7(B)), enquanto a céria superficial preserva resquícios de oxigênio (Fig 7.8). Da mesma forma que para I-

Pt/CA-H₂-B (Fig. 6.21(A)), a intensidade da LB nos espectros de XANES-OPM da borda L_{III} da Pt (Fig. 7.13(A)) a 1073 K sob atmosfera de reação mostra algum caráter positivo da Pt no patamar da OPM para U-Pt/CA-O₂-B, indicando que as espécies de Pt pré-reduzidas na etapa de ativação (redução a 773 K) são estabilizadas pela presença de Ce, provavelmente consistindo de espécies Pt-O-Ce de menor mobilidade que permitem que o equilíbrio $\text{PtO}_x \rightleftharpoons \text{Pt}^0_{\text{dispersa}}$ em altas temperaturas e atmosferas variáveis de reforma do metano seja conservado e evitem o crescimento das nanopartículas.

Dos resultados de DRIFTS-CO pode-se constatar que estes sítios do tipo defeitos foram bastante suprimidos pelo recobrimento das partículas de Pt na preparação em única etapa. Assim a ativação do CH₄ em sítios de menor densidade eletrônica necessita de uma maior E_a^{ap} , como verificada para estes catalisadores, e pode-se esperar que a dependência da velocidade específica de consumo de metano em função da temperatura seja mais crítica. O mais alto valor de E_a^{ap} para U-Pt/CA-H₂-B que para U-Pt/A-H₂-B novamente revela que Pt interage preferencialmente com Ce neste catalisador, conferindo-lhe menor densidade eletrônica ainda e, portanto, maior dificuldade de ativação do CH₄ na RVM. Como o recobrimento das partículas de Pt pelo suporte é muito forte em U-Pt/CA-H₂-B, o acesso do CH₄ aos sítios metálicos fica ainda mais comprometido pelo bloqueio por carbono. Assim, como menos sítios disponíveis, maior é a remoção desse C* ativo adsorvido da superfície metálica e maior é o valor de TOF_{CH₄} para esta amostra.

Apesar das características distintas dos catalisadores contendo Ce, derivadas do método de preparação, ambos exibem alta estabilidade sob condições de OPM durante 24 h, a mesma (e mais baixa) temperatura de ignição e a mesma (e maior) razão molar H₂/CO. A mais baixa dispersão metálica, entretanto, diminui a atividade de U-Pt/CA-H₂-B. Isto comprova que a interação entre Pt e Ce ocorre preferencialmente nos catalisadores de mesma composição e o método de preparação tem uma importante influência sobre ela, pois modifica significativamente a interface metal-suporte e a estabilidade da Pt contra a sinterização. Além disso, os resultados levam a crer que a otimização dos parâmetros da síntese sol-gel pode contribuir significativamente para a obtenção de catalisadores com características diferenciadas para uma aplicação específica.

7.3 Conclusões Parciais

Os resultados deste capítulo contribuem significativamente para a elucidação do efeito promotor de CeO_2 na atividade catalítica e na estabilidade dos catalisadores de Pt obtidos em única etapa sol-gel (U-Pt/A e U-Pt/CA) aplicados às reações de reforma do metano, assim como para o efeito do método de preparação na interface metal-suporte dos catalisadores. A preparação dos catalisadores em única etapa pelo método sol-gel permitiu diferenciar as propriedades estruturais e eletrônicas destes materiais ressaltando-se a interface metal-suporte. Os resultados mostraram que o óxido de cério desempenha um papel chave nas propriedades superficiais, estruturais e eletrônicas desses catalisadores e as principais conclusões deste capítulo são:

- O método sol-gel apresenta-se como uma metodologia muito versátil na obtenção de materiais catalíticos, cujo entendimento e controle dos parâmetros de síntese podem ressaltar características específicas e fundamentais para uma determinada aplicação;
- A adição do precursor de Pt na etapa de hidrólise do xerogel proporcionou características diferenciadas aos chamados catalisadores de única etapa sol-gel, especialmente pelo alto grau de recobrimento das partículas metálicas e, na presença de Ce, uma interação preferencial entre Pt e Ce é observada;
- Os resultados de XANES *in situ* mostram que o método de adição de Pt tem forte influência nas espécies metálicas precursoras e, portanto, na estrutura e estado de oxidação dos catalisadores frescos, tal que o catalisador fresco U-Pt/CA- O_2 -B apresenta uma menor segregação da céria decorrente da preparação, sendo constituído de uma grande quantidade de material superficial e amorfo responsável por algum tipo de interação diferenciada entre Pt e Ce de modo que a estrutura da boemita precursora foi perturbada, íons platinato dispersos na estrutura dos óxidos apresentaram pouca estabilidade sob tratamento redutivo e o longo tempo de oxidação favoreceu a formação de PtO_x ao invés de Pt metálica, conservando um tamanho de cristalito de céria intermediário;
- Os catalisadores preparados em única etapa pelo método sol-gel apresentam baixa dispersão metálica e elevados valores de energias de ativação aparentes em virtude da obstrução de grande parte dos sítios ativos da Pt pelo suporte, conforme verificado pelas análises de DRIFTS-CO; pelo mesmo motivo, uma maior dificuldade de redução dessas partículas e maior resistência à sinterização também foi verificada, especialmente no catalisador contendo Ce;

- O mais alto valor de TOF_{CH_4} encontrado para o catalisador U-Pt/CA-H₂-B representa uma maior remoção de C* ativo adsorvido da superfície metálica, onde há menos sítios disponíveis para a reação e o acesso do CH₄ a esses sítios fica ainda mais comprometido;
- Apesar de todas as diferenças entre os sistemas preparados pelos dois métodos de adição de Pt, ambos os catalisadores contendo Ce exibem alta estabilidade sob condições de OPM durante 24 h, a mesma (e mais baixa) temperatura de ignição e a mesma (e maior) razão molar H₂/CO, comprovando o efeito promotor de Ce;
- A transferência de carga, intermediada pela temperatura, do suporte contendo Ce para os *clusters* de Pt devido à ligação destes últimos em sítios de vacância específicos, também é revelada pelas análises de XANES *in situ*, da mesma forma que para o respectivo catalisador impregnado no suporte sol-gel. Da mesma forma que este último, a 1073 K sob condições de OPM, Pt e Ce estão em suas formas reduzidas no catalisador U-Pt/CA-H₂-B, onde Ce exerce o importante papel de fornecer oxigênio para reoxidar o carbono proveniente da dissociação do metano nos sítios de Pt reduzidos, limpando a superfície metálica e mantendo o catalisador ativo.

7.4 Referências Bibliográficas

1. RINALDI, R.; FUJIWARA, F. Y.; SCHUCHARDT, U. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. *Applied Catalysis A: General*, v. 315, p. 44-51, **2006**.
2. LIESKE, H.; LIETZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen- Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts. I. Temperature-Programmed Reduction, Adsorption and Redispersion of Platinum, *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 8-16, **1983**.
3. MANSOUR, A. N.; SAYERS, D. E.; COOK, JR., J. W. X-ray absorption studies of some platinum oxides, *Journal of Physical Chemistry*, v. 88, p. 1778-1781, **1984**.

4. WYBLATT, P. Particle growth in model supported metal catalysts – II. Comparison of experiment with theory. *Acta Metallurgica*, v. 24, p. 1175-1182, **1976**.
5. YING, J. Y.; TSCHÖPE, A.; SCHAADT, D.; BIRNINGER, R. Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation. *Nanostructured Materials*, v. 9, p. 423-432, **1997**.
6. AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; JULBE, A.; DALMAZIO, L.; GUIZARD, C. Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: preparation of coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 15-25, **2002**.
7. WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.299-303. **1999**.
8. MAY, M.; ASOMOZA, M.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 2616-2620, **1997**.
9. PAPEE, D.; TERTAIN, R.; BIAIS, R. *Bulletin of Society Chim*, p. 1301-1310, **1958**.
10. BROWN, M.; PIEIERLS, R.; STERN, E.; White lines in X-ray absorption, *Physical Review B*, v. 15, p. 738-744, **1977**.
11. GRACIA, F. J.; MILLER, J. T.; KROPF, A. J.; WOLF, E. E. Kinetics, FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of chlorine on Pt-supported catalysts during oxidation reactions. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 341–354, **2002**.
12. TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a support for catalysis: a review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 17, p. 3393-3403, **2005**.
13. YAO, H.C.; YAO, Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. oxygen storage. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254-265, **1984**.

14. PINO, L.; VITA, A.; CORDARO, M.; RECUPERO, V.; HEGDE, M. S. A comparative study of Pt/CeO₂ catalysts for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 135-146, **2003**.
15. BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. Materials Chemistry and Physics. *Sol-Gel Science*, v. 26, p. 211-212, **1990**.
16. BROWN, M.; PIEIERLS, R.; STERN, E.; White lines in X-ray absorption, *Physical Review B*, v. 15, p. 738-744, **1977**.
17. KOTANI, A.; JO, T.; PARLEBAS, J. C. Many-body effects in core level. Spectroscopy of rare earth compounds. *Advances in Physics*, v. 37, p. 37-85, **1988**.
18. RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; REQUEJO, F. G.; CRAIEVICH, A. F.; WEIC, J.; AVALOS-BORJAD, M.; IGLESIA, E. Complementary methods for cluster size distribution measurements: supported platinum nanoclusters in methane reforming catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, p. 299-307, **2005**.
19. DEXPERT, H.; KARNATAK, R. C.; ESTEVA, J. M.; CONNERADE, J. P.; GASGNIER, M.; CARO, P. E.; ALBERT, L. L₃ edge X-ray absorption spectrum of CeO₂: crystal structure. *Physical Review B*, v. 36, p. 1750-1753, **1987**.
20. PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; BERGERET, G.; FRÉTY, R.; TOURNAYAN, L. Reduction of ceria with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 90(5), p. 773-781, **1994**.
21. FAN, J.; WU, X.; RAN, R.; WENG, D. Influence of the oxidative/reductive treatments on the activity of Pt/Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ catalyst. *Applied Surface Science*, v. 245, p. 162-171, **2005**.

