

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

**NANOPARTÍCULAS DE Pt SUPORTADAS EM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES  
APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**

**Renata Uema Ribeiro**

**SÃO CARLOS – SP**

**2011**

**NANOPARTÍCULAS DE Pt SUPORTADAS EM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES  
APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**

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

**NANOPARTÍCULAS DE Pt SUPORTADAS EM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES  
APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**

**Renata Uema Ribeiro**

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**

**2011**

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

R484np

Ribeiro, Renata Uema.

Nanopartículas de Pt suportadas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  :  
síntese e caracterização de catalisadores aplicados à  
reação de deslocamento gás-água / Renata Uema Ribeiro. -  
- São Carlos : UFSCar, 2011.  
157 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2011.

1. Catálise. 2. Nanopartículas. 3. Platina. 4. Catalisadores.  
I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RENATA UEMA RIBEIRO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 28 DE ABRIL DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



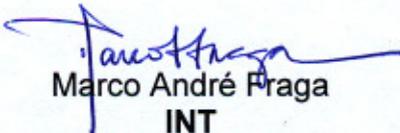
José Maria Corrêa Bueno  
Orientador / UFSCar



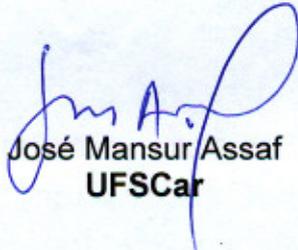
Daniela Zanchet  
Co-orientador / UNICAMP



Liane Marcia Rossi  
IQ/USP



Marco André Fraga  
INT



José Mansur Assaf  
UFSCar

Cristiane B. Rodella

Cristiane Barbieri Rodella  
LNLS

*Dedico com carinho este trabalho  
aos meus maiores mestres e amigos:*

*meus pais José Carlos e Reiko, à  
minha irmã querida Juliana e ao  
meu namorado Diogo.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela saúde e por sempre guiar o meu caminho.

À banca pela disponibilidade de analisar este trabalho.

Ao Prof. Dr. José Maria com carinho pela orientação desde o mestrado, pela confiança e especialmente por me oferecer a oportunidade de trabalhar com ele.

À Profa. Dra. Daniela Zanchet pela orientação, pelos conselhos e também pelas portas abertas.

À colaboração da Débora que se fez presente durante grande parte do doutorado. Foi muito produtivo e especial trabalhar contigo e saiba que você contribuiu muito para este trabalho. Espero que a nossa parceria ainda renda muitos frutos.

Ao Prof. Dr. José Mansur por ceder a unidade catalítica para os testes de reação e à doutoranda Tatiana pelo enorme auxílio nas medidas de atividade.

À Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques pelos conselhos, pela amizade e especialmente pelo apoio.

Aos químicos e amigos Fábio e Simone do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron por todo auxílio técnico desde os primeiros experimentos do mestrado até a correria louca para a conclusão do doutorado.

Às pesquisadoras Daniela Coelho e Cristiane do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pela colaboração e auxílio durante as medidas de XPS e XRD.

Aos técnicos Guilherme, Rômulo e Espanhol pelas medidas de análise térmica e BET e também ao Oscar e ao Ademir pelo auxílio técnico.

Aos meus queridos pais José Carlos e Reiko por me oferecerem toda a condição para os estudos, pela confiança e pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas.

Agradeço de coração à minha irmã Juliana por ser o meu exemplo e por todo apoio principalmente no final deste período. Vocês são os verdadeiros responsáveis pela pessoa que sou hoje. Agradeço com muito carinho aos que tanto se orgulham de mim: meus avós, tios e primos queridos. Obrigada pela torcida e pela energia positiva nas nossas festas de família sempre tão especiais...

Ao meu namorado e companheiro Diogo, agradeço o amor, o carinho e, especialmente pela paciência durante este período conturbado. É o incentivo e o apoio de pessoas como você que nos fazem crescer e querer buscar sempre o nosso melhor. Saiba que você é muito importante para mim!

À amizade e ao carinho do Paulo desde a época do mestrado, pela confiança e também por toda ajuda na montagem das linhas. Ao carinho das “Zezetes”: Rey, Debs, Xu e Van pelas risadas e momentos muito felizes dentro e fora do laboratório. Saibam que meu dia a dia se tornou muito mais leve e alegre por causa de vocês!

Aos amigos e companheiros de laboratório: Adriana, Adriano, Cícero, Janete, Sato, Wellington agradeço todo apoio, os *happy hours* e pelas discussões sempre construtivas;

Ao aluno de iniciação científica Michel pelo auxílio nas medidas e nas preparações dos catalisadores.

Em especial obrigada a todos que ajudaram nas medidas no Laboratório de Luz Sincrotron pela paciência e pelas horas e horas de sono perdidas em busca de resultados. Agradeço com muito carinho os meus colegas de graduação: Ana, Dilsinho, Jana e San pela amizade, apoio e especialmente pelos encontros sempre inesquecíveis.

A todos os colegas do LabCat, às amigadas que eu fiz principalmente durante os cursos e congressos e às pessoas que contribuíram para este trabalho fosse realizado.

Agradeço com muito orgulho à UFSCar por ter me acolhido em 2001 como estudante de Química até os dias de hoje ... e em especial ao LNLS, sem os quais este trabalho não teria se tornado realidade.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

*“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa que fez tua rosa tão importante”*

*“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”*

*(Antoine de Saint-Exupéry – O Pequeno Príncipe)*

## RESUMO

Nanopartículas de Pt foram preparadas seguindo um procedimento adaptado de Song e colaboradores [1], cuja metodologia consistiu na redução química do ácido hexacloroplatinico pelo etilenoglicol em meio básico, porém utilizando duas razões PVP/Pt = 0,2 e 10. Ambas as razões levaram a nanopartículas de Pt com tamanho similar (2,0 e 2,8 nm) e monodispersas. As soluções coloidais de nanopartículas de Pt foram incorporada à alumina durante a síntese sol-gel e mostraram diferentes estabilidades quando submetidas a tratamentos térmicos em ar sintético, He e H<sub>2</sub>. A razão PVP/Pt utilizada na síntese das partículas foi o fator determinante na estabilidade das partículas no suporte. A adição de uma menor razão PVP/Pt levou a aglomeração das partículas durante a calcinação em ar sintético. Por outro lado, quando um excesso de PVP foi utilizado durante a síntese das partículas as mesmas se mostraram estáveis e dispersas no suporte quando submetidas ao mais severo tratamento. Isto foi relacionado ao ancoramento das partículas ao suporte durante a etapa de incorporação. Nanocatalisadores de Pt suportados em alumina e cério-alumina apresentaram atividade catalítica para a reação de deslocamento gás-água. Dados de conversão do CO indicaram que o aumento no teor de CeO<sub>2</sub> de 12 para 20% levou a um aumento na atividade catalítica. Medidas de XPS após a etapa de pré-tratamento em H<sub>2</sub> confirmaram a presença de Pt<sup>+δ</sup> na superfície dos catalisadores contendo ceria, sugerindo alguma interação metal-suporte. Técnicas de caracterização *in situ* possibilitaram um melhor entendimento do mecanismo das espécies envolvidas no mecanismo da reação de deslocamento gás-água. Medidas de XANES *in situ* na borda da Pt confirmaram a presença de Pt reduzida durante o curso da reação para todos os catalisadores, o que sugere a presença de sítios de Pt com densidade eletrônica similar. Isto também foi observado nas medidas de DRIFTS do CO adsorvido para os catalisadores estudados. No entanto, os espectros de XANES na borda do Ce confirmaram mudanças no estado de oxidação do Ce no decorrer da reação, indicando a ocorrência do mecanismo de reação redox, mediado pela ceria. Experimentos utilizando DRIFTS *in situ* identificaram pequenas concentrações de espécies do tipo formiatos e carbonatos na superfície dos catalisadores durante a reação, sugerindo que mais de um mecanismo pode ocorrer simultaneamente. *Palavras chave:* nanopartículas, Platina, catalisador, reação de deslocamento gás-água, PVP.