22. RIGUETTO, B. A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C. M. P.; PETROV, A.; BUENO, J. M. C. Surface behavior of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 5349-5358, **2004**.
23. BENGAARD, H. S.; NØRSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 365–384, **2002**.
24. ALSTRUP, I.; TAVARES, M. T. The kinetics of carbon formation from $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ on a silica-supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 135, p. 147-155. **1992**.
25. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370-383, **2004**.
26. WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, v. 225, p.116–127, **2004**.
27. ARAÚJO, J. C. S. Efeito do teor de Pt e La_2O_3 no desempenho catalítico de catalisadores de $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor e oxidação parcial do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos-SP, **2008**.
28. FEIO, L. S. F. Efeito do teor de CeO_2 na atividade e estabilidade dos catalisadores de $\text{Pd/ CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados na reforma do metano. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos-SP, **2006**.
29. JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEISA, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEGC, S.;

- HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 147-160, **2008**.
30. OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152-160, **1998**.
31. ZAFIRIS, G.S., GORTE, R.J. Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh. *Journal of Catalysis*, v. 139, p. 561-567, **1993**.
32. ZAFIRIS, G.S., GORTE, R.J. Evidence for a Second CO Oxidation Mechanism on Rh/Ceria. *Journal of Catalysis*, v. 143, p. 86-91, **1993**.
33. GORTE, R. J.; ZHAO, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. *Catalysis Today*, v. 104, p. 18-24, **2005**.
34. NIBBELKE, R. H.; CAMPMAN, M. A. J.; HOEBINK, J. H. B. J.; MARIN, G. B. Kinetic study of the CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Pt/Rh/CeO₂/ γ -Al₂O₃ in the presence of H₂O and CO₂. *Journal of Catalysis*, v. 171, p. 358-373, **1997**.
35. FLEISCH, T. H.; HICKS, R. F.; BELL, A. T. An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 87(2), p. 398-413, **1984**.
36. MILL G. A.; WELLER S.; CORNELIUS E. B. Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum, *Actes du Zieme Congress. International de Catalyst*, v. 2, Paris, **1962**.
37. HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Isotopic GCMS of the mechanism of the methane partial oxidation to synthesis gas. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 10568-10571, **1998**.

38. RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts *Applied Catalysis. A: General*, v.334, p.259-267, **2008**.
39. WANG, O D.; DEWAELE, A. M.; GROOTE, D. E.; FROMENT, G. F. Reaction Mechanism and Role of the Support in the Partial Oxidation of Methane on Rh/Al₂O₃ *Journal of Catalysis*, v. 159, p. 418-426, **1996**.
40. KANG, J. H.; MENARD, L. D.; NUZZO, R. G.; FRENKEL, A. I. Unusual NON-bulk properties in nanoscale materials: thermal metal-metal bond contraction of γ -alumina-supported Pt catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 12068-12069, **2006**.

8 Conclusões Gerais

Um grande avanço no entendimento do efeito promotor do CeO_2 nas propriedades físico-químicas e na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pt suportada em Al_2O_3 para as reações de reforma do metano foi obtido com o desenvolvimento deste trabalho, que acrescenta fortes indícios da interação metal-suporte na vasta discussão existente na literatura. A interface metal-suporte, a natureza do suporte e o método de preparação exercem um papel de grande importância no acesso e estabilidade dos sítios de Pt.

O método sol-gel mostrou-se uma escolha satisfatória na obtenção de suportes catalíticos à base de alumina promovida por CeO_2 , cujas propriedades estruturais e eletrônicas foram favorecidas pela formação do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A estabilização das propriedades texturais e estruturais desses óxidos a temperaturas relativamente altas foi atribuída à interação superficial Ce-O-Al e à incorporação de Ce na rede da alumina. As propriedades e estabilidade desses óxidos mistos mostraram-se fortemente dependentes do teor de céria, temperatura e atmosfera de tratamento térmico. A utilização destes óxidos mistos como suportes dos catalisadores de Pt para as reações de reforma do metano e a preparação destes em fase única pelo método sol-gel ressaltaram a interface metal-suporte e revelaram que esta metodologia é muito versátil na obtenção de materiais catalíticos, cujo entendimento e controle dos parâmetros de síntese podem ressaltar características específicas e fundamentais para uma determinada aplicação.

Os experimentos de XAFS *in situ* foram essenciais para o alcance dos objetivos deste trabalho e esta técnica reafirma-se como uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais catalíticos, especialmente por revelar características superficiais enquanto define-se essencialmente como uma técnica *bulk*. Através destes experimentos, o efeito promotor do CeO_2 na interface metal-suporte dos catalisadores de Pt/ Al_2O_3 foi comprovado.

O efeito promotor de CeO_2 na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pt suportada em Al_2O_3 para as reações de reforma do metano deve-se, essencialmente, à i) interação da Pt reduzida e óxido de Ce na presença de O_2 formando uma espécie de aluminato superficial de grande estabilidade que se caracteriza pelo recobrimento dos *nanoclusters* de Pt pelo óxido de Ce e inibe a sinterização de Pt por difusão superficial; ii) alta estabilidade térmica do suporte contendo Ce e sua habilidade de ancorar nanopartículas de Pt metálica ajudam na conservação da área específica e evitam a migração e coalescência dos cristalitos

metálicos; iii) redução da Pt pelo metano na presença de O_2 nas reações de RAM e OPM, o que diminui a quantidade de PtO_x e a conservação da Pt no estado reduzido previne a sinterização via formação de PtO_x móvel e volátil; iv) capacidade de fornecer oxigênio para reoxidar o carbono e limpar a superfície da Pt.

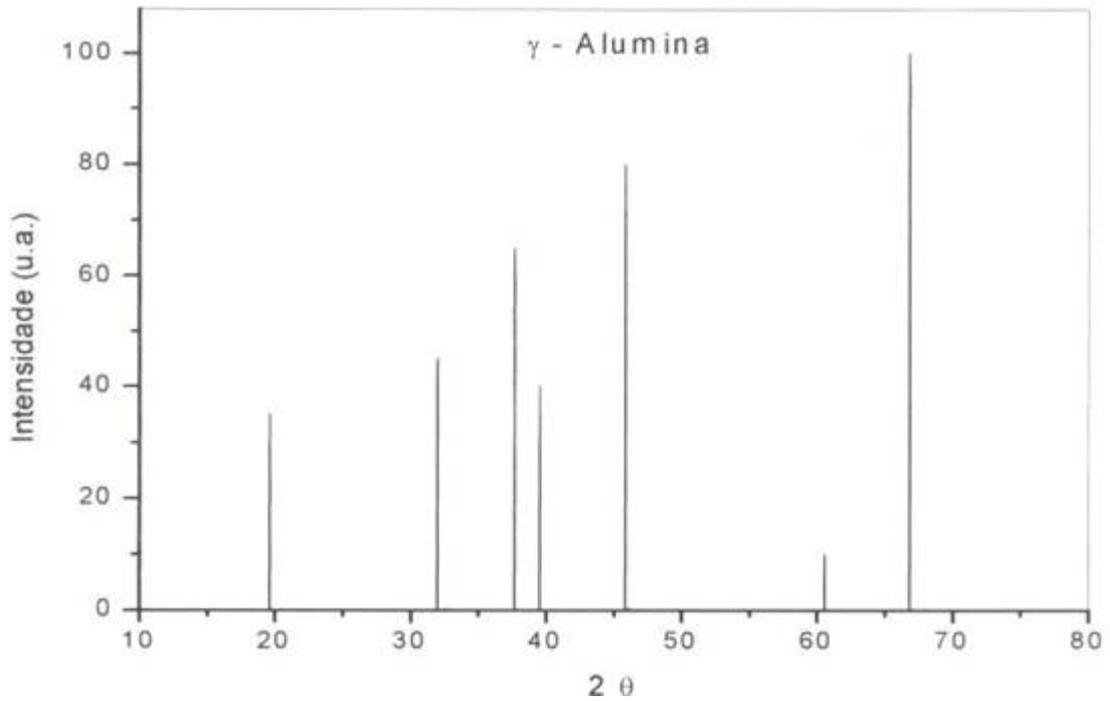
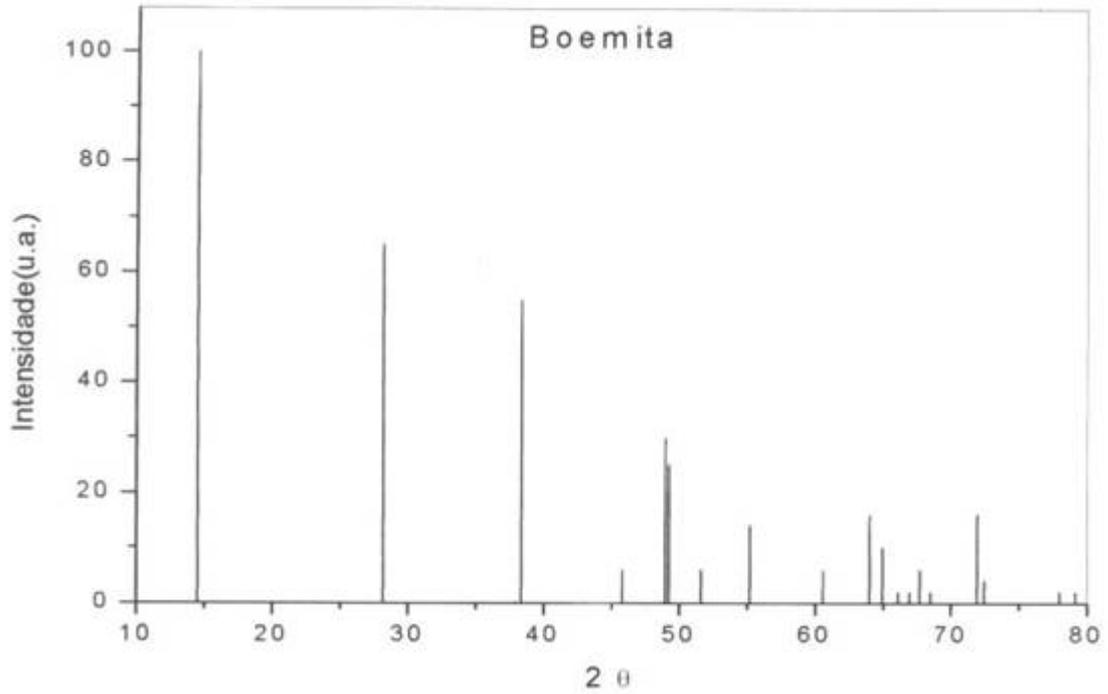
Um melhor entendimento do mecanismo das reações de reforma do metano também foi obtido neste trabalho. A 1073 K sob condições de OPM, Pt e Ce estão em suas formas reduzidas, onde Ce exerce o importante papel de fornecer oxigênio para reoxidar o carbono proveniente da dissociação do metano nos sítios de Pt reduzidos, limpando a superfície metálica e mantendo o catalisador ativo. Verificou-se também que o mecanismo da OPM se dá de forma indireta, produzindo H_2O e CO_2 inicialmente a baixas temperaturas, os quais reagem com o excesso de metano para produzir CO e H_2 , sendo controlado por duas etapas fortemente dependentes da temperatura: a ativação do metano e a oxidação de carbono.

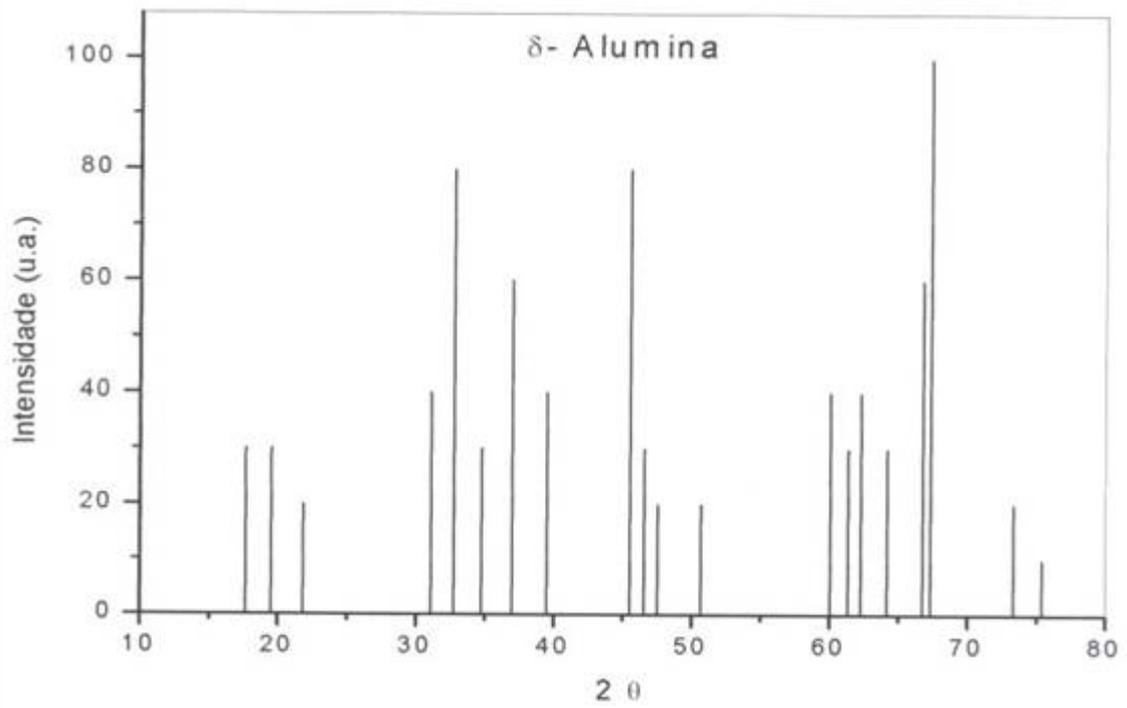
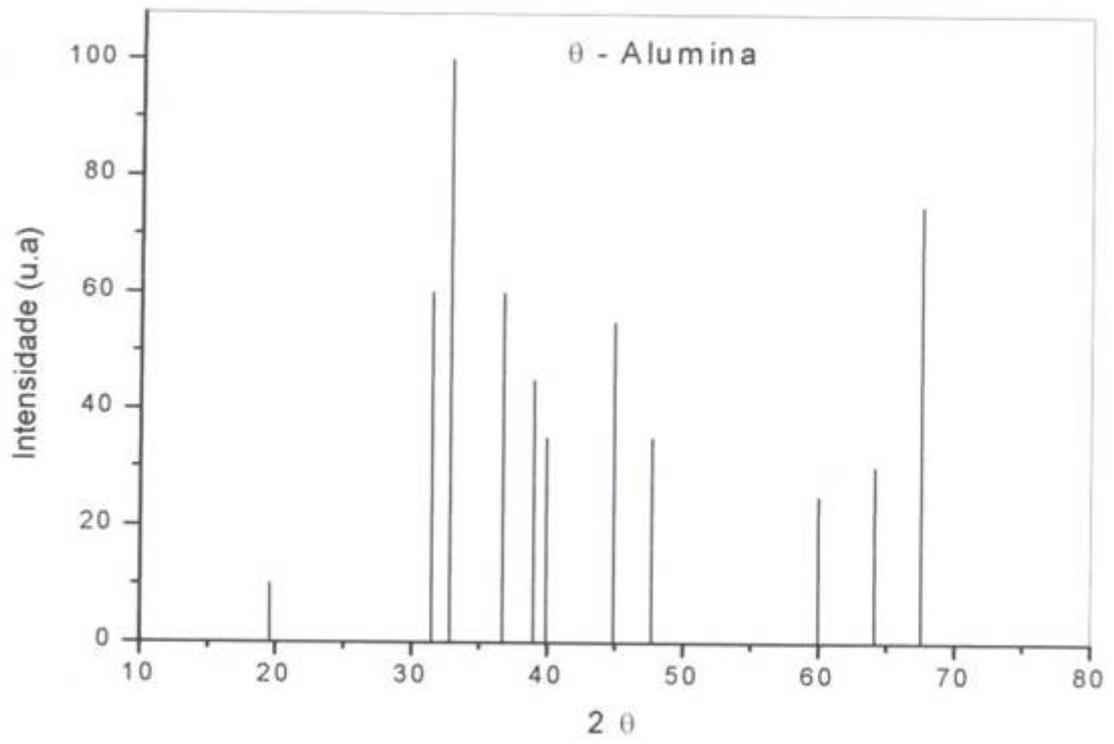
9 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como continuação deste trabalho, alguns experimentos complementares podem ser feitos para, juntamente com a este conjunto de dados fechar as discussões sobre o efeito promotor do CeO₂ na partícula metálica e o efeito do suporte nos catalisadores submetidos às reações de reforma do metano:

- Planejamento e execução de experimentos de XAFS sob condições de reformas a vapor, autotérmica e oxidação parcial do metano em laboratório de luz Síncrotron com fonte de energia mais elevada para a obtenção de espectros de melhor qualidade e menor sinal/ruído para catalisadores de baixo teor metálico e matriz absorvedora de raios X, capazes de gerar oscilações de boa qualidade numa faixa mais ampla de k, permitir um tratamento de dados conclusivo e revelar as propriedades da interface metal-suporte em condições de reação;
- Experimentos de espectroscopia Raman sob condições de reformas a vapor, autotérmica e oxidação parcial do metano (ou, pelo menos, dos catalisadores frescos e usados nas reações) para informações, principalmente, a respeito da formação e oxidação de carbono nos catalisadores;
- Análises de MET em alta resolução dos *catalisadores sol-gel das séries I e U* para consolidação dos resultados apresentados neste trabalho;
- Análises de XPS dos *catalisadores sol-gel das séries I e U*, frescos e usados nas reações, para avaliação da superfície metálica e correlação com os demais resultados de caracterização da interface metal-suporte;
- Estudo sistemático dos diversos parâmetros da síntese sol-gel de catalisadores de Pt (e outros metais) de forma a mapear a controle de propriedades catalíticas para aplicações específicas.