## ABSTRACT

Colloidal Pt nanoparticles were synthesized according to an adapted procedure from Song and co-workers [1], which it was based on the reduction of dihydrogen hexachloroplatinate by ethylene glycol in a basic solution, but using two PVP/Pt = 0,2 and 10 ratio. Both the ratio lead to monodisperse platinum nanoparticles with similar sizes (2.0 and 2.8 nm). Colloidal Pt nanoparticles solutions were incorporated into alumina during sol-gel synthesis and showed different stabilities when submitted to thermal treatment in synthetic air, He and H<sub>2</sub> atmospheres. PVP/Pt ratio added to nanoparticles after synthesis was the main parameter considered to the stability of the particles on the support. Using a minor PVP/Pt ratio lead to particles agglomerates during calcinations step in synthetic air. On the other hand, when an excess of PVP was used stable and disperse particles were obtained during a severe thermal treatment. The anchoring of particles into support during incorporation stage could be the most plausible explanation for this. Platinum nanocatalysts supported on alumina and ceria-alumina showed catalytic activity for the water gas shift reaction. CO conversion data indicated that the increasing of CeO<sub>2</sub> loading of 12 to 20% lead to an improvement in the catalytic activity. XPS measurements after pre-treatment in H<sub>2</sub> confirmed the presence of Pt<sup>+δ</sup> on the catalyst surface containing ceria, suggesting some metal-support interaction. *In situ* characterization techniques allowed to a better understanding of species involved into water gas shift reaction mechanism. Through X-ray absorption near edge structure in the Pt edge measurements showed reduced Pt during reaction for all catalysts, suggesting that similar electronic density of sites was present. This was also observed in CO adsorbed DRIFTS measurements. Nevertheless, XANES spectra in the Ce edge showed some changes in oxidation state of Ce during the reaction, indicating the occurrence of redox mechanism, mediated by ceria. *In situ* DRIFTS experiments showed little concentrations of formates and carbonates species on the catalyst surface during the reaction, suggesting that more than one mechanism may occur simultaneously.

**Keywords:** nanoparticles, Platinum, catalyst, Water Gas Shift reaction, PVP.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Esquema representativo dos níveis eletrônicos em um complexo monoatômico, (b) nanopartícula e (c) sólido massivo ( <i>bulk</i> ) .....	6
<b>Figura 2.2:</b> Estágios esquemáticos de nucleação e crescimento para a preparação de nanopartículas metálicas monodispersas segundo o modelo de La Mer .....	7
<b>Figura 2.3:</b> Representação esquemática do mecanismo de (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização por efeito estérico .....	9
<b>Figura 2.4:</b> Sensibilidade à estrutura de reações catalíticas .....	14
<b>Figura 2.5:</b> Estrutura da boehmita: octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênios (vermelho) e hidrogênios (branco) em seus vértices .....	21
<b>Figura 2.6:</b> Célula unitária cúbica de face centrada do CeO <sub>2</sub> com estrutura fluorita .....	22
<b>Figura 2.7:</b> Efeito da temperatura na capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) de Rh (quadrados) e Pt (triângulos) suportados em alumina (símbolos abertos) e ceria-alumina (símbolos fechados) .....	23
<b>Figura 2.8:</b> Mecanismo associativo mediado por formiatos sugerido por Jacobs e colaboradores. Ce=Ce <sup>4+</sup> e Ce (negrito)= Ce <sup>3+</sup> .....	27
<b>Figura 3.1:</b> Fotos referentes a: (A) síntese de nanopartículas coloidais de Pt, (B) precipitado e (C) etapa de redispersão do precipitado em solução de PVP+etanol. ....	36
<b>Figura 3.2:</b> Esquema da célula DRIFT da Spectra Tech .....	45
<b>Figura 3.3:</b> Esquema do sistema de medidas in situ durante os tratamentos térmicos sob fluxo de gases nas linhas de luz fornecidos pelo Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). (OBS: Saturador com etanol não foi utilizado neste experimento) .....	46
<b>Figura 3.4:</b> Esquema da linha de reação utilizada nos testes catalíticos .....	49
<b>Figura 4.1:</b> Espectros UV-vis antes (círculos) e após (quadrados) a formação das NPs-Pt .....	53
<b>Figura 4.2:</b> Imagens de TEM de NPs-Pt preparadas utilizando razão PVP/Pt (A) 0,2 e (B) 10 e histogramas (C) e (D) obtidos das soluções coloidais (A) e (B), respectivamente .....	55
<b>Figura 4.3:</b> Espectros de DRIFT obtidos para o ligante PVP e para as soluções coloidais NPs-Pt(0,2) e NPs-Pt(10) .....	57
<b>Figura 4.4:</b> Representação esquemática de interação entre a superfície metálica e as cadeias de PVP .....	59

- Figura 4.5:** Espectros de XPS obtidos para o ligante PVP e para as soluções coloidais NPs-Pt(0,2) e NPs-Pt(10) .....60
- Figura 4.6:** Difrátogramas de raios X de: boehmita sem nanopartículas de Pt e precursores dos catalisadores: 2NPA(0,2) e 2NPA(10). O padrão de boehmita está apresentado em pontilhado .....63
- Figura 4.7:** Análise termogravimétrica da boehmita e dos precursores dos catalisadores: 2NPA(0,2) e 2NPA(10). As curvas de perda de massa e derivada do PVP e etilenoglicol também estão representadas nesta figura..64
- Figura 4.8:** Espectros de DRIFT *in situ* obtidos durante a calcinação do precursor 2NPA(10) em diferentes temperaturas até 500 °C. Um espectro do PVP puro é apresentado para comparação .....66
- Figura 4.9:** Difrátogramas de raios X dos catalisadores: 2NPA(0,2) e 2NPA(10) após calcinação a 500 °C. Um padrão de  $\gamma$ -alumina é apresentado para comparação .....68
- Figura 4.10:** Medidas de difração de raios X *in situ* e efluentes gasosos obtidos do espectrômetro de massas durante a calcinação dos precursores 2NPA(0,2) e (B) 2NPA(10) até 500 °C .....69
- Figura 4.11:** DRX *in situ* e espectrometria de massas do tratamento térmico de 2NPA(0,2) em He e em ar sintético a 400 °C (subseqüente ao tratamento em He) .....71
- Figura 4.12:** DRX *ex situ* do tratamento térmico de 2NPA(0,2) em: (a) He a 400 °C; (b) tratamento subseqüente em ar sintético a 400 °C, (c) tratamento subseqüente em H<sub>2</sub> at 500 °C. Um padrão de  $\gamma$ -alumina é apresentado para comparação. Os astriscos destacados nos difratogramas se referem à cristalização dos picos da Pt metálica com estrutura fcc .....72
- Figura 4.13:** Imagens de TEM de catalisadores (A) 2NPA(0,2) após tratamento em He a 400 °C, (B) 2NPA(0,2) após tratamento em ar sintético a 400 °C, subseqüente ao He, (C) e(D) 2NPA(10) após tratamento em ar sintético a 500 °C .....74
- Figura 4.14:** Espectros de XANES resolvidos na temperatura na borda da Pt e quantificação durante o processo de calcinação em ar sintético até 500 °C das amostras (a) 2NPA(0,2) e (b) 2NPA(10).....75
- Figura 4.15:** Espectros de XANES na borda da Pt e quantificação durante o processo de tratamento térmico em He (a) e ar sintético (b), subseqüentes, até 400 °C da amostra 2NPA(0,2) .....77
- Figura 4.16:** Isotermas de fisissorção N<sub>2</sub> para as amostras 2NPA(0,2) e 2NPA(10).....79

<b>Figura 4.17:</b> DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores (a) 2NPA(0,2) e (b) 2NPA(10) após redução. $P_{CO} = 10$ torr. Os valores de FWHM estão mostrados entre parênteses .....	83
<b>Figura 5.1:</b> Difratoogramas de raios X dos xerogéis 2NPA, 2NP12CA e 2NP20CA antes da calcinação. As linhas pontilhadas correspondem ao padrão de boehmita .....	87
<b>Figura 5.2:</b> Difratoogramas de raios X dos catalisadores após a calcinação a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar sintético por 4 h. As linhas pontilhadas correspondem ao padrão de $\gamma$ -alumina .....	89
<b>Figura 5.3:</b> Isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA .....	92
<b>Figura 5.4:</b> Espectros de DRIFT do CO adsorvido para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA .....	94
<b>Figura 5.5:</b> Diferentes tipos de interações entre a molécula de CO e as partículas de Pt na superfície dos catalisadores .....	95
<b>Figura 5.6:</b> Espectros de DRIFT do CO adsorvido para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA na região de carbonatos.....	97
<b>Figura 5.7:</b> Espectros de TPD-CO adsorvido sobre os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA .....	98
<b>Figura 5.8:</b> Espectros de XPS na região de Pt 4d das amostras de catalisadores após calcinação e redução a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	100
<b>Figura 5.9:</b> espectros de XPS na região de Ce3d das amostras de catalisadores e suporte 12CeAl após calcinação e redução a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	102
<b>Figura 5.10:</b> Conversão do CO para catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA e suporte 12CeAl.....	105
<b>Figura 5.11:</b> Espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos na temperatura na borda da Pt durante a redução a temperatura programada dos catalisadores 2NPA, 2NP12CA e 2NP20CA .....	109-110
<b>Figura 5.12:</b> Quantificação obtida dos espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos na temperatura na borda da Pt para os catalisadores: 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA durante tratamento de redução .....	111
<b>Figura 5.13:</b> Espectros de XANES na borda LIII do Ce do padrão de carbonato de cerio (Ce(III)) e óxido de cerio (Ce(IV)).....	112
<b>Figura 5.14:</b> Espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos na temperatura durante a redução a temperatura programada dos catalisadores 2NP12CA e 12C2NPA na borda do Ce .....	114-115