ANEXO A - Estruturas cristalinas da boemita e das fases γ , δ e α da alumina, obtidas através do software PCPDFWIN versão 2.0





APÊNDICE A – Análises de EXAFS-H₂ dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B tratados em He:H₂ (95:5) a 773 e 1073 K

As Figuras A.1 e A.2 apresentam um segundo grupo de medidas das oscilações de EXAFS da borda L_{III} da Pt adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B tratados em He:H₂ (95:5) a 773 K e após resfriamento à temperatura ambiente (298 K), respectivamente (A,B) assim como para as correspondentes magnitudes da Transformada de Fourier (E,F) e as partes reais da Transformada Inversa (função $\text{Re}[\chi(q)]$) (C,D) com os respectivos melhores ajustes para a primeira esfera de coordenação das amostras. As Figuras A.3 e A.4 apresentam similar grupo de dados para os catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B tratados em He:H₂ (95:5) a 1073 K e após resfriamento à temperatura ambiente (298 K).

A Tabela A apresenta os resultados dos ajustes e os parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS desses catalisadores e dos padrões de Pt metálica e PtO₂ para comparação e uma estimativa de propriedades estruturais das nanopartículas de Pt.

Tabela A.1 Resultados dos ajustes e dos parâmetros estruturais obtidos das oscilações de EXAFS dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B e I-Pt/CA-H₂-B sob tratamento em He:H₂ (95:5) e estimativa de propriedades estruturais das nanopartículas de Pt

Amostras	Temperatura (K)	Espalhamento	NC ^a	r ^a (Å)	$\Delta\sigma^{2a}$ (Å ²)	Fator R	Disp. (%) ^d	Diâm. Pt (nm) ^e	Pt _{sup} (%) ^f	O _{sup} (%) ^g
Pt ^b	-	Pt-Pt	12	2,772 ± 0,003	0,005 ± 0,0003	-				
PtO ₂ ^b	-	Pt-O	6	1,987	-	-				
Tratamento em He:H₂ até 773 K e resfriadas										
I-Pt/A-H ₂ -B	773	Pt-Pt	6,8 ± 1,4	2,67 ± 0,007	0,018 ± 0,001	0,031	47,9	1,3	84	14
		Pt-O	0,8 ± 0,5	2,07 ± 0,04	0,017 ± 0,011	0,031				
I-Pt/A-H ₂ -B	298	Pt-Pt	5,7 ± 0,7	2,72 ± 0,004	0,010 ± 0,001	0,033	64,6	1,1	95	0
I-Pt/CA-H ₂ -B	773	Pt-Pt	5,4 ± 0,8	2,67 ± 0,006	0,015 ± 0,002	0,023	69,2	1,0	98	15
		Pt-O	0,8 ± 0,03	2,06 ± 0,04	0,034 ± 0,005					
I-Pt/CA-H ₂ -B	298	Pt-Pt	6,0 ± 0,9	2,71 ± 0,004	0,010 ± 0,001	0,021	56,2	1,1	88	25
		Pt-O	1,3 ± 0,8	2,07 ± 0,04	0,045 ± 0,013					
Tratamento em He:H₂ até 1073 K e resfriadas										
I-Pt/A-H ₂ -B	773	Pt-Pt	7,2 ± 1,8	2,68 ± 0,04	0,017 ± 0,003	0,060	42,7	1,4	82	10
		Pt-O	0,6 ± 0,5	2,07 ± 0,04	0,012 ± 0,010					
I-Pt/A-H ₂ -B	298	Pt-Pt	7,0 ± 0,9	2,70 ± 0,004	0,011 ± 0,001	0,023	41,7	1,3	83	7
		Pt-O	0,4 ± 0,2	2,09 ± 0,04	0,045 ± 0,009					
I-Pt/CA-H ₂ -B	773	Pt-Pt	5,3 ± 1,1	2,66 ± 0,006	0,014 ± 0,002	0,048	69,2	1,3	98	21
		Pt-O	1,1 ± 0,8	2,04 ± 0,08	0,048 ± 0,011					
I-Pt/CA-H ₂ -B	298	Pt-Pt	7,7 ± 1,4	2,67 ± 0,005	0,013 ± 0,002	0,033	34,7	1,5	78	30
		Pt-O	1,8 ± 1,1	2,17 ± 0,06	0,045 ± 0,009					

^a NC - número de coordenação médio da primeira esfera; r - distância interatômica; $\Delta\sigma^2$ - Fator Debye-Waller

^b Valores Teóricos, simulados com o FEFF6

^c Valores calculados da correlação empírica do NC_{Pt-Pt} a 773 K [11]

^d Dispersão metálica estimada da correlação empírica entre os NC_{Pt-Pt} com dados de quimissorção de H₂ [18]

^e Estimativa do tamanho dos *clusters* de Pt da correlação empírica com os NC_{Pt-Pt} [19]

^f Percentagem de átomos de Pt na superfície desses *clusters* [20]

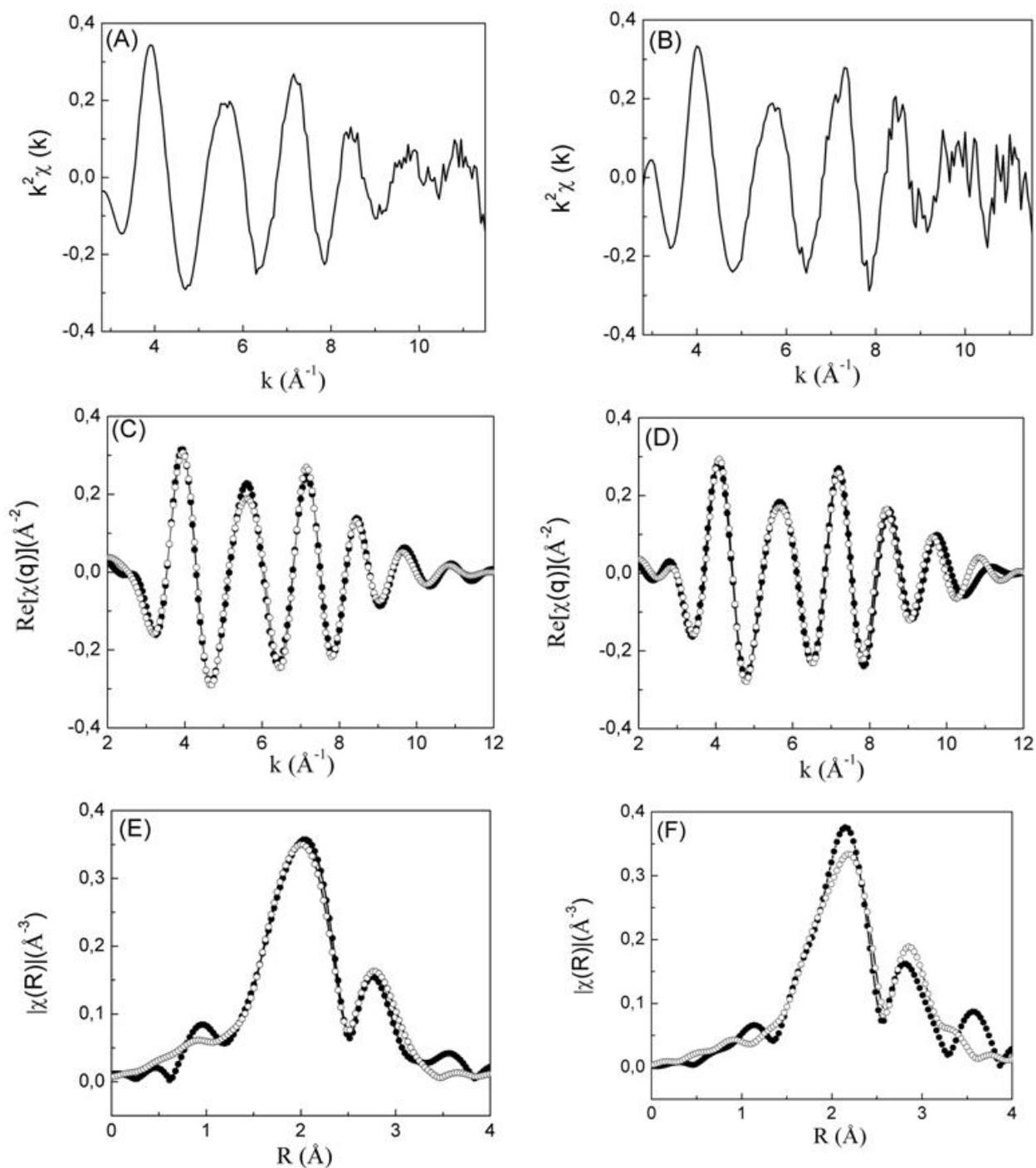


Figura A.1 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B (à esquerda) e I-Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (95:5), tratados a 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

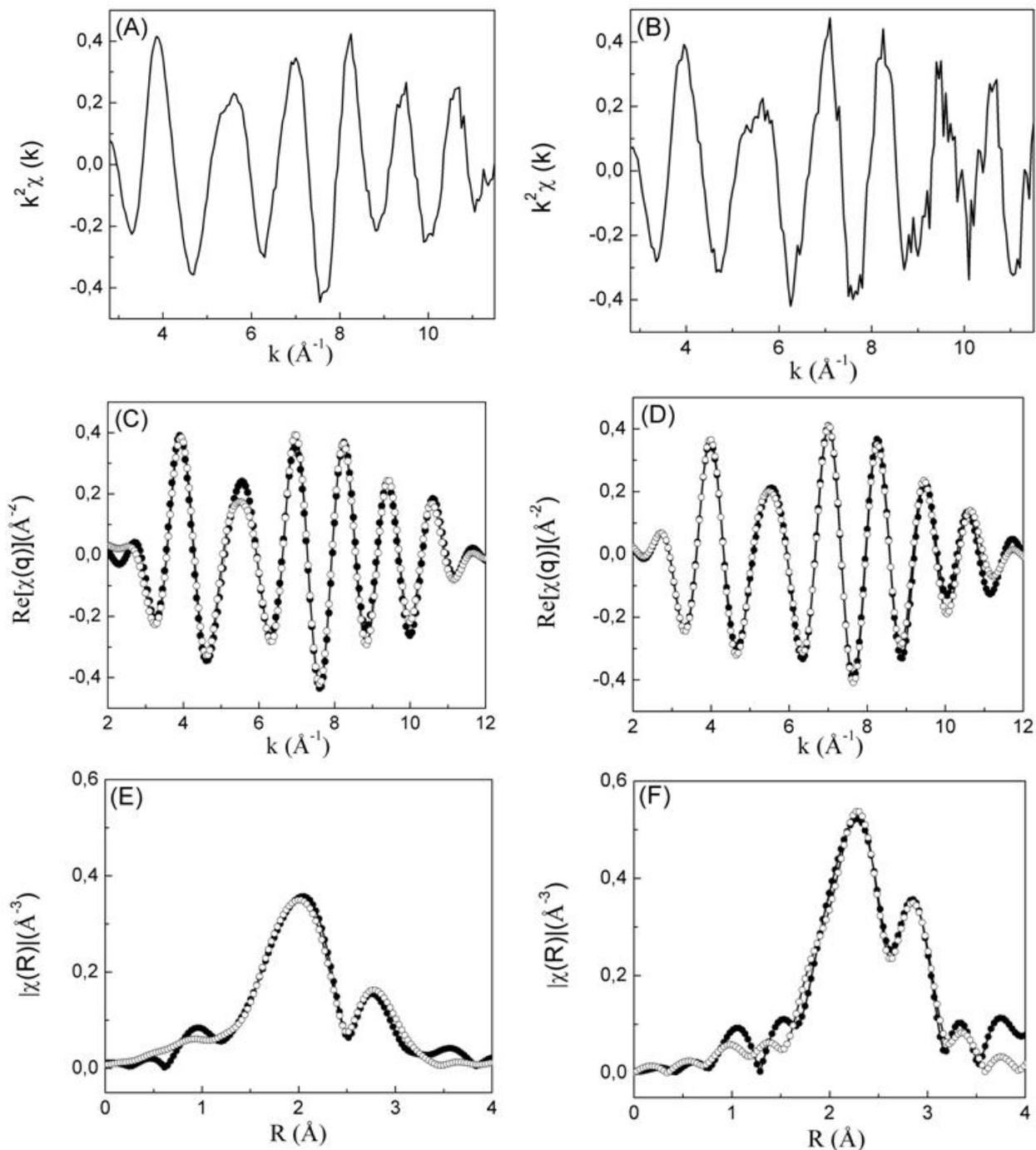


Figura A.2 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B (à esquerda) e I-Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (95:5), tratados a 773 K e resfriados à 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

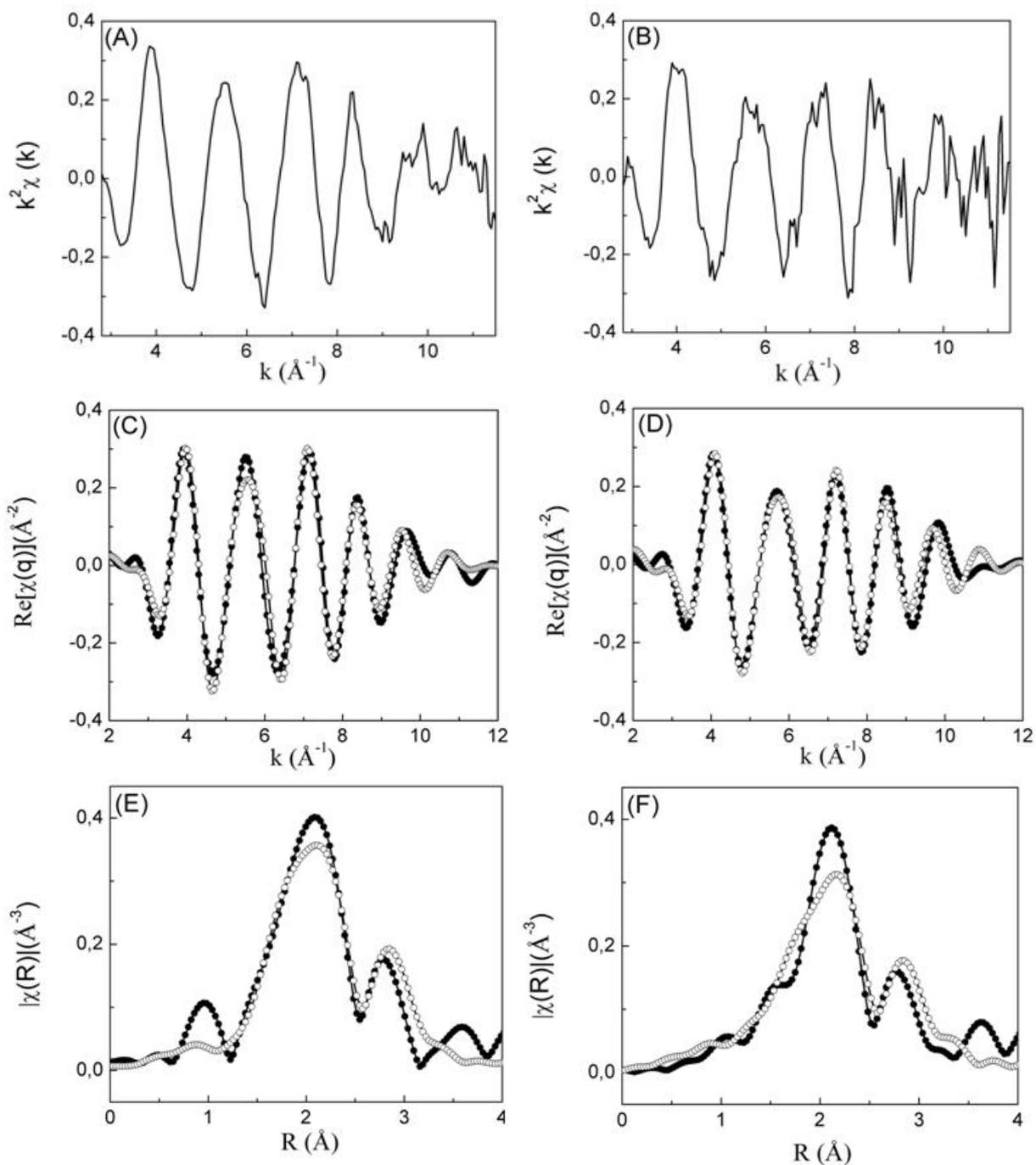


Figura A.3 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B (à esquerda) e I-Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (95:5), tratados a 1073 K e resfriadas à 773 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