- Figura 5.15:** Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda do Ce para os catalisadores: 2NP12CA e 12C2NPA durante tratamento de redução.....116
- Figura 5.16:** Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda da Pt e na borda do Ce durante a reação WGS dos catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA ..... 117-119
- Figura 5.17:** Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda (A) da Pt e (B) na borda do Ce para os catalisadores: 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA estudados em cada patamar de temperatura de reação WGS .....120
- Figura 5.18:** Dados obtidos por espectrometria de massas durante as medidas de XANES em atmosfera de reação WGS para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA .....124
- Figura 5.19:** DRIFTS *in situ* dos catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA, 12C2NPA e Pt/CeO<sub>2</sub> sob condições WGS .....126
- Figura 5.20:** Esquema representativo para mecanismo associativo .....128
- Figura AI:** Imagens de TEM e histogramas de (A) NPs-Pt-I; (B) NPs-Pt-II; (C) NPs-Pt-III; (D) e (E) NPs-Pt-III suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após tratamento térmico a 500°C.....157

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1:</b> Diâmetro médio obtido por TEM, n° de átomos totais (n) e dispersão dos átomos de Pt (%).....	56
<b>Tabela 4.2:</b> Energias de ligação para soluções coloidais de nanopartículas de Pt protegidas por PVP .....	59
<b>Tabela 4.3:</b> $S_{BET}$ , $V_p$ e $D_{pore}$ de nanocatalisadores de Pt.....	79
<b>Tabela 4.4:</b> Energias de ligação (EL) de Pt 4d5/2 e composição atômica de superfície dos nanocatalisadores de Pt antes e após os tratamentos térmicos.....	81
<b>Tabela 5.1:</b> Tamanho de cristalito de boehmita (AlOOH) estimado pela equação de Scherrer.....	88
<b>Tabela 5.2:</b> Tamanho de cristalito de CeO <sub>2</sub> estimado pela equação de Scherrer .....	90
<b>Tabela 5.3:</b> Propriedades texturais e estruturais dos suportes e catalisadores.....	90
<b>Tabela 5.4:</b> Posições de diferentes interações entre a molécula de CO com átomos de Pt superficiais.....	96
<b>Tabela 5.5:</b> Energias de ligação (EL) de O 1s, Pt 4d e Ce 3d e composições atômicas de Pt para catalisadores calcinados e reduzidos .....	99
<b>Tabela 5.6:</b> Taxas de desidrogenação do cicloexano obtidas em 270 °C e dispersão para os catalisadores .....	104
<b>Tabela 5.7:</b> Diâmetro de cristalito de ceria, resultados de conversão do CO para WGS sobre catalisadores preparados à base de nanopartículas coloidais e catalisadores convencionais.....	107

## LISTA DE ABREVIATURAS

**DCE:** Desidrogenação do Cicloexano

**DFT:** Teoria Funcional de Densidade

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

**DRX:** Difração de Raios X

**DTG:** Análise Térmica Diferencial

**EL:** Energia de Ligação

**EXAFS:** Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Extendida

**FID:** Detector de Ionização de Chama

**FTIR:** Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

**FWHM:** Largura À Meia Altura

**HRTEM:** Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução

**HTS:** Shift de Alta Temperatura

**LB:** Linha Branca de XANES

**LTS:** Shift de Baixa Temperatura

**MCT:** Telureto de Mercúrio e Cadmio

**MS:** Espectroscopia de Massas

**OSC:** Capacidade de Estocagem de Oxigênio

**PEM:** Membranas Trocadoras em Células a Combustível

**PROX:** Oxidação Preferencial do CO

**PVP:** polivinilpirrolidona

$r_{CO}$  = Velocidade de consumo de CO

$r_{DCE}$  = Velocidade da Reação de Desidrogenação do Cicloexano

**TEM:** Microscopia Eletrônica de Transmissão

**TG:** Análise Termogravimétrica

**TOF:** Freqüência de Velocidade de Reação

**TPD:** Temperatura Programada de Dessorção

**TPD-CO:** Temperatura Programada de Dessorção de CO

**TPR:** Redução à Temperatura Programada

**u.a.:** unidades arbitrárias

**UV-vis:** Espectroscopia na região do UV-vis.

**WGS:** do inglês: Water Gas Shift ou reação de deslocamento gás-água

**XAFS:** Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X

**XANES:** Espectroscopia de Alta Resolução na Borda de Absorção de Raios X

**XPS:** Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

## INDICE

<b>Resumo.....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de abreviaturas.....</b>	<b>viii</b>
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>3</b>
<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
2.1 Catalisadores heterogêneos .....	3
2.2 Por que utilizar nanopartículas como catalisadores? .....	4
2.3 Como se forma uma nanopartícula?.....	6
2.4 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas .....	9
2.5 Reações sensíveis à estrutura .....	13
2.6 Reações para produção de H <sub>2</sub> .....	14
2.7 A reação de deslocamento gás-água – Shift.....	16
2.8 Catalisadores .....	17
2.9 Suporte .....	18
2.10 Método sol-gel .....	19
2.11 Promotores .....	22
2.12 Mecanismo de reação.....	24
2.12.1 Mecanismo mediado por formiatos.....	25
2.12.2 Mecanismo redox .....	28
2.12.3 Mecanismo mediado por carboxilato .....	30
2.13 Motivação para combinar síntese, caracterização e estudos de reação aplicando nanocatalisadores metálicos suportados .....	33
2.14 Objetivo.....	34
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>35</b>
<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>35</b>
3.1 Reagentes e gases utilizados .....	35
3.2 Preparação dos catalisadores.....	36
3.2.1 Síntese de Nanopartículas de Platina .....	36
3.2.2 Síntese de catalisadores NPs-Pt/alumina .....	37
3.3 Caracterização .....	39
3.3.1 Espectroscopia na região do UV-visível .....	39
3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).....	39

3.3.3	Análise térmica.....	41
3.3.4	Difração de raios X .....	41
3.3.5	Difração de raios X <i>in situ</i> .....	42
3.3.6	Propriedades texturais .....	42
3.3.7	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	43
3.3.8	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) .....	44
3.3.8.1	A célula DRIFT .....	44
3.3.9	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFT-CO) .....	45
3.3.10	Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) com espectrômetro de massas acoplado .....	46
3.3.11	Desidrogenação do cicloexano (DCE) – Dispersão metálica aparente...47	
3.4	Testes Catalíticos .....	48
3.4.1	Reação de deslocamento gás-água (Shift).....	50
3.4.1.1	Reação de deslocamento gás-água (Shift) utilizando-se célula DRIFT .....	50
<b>Capítulo 4</b>	.....	<b>52</b>
4.1	Ultravioleta visível (UV-vis) .....	53
4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) - nanopartículas.....	54
4.3	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) - nanopartículas .....	57
4.4	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) - nanopartículas .....	59
4.5	Difração de raios X (DRX) <i>ex situ</i> - precursores .....	62
4.6	Análise termogravimétrica (ATG) .....	63
4.7	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) <i>in situ</i> – remoção do PVP.....	65
4.8	Difração de raios X (DRX) <i>ex situ</i> - catalisadores .....	67
4.9	Difração de raios X (DRX) <i>in situ</i> .....	68
4.10	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) - catalisadores .....	73
4.11	Espectroscopia de absorção de raios X na região próximo à borda (XANES <i>in situ</i> ).....	74
4.12	Área superficial específica (SBET) e volume de poros (Vp).....	79
4.13	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) - catalisadores .....	80
4.14	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO).....	82
4.15	Conclusões parciais .....	84
<b>Capítulo 5</b>	.....	<b>86</b>
5.1	Difração de raios X (DRX) .....	87
5.2	Área superficial específica e volume de poros.....	90

5.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	93
5.4 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	99
5.5 Dispersão Metálica Aparente determinada pela Reação de Desidrogenação do Cicloexano.....	103
5.6 Reação de deslocamento gás-água Shift (WGS).....	105
5.7 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) in situ.....	109
5.7.1 Redução a temperatura programada.....	109
5.7.2 Reação de deslocamento gás-água (WGS) .....	116
5.8 Espectrometria de Massas .....	123
5.9 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) <i>in situ</i> .....	125
5.10 Discussão sobre o mecanismo.....	129
5.11 Conclusões parciais .....	132
<b>Capítulo 6 .....</b>	<b>134</b>
<b>Conclusões .....</b>	<b>134</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>135</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>136</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>157</b>

## Capítulo 1

### Introdução

Diante da necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias, materiais nanométricos têm ocupado cada vez mais lugar de destaque nas pesquisas atuais em relação aos materiais convencionais, no que diz respeito a uma gama imensa de aplicação nas indústrias de sensores, cosméticos, catalisadores, entre outras aplicações [1-5].

O uso de catalisadores à base de nanopartículas metálicas coloidais parece ser uma alternativa bastante interessante e elegante em comparação aos catalisadores preparados por meio de impregnação de sais metálicos em suportes óxidos. Isto possibilita o estudo de outras propriedades do catalisador, como o efeito do suporte e a variação do teor da fase metálica, mantendo-se a dispersão do catalisador. Resultados promissores têm sido atualmente publicados pelo nosso grupo e relataram o efeito do suporte [6] e do tamanho de partícula [7] em reações sensíveis à estrutura.

O controle preciso de propriedades como tamanho e forma de nanoclusters metálicos é essencial para estudos envolvendo catalisadores aplicados em reações sensíveis à estrutura, cuja atividade catalítica depende do tamanho e forma das partículas da fase ativa. Desta maneira, variações nas condições de síntese dos catalisadores determinam as propriedades de superfície do catalisador final. Entretanto, a preparação de nanopartículas metálicas representa um grande desafio em termos de reprodutibilidade da síntese e distribuição estreita de tamanhos. Além disso, dificuldades na estabilização das nanopartículas no suporte em condições de reação são comumente encontradas e, por isso o planejamento de novas metodologias de síntese destes materiais deve ser continuado e aprimorado.

O emprego dos nanomateriais em reações sensíveis à estrutura tem sido cada vez mais freqüente [6, 7]. No contexto atual, reações para produção de  $H_2$  são de grande importância do ponto de vista ambiental já que é um combustível limpo e pode ser utilizado como matéria-prima em outros processos de grande interesse econômico como a síntese da amônia e células a combustível para a produção de energia elétrica. Obtido em sua maioria de processos como reforma de hidrocarbonetos, o  $H_2$  pode conter concentrações de CO que podem comprometer o emprego final do mesmo nos

processos industriais. Neste âmbito, a reação de deslocamento gás-água permite o aumento da conversão do CO resultante nestes processos, maximizando a produção do H<sub>2</sub>. No entanto, do ponto de vista de catálise, controvérsias são encontradas a respeito do papel dos sítios ativos dos catalisadores nesta reação, o que compromete a discussão sobre o mecanismo envolvido.

A utilização de nanoclusters suportados como sistemas modelo para análise estrutural por meio de caracterizações utilizando técnicas *in situ* tem sido cada vez mais difundida [8, 9]. Estes sistemas complexos apresentam propriedades que resultam de uma larga fração de átomos na superfície em relação ao número total de átomos. Um grande número de reações são catalisadas por clusters metálicos suportados [8, 9] em função da baixa coordenação de átomos da superfície destes clusters. Uma reação catalítica que se processa via interação com átomos na superfície de um nanocluster poderia acarretar em mudanças estruturais e eletrônicas que podem causar impacto nas suas propriedades físico-químicas [8, 9]. A possibilidade de investigar tais mudanças estruturais e eletrônicas por meio da caracterização destas estruturas em ambiente reacional permite estudos mais aprofundados sobre os sítios ativos, interação metal-suporte e mecanismos de reação. Para investigações neste campo, caracterizações utilizando luz síncrotron tem sido uma ferramenta poderosa para o entendimento de propriedades do catalisador em nível molecular.

Brevemente, este texto contém: apresentação de uma revisão da literatura abordando os principais métodos de preparação de nanopartículas metálicas recentemente publicados, assim como aspectos catalíticos da reação foco deste trabalho – reação de deslocamento gás-água (Capítulo 2). No Capítulo 3 encontra-se a descrição das metodologias de síntese química de nanopartículas de Pt e suportes sol-gel, bem como as técnicas de caracterização empregadas e condições de reação utilizadas neste trabalho. Estudo da estabilidade de nanopartículas de Pt suportadas quando submetidas a tratamentos térmicos (Capítulo 4). Estudo do efeito do suporte em nanocatalisadores de Pt aplicados à reação de deslocamento gás-água (Shift) (Capítulo 5). No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e Capítulo 7 são sugeridas algumas etapas futuras para a continuidade deste estudo. Por fim, um Anexo é apresentado destacando algumas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanopartículas de Pt com diferentes faixas de tamanho obtidas no início do doutorado.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Um dos maiores desafios da catálise heterogênea é desenvolver habilidades e tecnologias para sintetizar, caracterizar e realizar estudos de reação com estes catalisadores de maneira reprodutível. Especificamente, um esforço muito grande deste trabalho concentrou-se na parte de síntese das nanopartículas, buscando obter nanopartículas monodispersas. Assim, grande atenção será dada aos aspectos que envolvem a preparação destes materiais. Mais adiante, uma abordagem mais específica da reação de deslocamento gás-água propriamente dita será apresentada com base nos trabalhos mais relevantes encontrados na literatura, focando especialmente os mecanismos da reação.

#### 2.1 Catalisadores Heterogêneos

Grande parte dos processos industriais conhecidos atualmente são realizados na presença de um catalisador. De uma maneira geral os processos catalíticos envolvem etapas de adsorção do adsorbato na superfície, podendo ocorrer difusão, dissociação e recombinação e em seguida a dessorção do produto. Verifica-se que a maioria dos catalisadores heterogêneos são metais de transição.

A natureza dos elétrons de valência (orbitais d) é de importância fundamental para o desenvolvimento da densidade eletrônica na superfície e, portanto no desenvolvimento das propriedades catalíticas dos metais. A transformação química catalítica inicialmente envolve a quimissorção do reagente na superfície do metal, formando uma ligação química. Assim, isto sugere que uma primeira etapa reside em buscar o entendimento da ligação química a ser formada entre o adsorbato e a superfície metálica. O estudo da estrutura do catalisador em ambiente reacional também tem causado impacto na catálise heterogênea como um todo. Medidas *in situ* têm mostrado que catalisadores podem sofrer transformações estruturais dinâmicas em condições reacionais [9]. No entanto, o sitio ativo do catalisador somente existe durante a catálise,

o que enfatiza a necessidade do estudo em condições de operação. Um entendimento mais completo do sistema seria obtido pela combinação de várias técnicas de caracterização *in situ*, estudos teóricos, assim como experimentos de superfícies sobre sistemas modelo.

As propriedades da matéria em nível *bulk* são bem compreendidas e passíveis de um estudo direto. Técnicas de caracterização como microscopia, difração e outros métodos possibilitam o entendimento da estrutura. As propriedades eletrônicas se originam da natureza e ligação de um arranjo de átomos estendido. O tamanho finito de “clusters” de tamanho nanométrico, entretanto, leva a um número de perturbações que resultam de uma faixa de comportamento que não são correspondentes a um comportamento do tipo *bulk*. Um sistema em nanoescala pode ser considerado um exemplo de um sistema complexo, cujas perturbações se originam de uma escala finita de átomos no sistema. A natureza complexa da estrutura e propriedades químicas destes sistemas tem sido objeto de estudos detalhados recentemente [8, 9]. Reações que ocorrem na superfície de “clusters” nanométricos poderiam levar a modificações na estrutura, que podem levar a mudanças significativas de suas propriedades químicas. A possibilidade de investigar tais transformações por meio de técnicas de caracterização estruturais tem permitido estudos sobre a coordenação dos átomos em um arranjo. Baixos números de coordenação parecem estar correlacionados ao aumento da desordem na primeira esfera de coordenação metal-metal [10]. Espera-se que estes efeitos sejam mais sensíveis em partículas com menor tamanho.