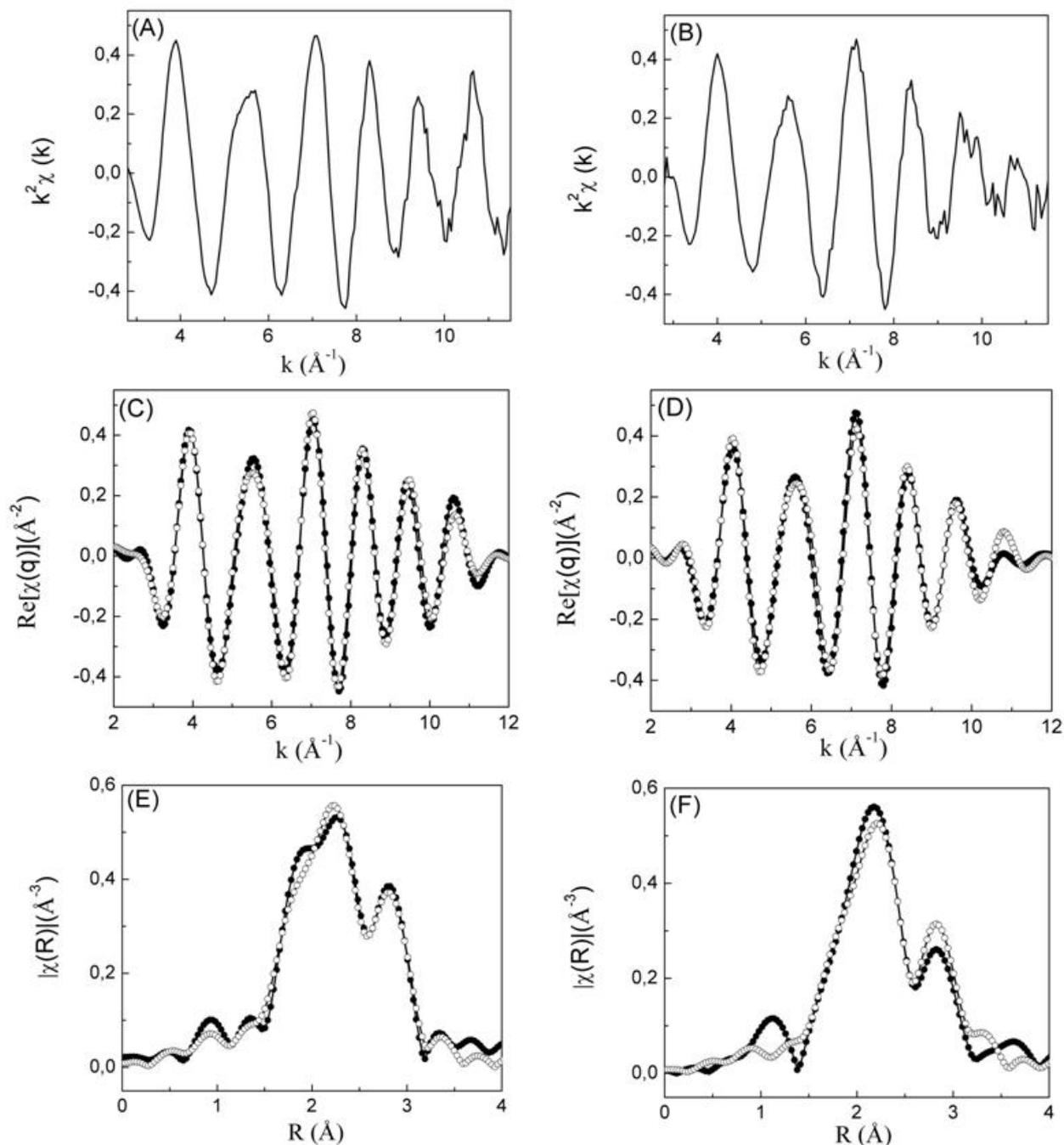


Figura A.4 Oscilações de EXAFS adquiridas dos catalisadores I-Pt/A-H₂-B (à esquerda) e I-Pt/CA-H₂-B (à direita) sob fluxo de He:H₂ (95:5), tratados a 1073 K e resfriados à 298 K (A e B, respectivamente), os dados da função $\text{Re}[\chi(q)]$ (C e D, respectivamente) e a magnitude da Transformada de Fourier (E e F, respectivamente). As linhas pontilhadas em (E) e (F) correspondem aos melhores ajustes da primeira esfera de coordenação.

APÊNDICE B – Catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ obtido pela impregnação de Pt (1% m/m) sobre o suporte calcinado em ar a 1223 K preparado pela impregnação de Ce(NO₃)₃.H₂O em γ -Al₂O₃ sol-gel calcinada a 773 K

Tabela B.1 Análise Química, propriedades texturais e tamanho aparente de cristalitos de Pt e CeO₂ (D_{DRX}) do catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ (de comparação)

% Pt (EAA)	% CeO ₂ (FRX)	D_{DRX} Pt (nm)	D_{DRX} CeO ₂ (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
1,06 ± 0,03	12,0 ± 1,00	n.d.	9,2 (9,2)	116 (133)	0,24 (0,25)	4,0 (3,8)

n.d. cristalitos não detectados

Valores entre parênteses estão relacionados ao suporte alumina impregnado com Ce e calcinado a 1223 K

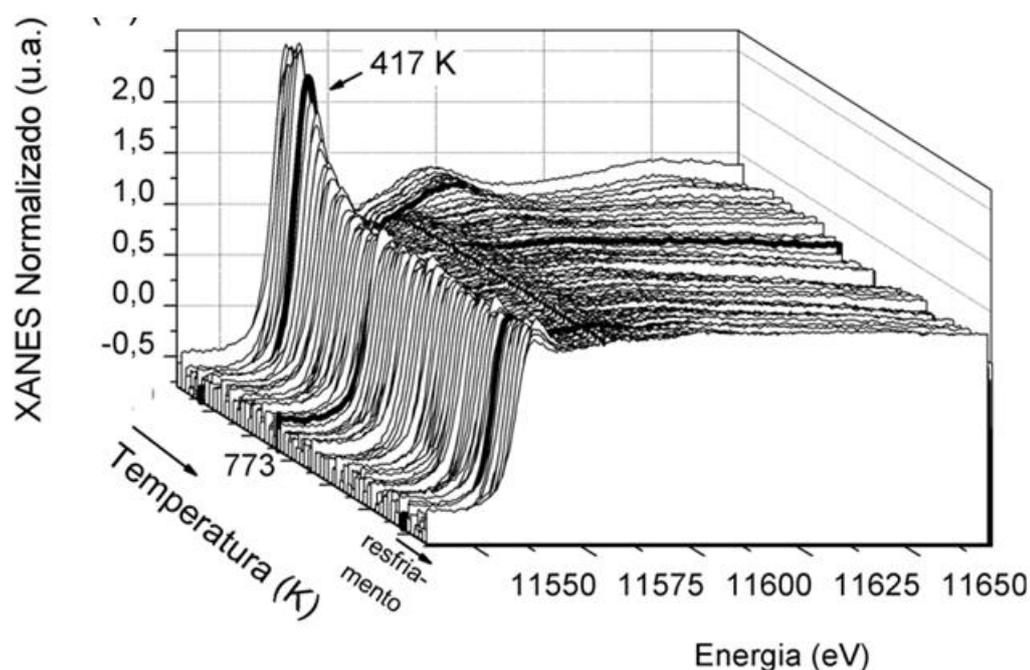


Figura B1 XANES-H₂ da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra Pt/12CeO₂-Al₂O₃ (de comparação) durante aquecimento a 10 K/min até 773 K sob fluxo de He:H₂ (95:5) e resfriamento.

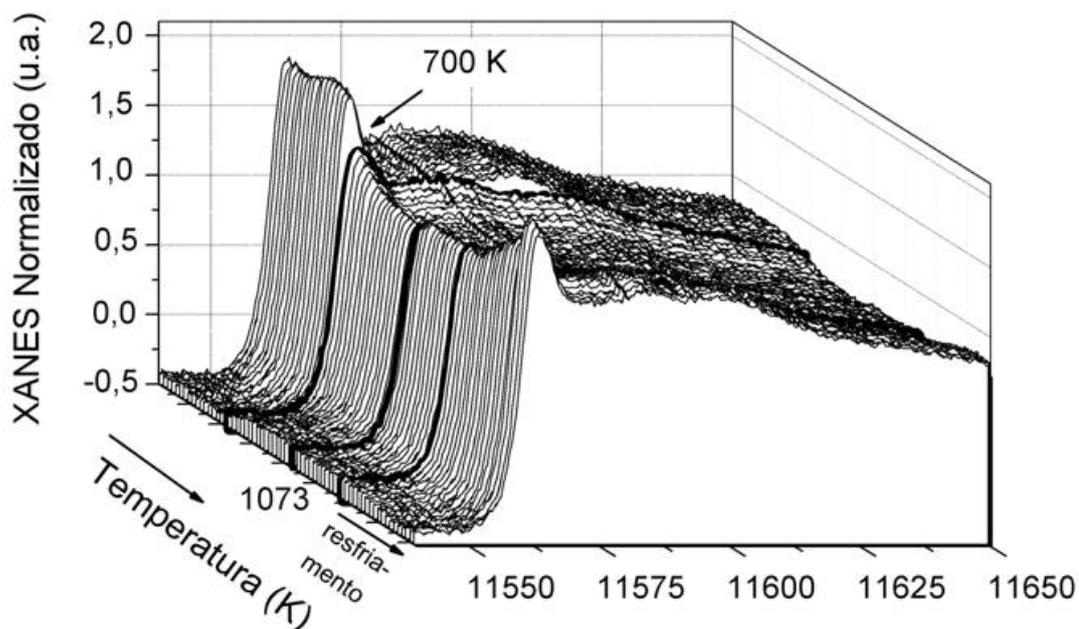


Figura B2 XANES-OPM da borda L_{III} da Pt em resolução de temperatura para a amostra Pt/12CeO₂-Al₂O₃ (de comparação) durante aquecimento a 10 K/min até 1073 K sob atmosfera de CH₄/O₂ (2:1) e posterior resfriamento. Ignição a 700 K.

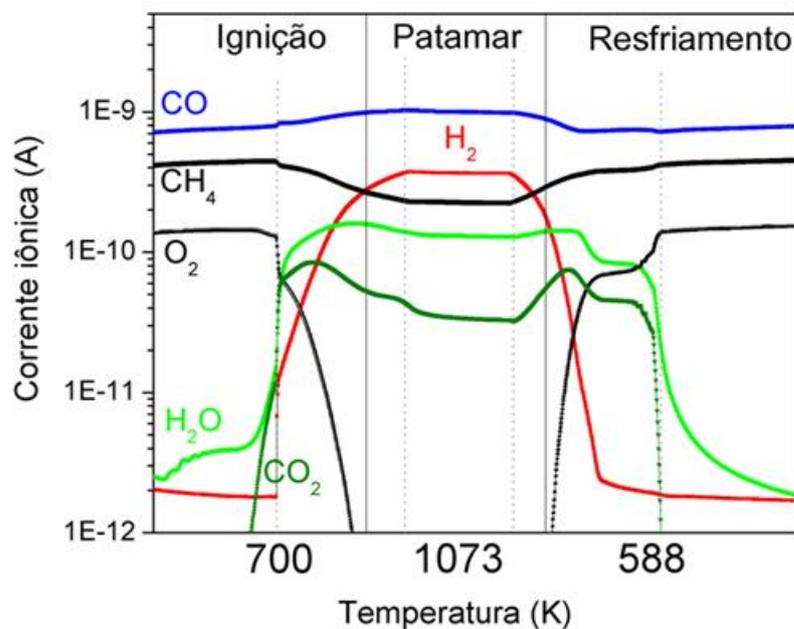


Figura B3 Evolução dos reagentes e produtos no espectrômetro de massas do catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ (de comparação) durante a coleta dos espectros de XANES-OPM da Fig. B2.