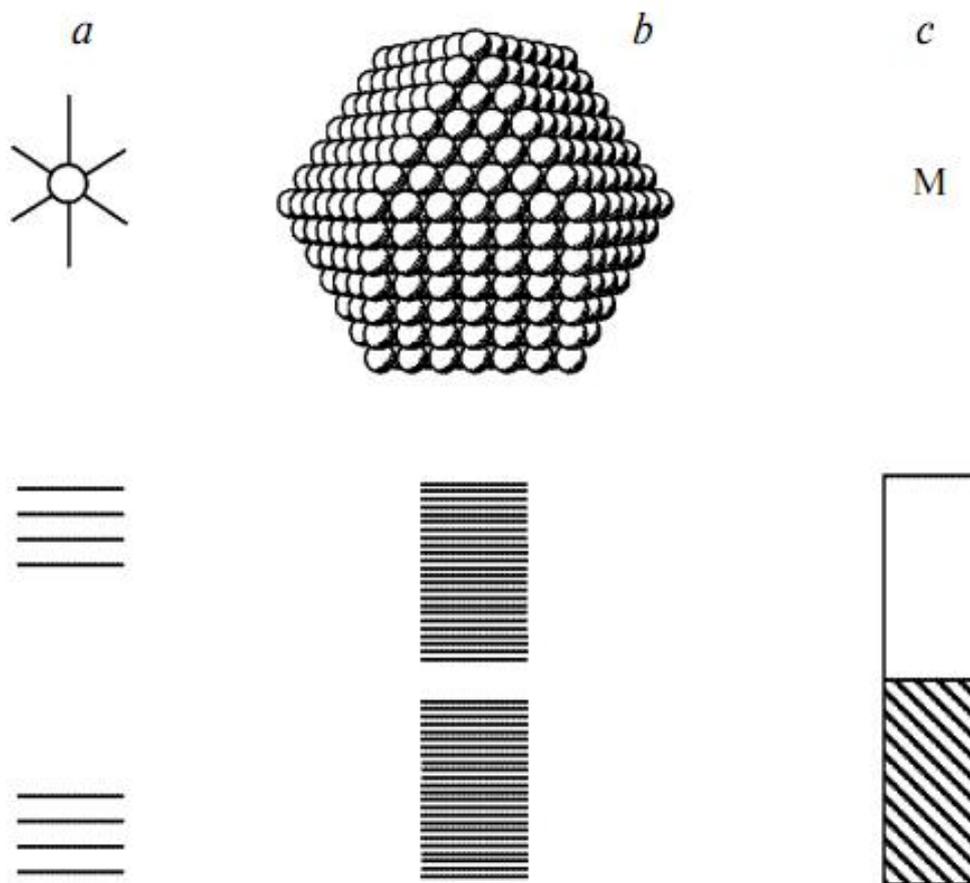
## 2.2 Por que utilizar nanopartículas como catalisadores?

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica têm se tornado cada vez mais populares nos diversos ramos da ciência. Nano, um prefixo que denota um fator de  $10^{-9}$  tem sua origem do grego nanos, que significa “anão”. Um **nanocluster** se refere a um agregado de átomos em escala nanométrica com posições bem definidas dos seus átomos constituintes. Quando o número de átomos aumenta dão origem à nanopartícula. Acima deste regime elas se transformam no material massivo conhecido como *bulk*, cujo comportamento não depende da escala de

tamanho. Um **nanocristal** se refere a uma nanopartícula cristalina que pode ser facetada para criar uma morfologia que depende das condições de crescimento. **Nanopartículas** também podem ser definidas em termos de soluções coloidais. Um colóide pode ser descrito por um meio contínuo (sólido, líquido ou gás) contendo pequenas partículas dispersas de forma homogênea. Em nosso sistema, nanopartículas metálicas coloidais se referem a uma solução de nanopartículas com 1 a 10 nm dispersas em um solvente.

A influência do tamanho de partícula na atividade catalítica pode ser explicada em termos de efeitos eletrônicos e geométricos que, na maioria dos casos ocorrem juntos. Nanopartículas são maiores do que clusters e apresentam propriedades que diferem entre o nível molecular e o sólido massivo (*bulk*). Uma fração significativa do número do total de átomos em uma nanoestrutura está coordenada insaturadamente em relação à estrutura de equilíbrio do sólido massivo. A estrutura eletrônica de uma nanopartícula depende criticamente do seu tamanho [12]. Para partículas menores, a energia dos níveis eletrônicos não é contínua como nos materiais massivos, mas sim discreta, devido ao confinamento quântico dos orbitais por causa das dimensões físicas da partícula [12]. Estes materiais nanométricos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre um complexo metálico e o sólido massivo, conforme apresentado na Figura 2.1.

Os complexos monometálicos apresentam orbitais com energias quantizadas (esquerda), já no sólido massivo (direita), devido à grande proximidade de energia dos orbitais, ocorre a formação das bandas de valência e de condução. Desta maneira, as nanopartículas possuem orbitais com diferenças energéticas intermediárias, ou seja, nem muito elevadas como no complexo monometálico e nem muito próximas como no caso do *bulk*. Essencialmente, esta característica faz com que as nanopartículas apresentem propriedades únicas: ópticas, magnéticas e catalíticas (foco deste trabalho) e de grande importância do ponto de vista científico.

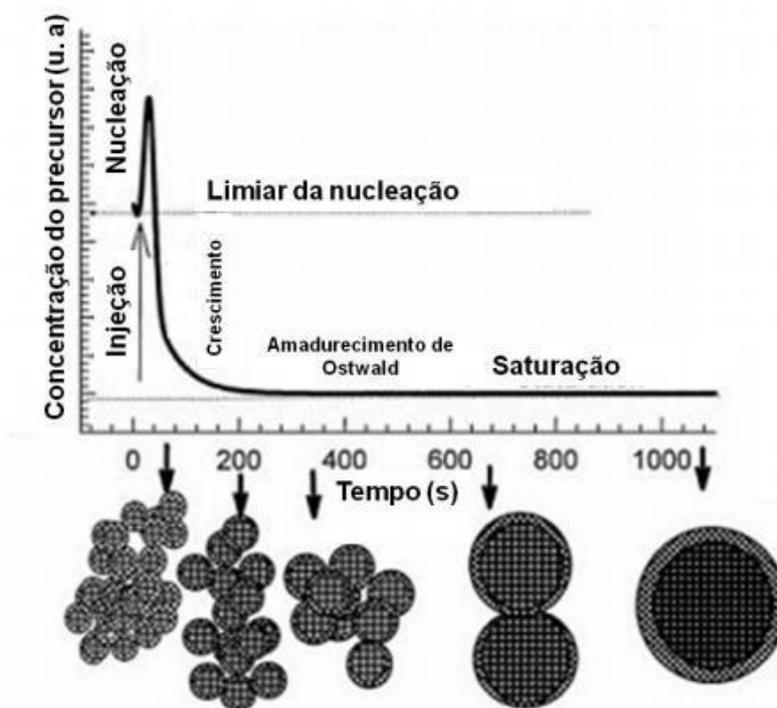


**Figura 2.1:** Esquema representativo dos níveis eletrônicos em um complexo monoatômico, (b) nanopartícula e (c) sólido massivo (*bulk*) [13].

Os avanços da atualidade no que diz respeito às sínteses coloidais de nanopartículas abrem novas perspectivas para o estudo de reações catalíticas sensíveis à estrutura [14-16] e que serão abordadas mais adiante.

### 2.3 Como se forma uma nanopartícula?

A formação de partículas pode ocorrer segundo o modelo de La Mer [17]. Este processo está representado na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Estágios esquemáticos de nucleação e crescimento para a preparação de nanopartículas metálicas monodispersas segundo o modelo de La Mer [17].

A decomposição do precursor ocorre termicamente ou por um processo de redução, gerando espécies atômicas em solução. Em uma concentração crítica, tais espécies atômicas começam a nuclear resultando em pequenos clusters. A formação do núcleo possui uma alta energia de ativação como barreira. Após a formação do núcleo a concentração de espécies atômicas em solução cai rapidamente até atingir um valor abaixo da concentração crítica para que haja a formação do núcleo. Após o evento da nucleação, as espécies geradas subsequentemente em solução participam do processo de crescimento, onde os átomos são individualmente adicionados ao núcleo ou a união de pequenos núcleos pode dar origem à nanopartícula. A superfície do núcleo, ou da partícula em crescimento, catalisa a transformação do precursor em átomo a ser adicionado, conseqüentemente a barreira energética para a etapa de crescimento é muito menor do que a necessária para a formação do núcleo. Desta maneira, enquanto a concentração do precursor é mantida abaixo da concentração crítica para a formação do núcleo ocorre somente crescimento. Este mecanismo permite a formação de partículas monodispersas, uma vez que o evento da nucleação ocorre em um tempo distinto seguido pelo lento, contínuo e uniforme processo de crescimento.

A distribuição de tamanho de nanopartículas é dependente do processo de crescimento subsequente à nucleação. O processo de crescimento dos núcleos envolve multi-etapas, entre elas: (i) produção de espécies em crescimento, (ii) difusão de espécies em crescimento do *bulk* para a superfície, (iii) adsorção de espécies em crescimento na superfície, e (iv) crescimento da superfície através da incorporação irreversível de espécies em crescimento sobre a superfície sólida. Estas etapas podem ser agrupadas em dois processos. O transporte de espécies em crescimento para a superfície é denominado difusão, que inclui a geração, difusão e adsorção destas espécies sobre a superfície de crescimento. Já a incorporação das espécies de crescimento na estrutura sólida é denotado crescimento.