APÊNDICE C – Projeto SWE

Identificação do projeto N° do processo: 202173 / 2007- 0

Período de vigência do Doutorado Sanduíche no Exterior: 01/05/08 a 30/04/09

Aluna (Doutoranda): Adriana Paula Ferreira

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno (Universidade Federal de São Carlos)

Co-Orientador: Prof. Dr. Harold H. Kung (Northwestern University – USA)

Título Projeto-Proposta:

“Nanocatalisadores de Platina Aplicados às Reações de Reforma do Metano”

CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROJETO:

O projeto inicial apresentado como complemento fundamental para o desenvolvimento da tese de doutorado da aluna, que enfoca o estudo de diversos catalisadores de Pt suportados em diferentes óxidos, preparados convencionalmente ou por rotas sol-gel, para as reações de reforma do metano, visava a síntese de nanocatalisadores de Pt para reações de reforma do CH₄ e para complementar os estudos sobre a influência do tamanho de partículas, suportes e promotores metálicos nas propriedades desses catalisadores. A definição de metodologias bem como do direcionamento do projeto seriam definidos após testes preliminares sob a orientação do Prof. Harold H. Kung durante o Estágio de Doutorado Sanduíche. Tais testes preliminares, entretanto, apontaram a relevância de um estudo sobre a síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 nanocristalina como suporte catalítico para reações do CH₄.

C1 Introdução

A conversão seletiva do gás natural a hidrocarbonetos maiores e aromáticos permanece como um importante desafio industrial dentre as reações do CH₄. A descoberta da aromatização catalítica do CH₄ em Mo/H-ZSM-5 [1] foi seguida por várias publicações de conversões de CH₄ próximas ao equilíbrio a 973 K com alta seletividade ao benzeno [2-4]. As taxas de reação do CH₄ aumentaram com o tempo assim como as espécies dispersas MoO_x

formaram as espécies ativas MoC_x [3]. Etileno e etano são formados nos sítios MoC_x como produtos primários e são convertidos a aromáticos via reações de oligomerização, craqueamento e ciclização. Entretanto, a interrupção de tais reações seria bastante oportuna visto que etileno e etano são produtos de grande interesse industrial e difícil obtenção. O uso da zeólita ZSM-5 nanocristalina como suporte catalítico nestas reações poderia favorecer a seletividade a tais produtos em razão da redução do tempo de retenção dos mesmos em canais zeolíticos mais curtos, interrompendo a aromatização dos mesmos.

A zeólita ZSM-5, cuja estrutura é do tipo MFI, é uma zeólita com tamanho de poros médio que tem vastas aplicações como catalisadores (especialmente no refino do petróleo), tanto como suportes catalíticos. A configuração bem definida dos canais confere à ZSM-5 a propriedade de seletividade à forma [5] assim como a habilidade de dispersar clusters oxo metal/metal finamente [6]. Entretanto, a difusão intraporo da zeólita convencional de tamanho micrométrico pode apresentar o inconveniente de perdas de seletividades dos produtos devido a reações secundárias [7]. Outra desvantagem da zeólita de tamanho micrométrico é que ela é mais suscetível à desativação devido à deposição de material carbonáceo [8] porque o bloqueio dos poros é mais crítico quando há maiores caminhos de difusão.

O uso de zeólitas nanocristalinas de tamanho bastante reduzido poderia potencialmente resolver o problema de transporte de massa em razão do caminho de difusão através dos canais ser sensivelmente reduzido. Entretanto, a razão superfície externa/volume interno dos canais aumenta rapidamente com a diminuição do tamanho cristalino. A distribuição do grande número de sítios ativos na superfície poderia anular a maioria das vantagens associadas com o espaço confinado do canal da estrutura da ZSM-5. O encapsulamento das zeólitas nanocristalinas em uma estrutura de silicato (*shell*) confinaria a catálise somente aos canais zeolíticos.

Compósitos zeolíticos do tipo *core-shell* (estrutura tipo casca-carço) a partir de *cores* de grandes monocristais de ZSM-5 e uma *shell* policristalina com estrutura MFI foram reportados por LI e colaboradores [9]. Eles cresceram uma estrutura *shell* de silicato ao redor de *cores* de ZSM-5 (com tamanho cristalino de 100 a 240 nm), resultando em cristais de *core-shell* de estrutura MFI. O uso de *cores* menores e mais uniformes poderia melhorar consideravelmente as propriedades desses nanocristais *core-shell*. Além disso, eles poderiam ser usados em catálise de fase líquida, semelhante à catálise homogênea, já podendo ser separados dos produtos líquidos por uma simples etapa de centrifugação ou filtração.

C2 Objetivos

A partir dos testes preliminares realizados sob orientação do Prof. Harold H. Kung no *Department of Chemical Engineering* e *Center for Catalysis and Surface Science* da *Northwestern University*, o projeto foi direcionado à investigação do uso de *cores* de nanocristais de ZSM-5 com tamanhos bem pequenos para os compósitos *core-shell* com estrutura do tipo MFI e catalisadores para a conversão seletiva de metano a outros hidrocarbonetos de grande interesse industrial. A preparação, caracterização e aplicação foram estudadas. Além de colaborar para o avanço em processos industriais para obtenção de energia, o projeto teve por objetivo contribuir para melhor formação e capacitação da aluna, permitindo-lhe o contato e a vivência com um dos grupos de pesquisa de maior destaque nesta área de conhecimento.

C3 Metodologia empregada

Para atingir os objetivos propostos durante o estágio de Doutorado Sanduiche, o programa de trabalho concentrou-se- na síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 nanocristalina e dos compósitos zeolíticos do tipo *core-shell* com estrutura MFI, síntese de nanocatalisadores de Mo, W e bimetálicos de Pt-Mo suportados que envolveram diferentes etapas:

3.1) Levantamento bibliográfico e testes preliminares para a síntese de nanopartículas de Pt de tamanhos controlados;

3.2) Levantamento bibliográfico sobre a síntese da ZSM-5 nanocristalina;

3.3) Síntese, caracterização e otimização das propriedades da ZSM-5 nanocristalina;

Cores de zeólita ZSM-5 nanocristalina foram sintetizados a partir da hidrólise de tetraetoxi-silano (TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99,9%, Alfa Aesar) e isopropóxido de alumínio III (99,9%, Alfa Aesar) na presença de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 40% em solução aquosa, Alfa Aesar) à temperatura ambiente, obtendo-se um gel de composição molar igual a $9\text{TPAOH}:0.16\text{NaOH}:\text{Al}:25\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$, conforme o procedimento descrito por SONG e colaboradores [10]. Após 18-20h de hidrólise sob agitação, evaporou-se os alcoóis formados na hidrólise e procedeu-se o tratamento hidrotérmico em autoclaves equipadas com

tubos de teflon a 150°C durante 120h. Uma suspensão branca foi obtida e centrifugada a 3000 e 27000 rpm de velocidade (ou 3000g e 12500g de força centrífuga relativa) por 30 minutos. Os nanocristalitos foram recuperados e purificados com água deionizada em três ciclos de lavagem, sendo posteriormente estocados em solução de NH₄OH com pH=10.

Algumas características da ZSM-5 nanocristalina foram investigadas variando-se a temperatura (150 e 165 °C) e o tempo de cristalização (24, 48, 72, 96 e 120h) do procedimento padrão da síntese.

Procedeu-se o tratamento ácido dos *cores* de ZSM-5 em solução 0,1mol/L HCl ((1% (v/v)) a 50°C, semelhante ao realizado por LI e colaboradores [9] para remoção de Al³⁺ superficial. A duração do tratamento ácido (0,5-24h) foi variada e os *cores* foram novamente recuperados e purificados com água deionizada por centrifugação a 27500 rpm. A resistência térmica da ZSM-5 nanocristalina foi verificada pela calcinação em ar a 550°C por 5h, a 1°C/min.

3.4) Síntese, caracterização e otimização das propriedades dos compósitos zeolíticos do tipo *core-shell* com estrutura MFI;

As nanopartículas *core-shell* foram sintetizadas a partir do refluxo sob agitação de 2% (m/m) dos *cores* de ZSM-5 tratados em ácido (sementes) em uma solução de síntese com composição molar (3TPAOH:25SiO₂:1500H₂O:100EtOH) (9). As nanopartículas de *core-shell* obtidas foram recuperadas por centrifugação a 5000 rpm e purificadas por três ciclos de lavagem em água deionizada, sendo posteriormente estocadas em solução de NH₄OH com pH=10.

3.5) Planejamento e construção de um sistema para os testes catalíticos das reações de carburização, aromatização e oxidação seletiva do metano;

3.6) Síntese de nanocatalisadores de Mo, W e bimetálicos de Pt-Mo suportados;

Os catalisadores do tipo 3%Mo/H-ZSM-5 (e 3%Mo suportado nos compósitos *core-shell*) foram preparados através de mistura física do precursor MoO₃ com o suporte calcinado (11). Os catalisadores do tipo 3%W/H-ZSM-5 foram preparados através de mistura física do precursor WCl₆ com a ZSM-5 nanocristalina calcinada sob vácuo (12). Os catalisadores bimetálicos do tipo (1%)Pt – (3%) Mo/H-ZSM-5 e (1%)Ag–(3%)Mo/H-ZSM-5 foram preparados por troca iônica com solução aquosa de AgNO₃ e impregnação incipiente com solução etanólica de H₂PtCl₆.H₂O, respectivamente do catalisador 3%Mo/H-ZSM-5

previamente preparado e calcinado. Todos os catalisadores foram tratados termicamente sob ar sintético (100 mL/min) a 350°C por 24h, com rampa de 1°C/min e posteriormente a 700°C por 2h, com rampa de 10°C/min.