O processo de crescimento limitado por difusão resulta em uma distribuição de tamanhos de partículas diferente, quando comparado ao processo limitado por crescimento. Quando a difusão das espécies em crescimento do *bulk* para a superfície é suficientemente rápido, isto é, a concentração na superfície é a mesma que a concentração no *bulk*, a taxa de crescimento é controlada pelo processo de superfície. Existem dois mecanismos para o processo de crescimento: mononuclear e polinuclear. Para o crescimento mononuclear, o crescimento procede via crescimento camada por camada; as espécies em crescimento são incorporadas em uma camada e a formação de uma próxima camada somente ocorre se o crescimento da camada anterior for completo. Há um tempo suficiente para as espécies em crescimento difundir na superfície. Durante o crescimento polinuclear, o qual ocorre quando a concentração da superfície é muito alta, o processo de superfície é tão rápido que a segunda camada de crescimento procede antes da primeira camada ser completa. A taxa de crescimento de partículas é independente do tamanho de partícula ou a taxa de crescimento é constante. É razoável que o mecanismo de crescimento controlado por difusão é necessário para a síntese de partículas monodispersas por nucleação homogênea. Williams e colaboradores sugeriram que o crescimento de nanopartículas envolve três mecanismos. Quando os núcleos são pequenos o mecanismo de crescimento por monocamada pode dominar, o crescimento polinuclear pode se tornar predominante quando os núcleos se tornam maiores. A difusão predomina para o crescimento de partículas grandes. É claro que isto é válido para as situações em que não se utiliza nenhuma medida para evitar os mecanismos de crescimento. Mecanismos de crescimento diferentes podem se tornar predominantes quando condições favoráveis para o crescimento são

estabelecidas. Por exemplo, quando o fornecimento de espécies em crescimento é muito lento em função de uma reação química lenta, o crescimento do núcleo seria um processo predominantemente controlado por difusão. Para a formação de partículas monodispersas o crescimento controlado por difusão é desejável. Existem vários caminhos para se alcançar este tipo de crescimento (controlado por difusão). Por exemplo, quando a concentração das espécies em crescimento é mantida extremamente baixa a distância para a ocorrência da difusão se torna muito longa e conseqüentemente a difusão se torna a etapa limitante do processo. Aumentando a viscosidade da solução é outra possibilidade. A introdução de uma barreira de difusão como uma camada de uma superfície de uma partícula em crescimento é também uma outra alternativa. O abastecimento controlado de espécies de crescimento oferece outro método para manipular o processo de crescimento. Quando as espécies são geradas através de reações químicas a taxa de reação pode ser manipulada por meio do controle da concentração de sub-produtos, reagentes e catalisadores.

Novas estratégias de síntese e técnicas de pós-processamento como precipitação seletiva têm possibilitado um excelente controle – em cerca de 10% do diâmetro médio. Neste contexto, a síntese de nanocristais com núcleos mágicos assumem significância. Os números mágicos correspondem a átomos preenchendo camadas de coordenação completas ao redor do átomo central em um arranjo de empacotamento compacto. Desta forma, as nuclearidades com 13, 55, 309, 561 e 1415, correspondem ao arranjo com uma, duas, quatro, cinco e sete camadas, respectivamente.

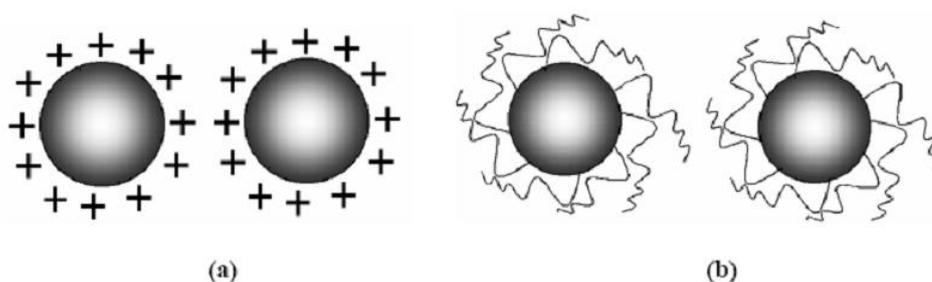
Estudos realizados com clusters mágicos têm identificado que nanocristais ou clusters com números mágicos de átomos tendem a ser mais estáveis do que clusters de similar nuclearidade (número de átomos). Estratégias de síntese têm sido formuladas para obter nanocristais monodispersos tais como:  $\text{Au}_{55}$ ,  $\text{Pt}_{309}$  e  $\text{Pd}_{561}$ . A preparação de nanocristais com nuclearidade mágica geralmente envolvem o controle cuidadoso nas condições de síntese, principalmente da redução.

## **2.4 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas**

Na literatura atualmente encontra-se uma gama enorme de métodos de sínteses, dentre os principais estão àqueles baseados na redução química de sais metálicos em

solução ou a preparação pode ser realizada também por meio da decomposição controlada de compostos organometálicos em meio orgânico ou aquoso. Estas reações geralmente são realizadas na presença de um agente estabilizante que são utilizados para controlar o crescimento do núcleo inicial e evitar aglomeração das nanopartículas. Basicamente, este processo é governado por mecanismos clássicos de nucleação e crescimento, conforme apresentado acima. Esta interpretação foi proposta primeiramente por Turkevich durante um trabalho em que o grupo realizou síntese de nanopartículas através da redução de sais metálicos em solução [18, 19].

Na ausência de agentes estabilizantes as nanopartículas tendem a aglomeração devido à ação de forças de van der Waals. Para evitar a ocorrência deste fenômeno, estabilizantes estéricos ou eletrostáticos pode ser utilizados durante a síntese das partículas [20], conforme apresentado na Figura 2.3. A estabilização eletrostática é baseada na repulsão Coulômbica entre partículas carregadas, pela formação de uma dupla camada de íons adsorvidos na superfície. Neste caso, alguns parâmetros como força iônica do meio dispersivo e concentração dos íons podem interferir nesta estabilização. A estabilização estérica é baseada no impedimento estérico causado por moléculas orgânicas ligada às partículas, formando uma camada protetora que evita a aproximação relativa. Os tipos de moléculas orgânicas comumente utilizadas são os polímeros e copolímeros: fosfinas, aminas, tioeteres, surfactantes e alguns solventes como o etilenoglicol [21].



**Figura 2.3:** Representação esquemática do mecanismo de (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização por efeito estérico [21].

O agente protetor adicionado às partículas durante a síntese pode desempenhar outros papéis importantes, influenciando tanto nas características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura) como a sua distribuição espacial, ou seja, formação

de arranjos após a secagem do solvente. Vale lembrar que para aplicação em catálise heterogênea, esta camada protetora deve ser removida, evitando assim o bloqueio dos sítios ativos à reação catalítica. No entanto, esta remoção deve ser cuidadosa, de modo a evitar aglomeração das partículas. Assim, a etapa de remoção do polímero protetor representa uma etapa essencial e bastante delicada no processo de síntese do catalisador final.

A redução de sais consiste no processo de redução de um sal metálico por um agente quelante, em água ou em solventes orgânicos. Neste último caso, o próprio solvente pode atuar como agente redutor. Quando álcoois são utilizados como redutores e solvente, o mesmo sofre oxidação ao carbonil correspondente. Exemplos deste tipo de síntese são o processamento de nanopartículas de Pd e Pt pela redução dos devidos precursores em metanol [22, 23]. Neste estudo, Teranishi et al descreveram a síntese de nanopartículas de Pd com tamanho controlado de 1,7 a 3,0 nm utilizando polivinilpirrolidona como agente estabilizante. Além disso, os autores demonstraram que a taxa de redução de  $[PdCl_4]^{2-}$  é um fator importante na produção de partículas com diâmetro menor. Em um trabalho subsequente, o mesmo grupo estudou a redução do ânion  $[PtCl_4]^{2-}$  por 3 tipos de álcoois de diferentes pesos moleculares: metanol, isopropanol e etanol, onde constataram que existe uma tendência: quanto maior o peso molecular do álcool maior é a taxa de redução do precursor metálico e, por conseqüência, menores partículas são formadas. Uma metodologia bastante difundida por alguns grupos de pesquisa [1, 24] é o processo polioliol, cuja rota baseia-se na redução do precursor metálico em solução, na temperatura de refluxo do solvente, geralmente entre  $100 < T < 300$  °C, pela adição de um polioliol (como o etilenoglicol, por exemplo), resultando em partículas nanométricas monodispersas. Neste processo, surfactantes como o ácido oléico e polímeros como o polivinilpirrolidona são utilizados para o controle e estabilização das partículas formadas [1, 25]. O mesmo grupo relatou estudos posteriores [1] em que prepararam nanopartículas de Pt com tamanhos entre 1,7-7,1nm por redução por álcool e protegidas por polivinilpirrolidona.

Ahmadi e colaboradores [2] realizaram síntese de nanopartículas de Pt com tamanho e forma controlados utilizando  $H_2$  como agente redutor e modificando a razão polímero protetor/ íons de Pt utilizando um sistema de redução em síntese coloidal à temperatura ambiente. Os autores obtiveram nanopartículas tetraédricas, cubos, icosaedros, prismas e cubo-octaédricas, cuja distribuição de cada população de

partículas foi dependente da razão de concentração polímero protetor poliacrilato de sódio/ cátions de Pt. O controle da morfologia das nanopartículas metálicas é determinado pela taxa de crescimento relativo destas partículas na direção dos planos {100} e {111}. O uso de partículas com morfologias diferentes é potencialmente importante quando aplicada em reações sensíveis à estrutura [26].

Puntes e colaboradores [5] descreveram um método de síntese de nanopartículas de cobalto baseado na decomposição térmica do precursor octacarbonildicobalto em atmosfera inerte na presença de ácido oléico como agente protetor. Pela variação da razão ácido oléico/precursor de cobalto nanopartículas de cobalto na faixa de 3 a 17 nm foram produzidas. Nós utilizamos a mesma metodologia de síntese para preparar catalisadores de Co à base de nanopartículas preparadas com 3 tamanhos de partículas diferentes. As partículas foram suportadas em SiO<sub>2</sub> e posteriormente aplicadas como catalisadores na reforma a vapor do etanol [7].

O controle morfológico pode ser obtido pela adição de íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ao processo poli-ol. Xia e colaboradores [3] adicionaram íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> à síntese de nanopartículas de Pt durante a redução do ácido hexacloroplatinico por etilenoglicol. A variação da razão molar de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> resultou em partículas de Pt com diferentes morfologias como esferas, tetraedros e octaedros. A taxa de redução do precursor de Pt foi diminuída pela adição do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, em função da formação de complexos estáveis entre íons NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e espécies Pt(II) e Pt(IV). O controle cinético da taxa de redução e da taxa de crescimento de diferentes direções cristalográficas nos nanocristais de Pt levou à formação de nanopartículas com diferentes morfologias.

Diante do exposto acima, algumas variáveis como, por exemplo, temperatura de reação, precursor metálico, tipo de agente protetor e agente redutor utilizado e a variação da razão precursor metálico/ agente protetor devem ser consideradas durante a síntese destes materiais, pois irão definir o tamanho e morfologia das mesmas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos, como a catálise. Neste contexto, a aplicação de nanopartículas monodispersas como catalisadores heterogêneos modelo em uma reação cuja atividade depende do tamanho da partícula pode possibilitar estudos estruturais para avaliação dos sítios ativos e compreensão do mecanismo de reação. Desta maneira, a escolha do método de síntese que possibilite a preparação de nanopartículas com tamanho definido e distribuição estreita e tamanhos é de extrema importância.

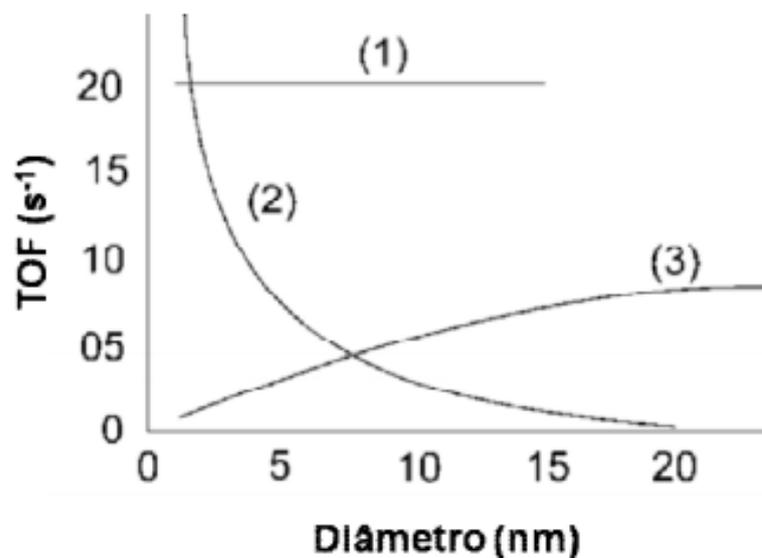
## 2.5 Reações sensíveis à estrutura

O fenômeno de sensibilidade à estrutura está relacionado com o mecanismo de uma reação catalítica heterogênea, a qual envolve a adsorção de um substrato seguida de sua transformação química no sítio ativo [27, 28]. Um átomo na superfície, ou uma combinação de átomos, deve possuir geometria e propriedades eletrônicas adequadas para atuar como sítio ativo. O efeito eletrônico se dá pela natureza e força da ligação química entre o orbital *d* do sítio ativo com o orbital molecular do reagente e produto. De acordo com o princípio de Sabatier, um intermediário formado pela adsorção de um reagente na superfície deve ser estável o suficiente para ser formado, mas não tão estável a ponto de “dificultar” a sua decomposição para a formação do produto. Já o efeito geométrico implica em um arranjo geométrico específico dos átomos para que ocorra a adsorção do reagente [29, 30].

A sensibilidade à estrutura de uma série de reações foi primeiramente estudada utilizando catalisadores modelo: cristais metálicos simples. Tais superfícies ideais permitiram a correlação direta entre atividade e arranjo atômico superficial. As mudanças nas taxas de reação ocorrem quando degraus e cantos aparecem na superfície [31]; sendo assim, nanopartículas com tamanhos e morfologias variados representam frações de orientações cristalográficas também variadas, onde estão presentes átomos do tipo cantos e vértices. Sendo assim, elas possuem diferentes atividades em reações sensíveis à estrutura. A baixa coordenação dos átomos na superfície explica o fato de nanopartículas apresentarem energia superficial elevada gerada pela significativa contribuição da desordem destes átomos. A aplicação de nanopartículas em catálise heterogênea parece ser bastante adequada já que os métodos coloidais descritos anteriormente possibilitam a preparação de partículas em uma faixa de tamanho controlado e que podem ser aplicadas em uma vasta gama de reações sensíveis à estrutura.

A sensibilidade à estrutura é medida em termos de TOF, conhecida como frequência de reação. Os cálculos de TOF são baseados tanto na dispersão metálica ativa, determinada por quimissorção de H<sub>2</sub> ou CO, ou ainda por estimativa da dispersão metálica via dados de microscopia eletrônica ou difração de raios X. No nosso caso, a dispersão é comumente obtida por meio da desidrogenação do cicloexano para medida

de dispersão metálica aparente, por si, uma reação insensível à estrutura. Diversas observações [32-34] a respeito da influência do tamanho de partícula na atividade catalítica de várias reações levaram à classificação das reações em quatro categorias distintas. Estas categorias relacionam as mudanças do TOF com o tamanho de partícula, de acordo com uma representação esquemática na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Sensibilidade à estrutura de reações catalíticas [26].

Nas reações insensíveis à estrutura, o TOF não varia com o tamanho de partícula (curva 1). O TOF das reações sensíveis à estrutura pode variar de duas maneiras opostas com o tamanho de partícula: decresce quando o tamanho de partícula aumenta (curva 2) ou pode aumentar com o aumento do tamanho de partícula (curva 3). O TOF pode ainda ter um máximo, onde partículas em um tamanho intermediário apresentam maior atividade, como é o caso de catalisadores de Co aplicados à reação de Fischer-Tropsch [35]. Nesta reação, o tamanho de partícula de Co ideal para maximizar a atividade catalítica deve estar entre 6-9 nm.

## 2.6 Reações para produção de H<sub>2</sub>

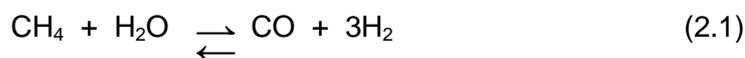
Um dos grandes desafios atualmente consiste na produção de combustíveis livres de contaminantes, como é o caso da produção de hidrogênio e hidrocarbonetos

líquidos sintéticos. A produção de hidrogênio tem como finalidade o uso em refinarias de petróleo e tem-se também o interesse para o uso em célula a combustível para a geração de energia com alta eficiência.

A utilização do hidrogênio, com seu elevado conteúdo energético, representa um alternativa que desperta crescente interesse e em torno da qual, muitas pesquisas tem sido conduzidas [36]. O hidrogênio é o mais simples e comum elemento do universo e a molécula de hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa em relação a qualquer outro combustível conhecido, 120,7 kJ/g, cerca de 3 vezes mais calor por grama que o petróleo. O H<sub>2</sub> pode ser aplicado em células a combustível, a qual utiliza H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> produzindo H<sub>2</sub>O e gerando eletricidade. A importância dessa célula está na alta eficiência (25% a mais que motores a combustão interna), na ausência de emissão de poluentes, quando se utiliza H<sub>2</sub> puro, além de ser silenciosa.