Itens 3.3, 3.4 e 3.6

Caracterização.

Todas as amostras preparadas nos itens 3.3, 3.4 e 3.5 foram caracterizadas por análise elementar realizada em espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado da Varian, modelo Vista ICP-AES, medidas de área superficial específica usando um equipamento Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1000), microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando microscópio Hitachi S-4800 e difração de raios X (DRX) usando difratômetro Rigaku D/Max.

Análises preliminares de Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS) dos catalisadores foram realizadas no Argonne National Laboratory (Departamento Americano de Laboratório de Energia da Universidade de Chicago – EUA).

3.7) Ensaios de atividade catalítica.

0,5 g dos catalisadores diluídos com 2,0 g de quartzo moído (60-80 mesh) foram carregados em reator de leito fixo de quartzo preparado com lã e quartzo moído (14-30 mesh). As amostras foram previamente secas sob fluxo de He (30 mL/min) a 300°C por 2h, com taxa de 1°C/min e reduzidas (quando necessário) sob fluxo de 10% H₂:He (50 mL/min) durante aquecimento de 300 a 400°C a 10°C/min. A temperatura foi elevada a 677°C quando introduziu-se a mistura reagente $x\text{CH}_4:y\text{O}_2:z\text{He}$, onde $x = 18 - 50\%$ e $y = 0,1 - 5,0 \%$ do fluxo total de 36 mL/min. Um trap na saída do reator para condensação de hidrocarbonetos de maior peso molecular e um termopar acoplado para controle da temperatura do leito catalítico foram usados. Os produtos foram analisados num cromatógrafo GC Varian 3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica e colunas dos tipos: capilar HPLOT-U e Peneira Molecular ou Porapak Q.

C4 Plano de atividades no exterior

A tabela abaixo apresenta um cronograma simplificado das atividades realizadas durante o desenvolvimento do estágio de Doutorado Sanduíche vinculado ao projeto de tese durante 12 (doze) meses:

	Período	Atividades Previstas
04/2008 a 03/2009 Estágio na Northwestern University - EUA	Maio e Junho de 2008	<ul style="list-style-type: none"> • Revisão Bibliográfica; • Testes preliminares para determinar as rotas de preparação mais adequadas para obtenção das nanopartículas de Pt de tamanho e estabilidade desejáveis e dos nanocatalisadores de Pt suportados.
	Julho e Agosto de 2008	<ul style="list-style-type: none"> • Revisão Bibliográfica; • Síntese, caracterização e otimização das propriedades da ZSM-5 nanocristalina;
	Setembro e Outubro de 2008	<ul style="list-style-type: none"> • Revisão Bibliográfica; • Síntese, caracterização e otimização das propriedades dos compósitos zeolíticos do tipo <i>core-shell</i> com estrutura MFI;
	Novembro e Dezembro de 2008	<ul style="list-style-type: none"> • Planejamento e construção de um sistema para testes catalíticos das reações de carburização e aromatização do metano;
	Janeiro a Março de 2009	<ul style="list-style-type: none"> • Síntese e caracterização de nanocatalisadores de Mo, W e bimetálicos de Pt-Mo suportados; • Avaliação dos catalisadores
	Abril de 2009	Relatório final

C5 Resultados

- Os resultados obtidos para as etapas de síntese, caracterização e otimização das propriedades da ZSM-5 nanocristalina, bem como dos compósitos zeolíticos do tipo *core-shell* com estrutura MFI estão apresentados e discutidos na forma de trabalho completo submetido ao 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de

Catálise do Mercosul sob o título “Síntese de Nanopartículas *Core-Shell* a partir de ZSM-5 Nanocristalina“;

- A caracterização dos catalisadores pelas diversas técnicas mencionadas anteriormente revelou que os mesmos mantiveram a razão Si/Al (~20) da ZSM-5 (ou compósito *core-shell*) utilizada como suporte, teor metálico coerente com aquele da preparação, perda de área específica relativamente pequena em comparação aos suportes utilizados, perfis de difração de raios X, morfologia e tamanhos semelhantes ao da ZSM-5 ou compósito *core-shell* utilizados como suporte;
- Excepcionalmente a preparação dos catalisadores do tipo 3%W/H-ZSM-5 através de mistura física da ZSM-5 nanocristalina com o precursor WCl_6 sob vácuo mostrou dificuldades de reprodução e controle do teor metálico;
- A alta pressão de vapor do Mo resultou em perdas (visíveis na saída do reator) do conteúdo metálico dos catalisadores do tipo 3%Mo/H-ZSM-5 a 677°C. A breve redução realizada a 300°C foi capaz de solucionar o problema durante reações de carburização, mas não para as reações de conversão oxidativa do metano sob a presença mínima de oxigênio na mistura reagente. Obtiveram-se conversões relativamente baixas, todavia com seletividades significativas a produtos do tipo C2 e C3 e ausência de produtos aromáticos. A alta razão superfície/volume dos nanocores que lhes confere grande atividade pode ser o fator responsável pela baixa conversão em razão da formação de coque e bloqueio dos sítios ativos;
- Os catalisadores do tipo (3%)Mo suportado nos compósitos *core-shell* apresentaram conversões bastante baixas, porém com seletividades mais significativas a produtos do tipo C2 e ausência de produtos aromáticos; uma vez que os compósitos *core-shell* apresentam um menor número de sítios ácidos (apenas nos cores de ZSM-5), sua mais baixa conversão é relativa e estes resultados são bastante interessantes;
- Os catalisadores bimetálicos do tipo (1%)Pt-(3%)Mo/H-ZSM-5 e (1%)Ag-(3%)Mo/H-ZSM-5 permitiram reações de conversão oxidativa do metano entre 500 a 600°C suavizando a perda de Mo. O catalisador promovido com Pt apresentou conversão e seletividade a produtos do tipo C2 e C3 levemente maiores e sensíveis à concentração de oxigênio na mistura reacional.

C6 Conclusões

ZSM-5 nanocristalina com tamanho médio de partícula de 25nm e razão molar Si/Al aproximadamente 20 foram obtidos como aglomerados de partículas primárias distintas e pequenas quantidades de partículas discretas. A forma e o tamanho dessas partículas primárias foram mantidas durante estocagem e após tratamento ácido brando. As nanopartículas *core-shell* com diâmetro médio de 300 nm, razão molar Si/Al igual a 75 e estrutura MFI bem cristalina foram sintetizadas a partir das nanopartículas primárias de 25nm e formaram aglomerados de cores de ZSM-5. A obtenção da estrutura MFI, superfície externa regular, tamanho e forma homogênea para as nanopartículas *core-shell* são dependentes de um prévio tratamento brando dos *cores* em ácido. O tempo ótimo de tratamento foi de 2h, tal que os resultados de ICP não indicaram diferenças na razão molar Si/Al para os *cores* de ZSM-5 antes e após o tratamento ácido. Obtiveram-se catalisadores promissores para a conversão oxidativa do metano a hidrocarbonetos dos tipos C2 e C3. Todavia as condições de reação e a preparação dos próprios catalisadores ainda devem ser otimizados.

C7 Agradecimentos

À Northwestern University e aos professores Dr. Harold Kung e Dr^a. Mayfair Kung pela receptividade, assistência e orientação deste projeto. Ao suporte financeiro da Dow Chemical Company e ao CNPq pelo financiamento da Bolsa de Doutorado Sanduíche de Adriana P. Ferreira.

C8 Referências Bibliográficas

1. WANG, L.; TAO, L.; XIE, M.; XU, G. *Catalysis Letters*. v. 21, p. 35-41, **1993**,
2. SOLYMOSI, F.; ERDOHELYI, A.; SZOKE, A. *Catalysis Letters*. v. 32, p. 43-53, **1995**.
3. WANG, D.; LUNSFORD, J. H.; ROSYNEK, M. P. *Topics in Catalysis*, v. 3, p. 289-297, **1996**.

4. LIU, S.; DONG, Q.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. *Journal of Chemistry Society, Chemical Communication*, p. 1455-1460, **1997**.
5. DWYER, F. G.; DEGNAN, T. F. *Studies Surface Science and Catalysis*. v. 76, p. 499-501, **1993**.
6. CHEN, H.Y.; WANG, X.; SACHTLER, W. M. H. *Physical Chemistry Chemical Physics* v. 2, 3083-3090, **2000**.
7. GOPALAKRISHNAN, S.; YADA, S.; MUENCH, J.; SELVAM, T.; SCHWIEGER, W.; SOMMER, M.; PEUKERT, W. *Applied Catalysis A*, v. 327, p. 132-143, **2007**.
8. MEIER, W. M.; OLSON, D. H. *Atlas of Zeolite Structure*, 2nd revised Ed.; Butterworth, Cambridge, **1987**.
9. LI, Q.; WANG, Z.; HEDLUND, J.; CREASER, D.; ZHANG, H.; ZOU, X.; BONS, A. J. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 78, p. 1-10, **2005**.
10. SONG, W.; JUSTICE, R. E.; JONES, C. A.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. *Langmuir*, v. 20, p. 8301-8306, **2004**.
11. BORRY, R. W.; KIM, Y. H.; HUFFSMITH, A.; REIMER, J. A.; IGLESIA, E. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 5787-5796, **1999**.
12. DING, W.; MEITZNER, G. D.; MARLER, D. O.; IGLESIA, E. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 3928-3936, **2001**.