A utilização de células a combustível permitirá a diminuição da dependência de combustíveis fósseis como o petróleo. Previsões feitas pelo departamento de energia dos Estados Unidos mostram que se o país utilizasse em sua frota 10% de veículos movidos por células a combustível, a economia em petróleo seria de 800.000 barris/dia, quantia que equivale a 13% das importações do país em 2003. No Brasil, o Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível (ProCaC), lançado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), é destinado ao desenvolvimento das células a combustível no país [www.celulaacombustivel.com.br].

O H<sub>2</sub> pode ser obtido por diversos métodos, entre eles destaca-se o uso de reatores catalíticos. A principal via catalítica de obtenção de H<sub>2</sub> é a reforma do metano com vapor, representada pela reação (equação 2.1):



Outra via para produção de H<sub>2</sub> é a reação de deslocamento gás-água, que ocorre simultaneamente ao processo de reforma descrito acima, produzindo CO<sub>2</sub> e aumentando a produção de H<sub>2</sub> no processo.

## 2.7 A reação de deslocamento gás-água – Shift

A reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês *water gas shift*) é uma reação chave para a produção de hidrogênio para um grande número de processos. Uma aplicação emergente para a reação WGS é a purificação de hidrogênio para membranas trocadoras em células a combustível (PEM). Essa reação é importante porque ela remove o CO, considerado um veneno para os catalisadores das células a combustível, o qual é produzido durante as reações de reforma a vapor e/ou oxidação parcial do metano [37, 38]. Esses catalisadores devem ser capazes de reduzir a concentração de CO para 0,5-1,0% em correntes gasosas. Após a etapa de oxidação preferencial (PROX) os níveis de CO são reduzidos em até 50 ppm [39-42].

Além disso, a reação WGS é uma das etapas chave envolvida no processo de exaustão de automóveis, convertendo CO e água a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, além disso, o hidrogênio produzido é um redutor muito eficiente para a remoção dos óxidos do tipo NO<sub>x</sub> presentes no gás do escapamento de automóveis [37, 38].

A reação WGS é moderadamente exotérmica (equação 2.2) e assim os níveis de CO desejados podem somente ser obtidos a baixas temperaturas. Como resultado, catalisadores para WGS para aplicação em células a combustível devem ser suficientemente ativos na faixa de temperatura de 200-280 °C, termicamente estáveis, e resistentes ao envenenamento sob condições de reforma. Além disso, devem ser caracterizados por alta seletividade para uma larga faixa de razão H<sub>2</sub>O/CO sem reações paralelas, particularmente metanação, o que consome hidrogênio.



A purificação do CO é um processo realizado em etapas. A conversão do subproduto de reforma – o CO – em quantidades a cerca de 8-10% requer a reação de shift de alta temperatura (HTS) próximo do equilíbrio para reduzir estes níveis a 3-5% de CO. A reação de shift de baixa temperatura (LTS) é utilizada para converter o CO para níveis baixos, os quais podem ser trabalhados na reação de oxidação preferencial do CO (PROX). A reação de shift de baixa temperatura é limitada pela cinética e, por

isso é onde a demanda por pesquisas em catalisadores é mais requisitada. Sendo assim, este trabalho tratará de catalisadores para LTS especificamente. Entretanto, a compreensão do mecanismo de reação se torna um ponto chave para o desenvolvimento de catalisadores mais adequados para esta aplicação e também para as demais reações que envolvem a produção de  $H_2$ , entre as quais se destacam as reações de reforma de hidrocarbonetos e alcoóis.

## 2.8 Catalisadores

Catalisadores a base de Cu e Fe-Cr tem sido usados comercialmente para a reação WGS; entretanto, eles não são viáveis para aplicações em células portáteis e como catalisadores veiculares devido à sua insuficiente durabilidade e atividade. Conseqüentemente, há um interesse substancial em desenvolver um catalisador com um melhor desempenho e mais durável para a reação WGS [43-45].

Nestes estudos receberam destaque os catalisadores contendo metais nobres. O ouro é bastante citado em função de sua alta atividade a baixa temperatura em uma série de reações importantes, como oxidação do CO e  $H_2$  [46], redução do  $NO_x$  [47], epoxidação do  $C_3H_6$  [48], oxidação seletiva do CO em correntes ricas em hidrogênio [49] e combustão do metano [50]. Alguns autores sugerem que essa atividade se deve a espécies não metálicas de ouro. Entretanto, a atividade e estabilidade do Au sob condições reais de reação são questionáveis e dependem fortemente do método de preparação e das condições de pré-tratamento empregadas [51]. Já os catalisadores de Pt geralmente se apresentam mais ativos do que os catalisadores de rutênio, ródio e paládio [52] para as reações utilizando CO, mas quando comparados ao ouro, sua atividade catalítica parece controversa.

Por outro lado, outros estudos mostram que a platina suportada em céria apresenta maior atividade do que o ouro de modo que espécies metálicas de platina desempenham um papel catalítico fundamental neste tipo de catalisador [53], que serão mais bem relatadas na sessão de mecanismo de reação. Juntamente com catalisadores de ouro [54, 55], a platina suportada na céria [45, 53, 56], a titânia [57, 58], a zircônia [59, 60] ou óxidos mistos de céria-zircônia [61-64] tem sido intensamente estudada, e composições

promissoras têm sido encontradas. Há um acordo na comunidade científica que reconhece que a alta atividade dessas composições está relacionada ao intenso sinergismo entre o metal e o suporte [65, 66]. De fato, o metal favorece a adsorção/dessorção dos reagentes e produtos assim como a decomposição dos intermediários através de um mecanismo de *spillover*, enquanto a presença de defeitos e vacâncias de oxigênio na superfície do suporte desempenham um papel fundamental na ativação da água. Por outro lado, a composição e estrutura do suporte podem afetar a adsorção dos reagentes e as propriedades catalíticas do metal, assim como a natureza da interface metal-suporte.

## 2.9 Suporte

A literatura mostra que a reação WGS opera em rotas bifuncionais em que tanto metal como suporte participam da reação [54, 59, 67]. A composição do suporte do catalisador é crucial na reação de WGS e estudos recentes mostram que a redutibilidade do mesmo é uma propriedade chave para esta reação, independentemente do mecanismo proposto [54, 68]. Brevemente, isto se deve ao fato da reação WGS poder ocorrer via dois mecanismos principais, o **mecanismo redox** e o **mecanismo associativo**. Segundo o mecanismo redox, a reação WGS ocorre através de etapas consecutivas de redução e oxidação na superfície do catalisador [45, 47]. Acredita-se que o mecanismo redox ocorra principalmente em temperaturas mais elevadas, onde suportes parcialmente redutíveis são utilizados. Já o mecanismo associativo envolve a interação entre a molécula de CO e intermediários na superfície, os quais posteriormente se decompõem nos produtos da reação, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> [46, 66, 69, 70].

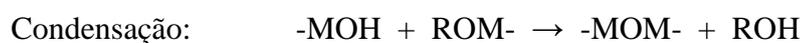
Particularmente, a atividade da Pt (e outros metais nobres) [54, 62] é sensivelmente aumentada quando dispersa em óxidos metálicos redutíveis (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) ao invés de óxidos metálicos irredutíveis (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO). Óxidos metálicos (MO<sub>x</sub>) com menores tamanhos de partículas podem ser produzidos pela dispersão do MO<sub>x</sub> em suportes de alta área como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, resultando em um aumento significativo da atividade, seletividade e/ou estabilidade de metais nobres dispersos para uma vasta gama de reações catalíticas [71-80].

A alumina, além do seu largo emprego em diversos setores da indústria [81], nas últimas décadas assumiu um importante papel em relação à sua utilização em catálise, tanto como suporte como próprio catalisador [82]. O óxido de alumínio é amplamente usado em catálise como suporte inerte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais, por ser mais barata, estável, além de apresentar alta área superficial, aspectos importantes para muitas aplicações em catálise. As vantagens de sua utilização como suporte reside na alta área superficial e porosidade desse material, o que confere maior dispersão aos catalisadores [83]. Para óxidos parcialmente redutíveis como a ceria, por exemplo, a alumina auxilia de modo a dispersar o cério e também a fase metálica.

## 2.10 Método sol-gel

Um método que se tem mostrado conveniente na preparação da alumina é o método sol-gel, em função da possibilidade de controlar o tamanho de poros e área superficial por meio das condições de preparo do material. Além disso, o método sol-gel permite a mistura de diversos componentes em uma única etapa assim como a mistura homogênea de óxidos binários, permitindo o controle da estrutura e composição da mistura sólida final em um nível molecular [84, 85].

Este método envolve a formação de um sol, que é constituído de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, seguida pela formação de um gel, o qual é uma matriz sólida encapsulando um solvente. A preparação sol-gel pode ser realizada utilizando-se uma vasta variedade de precursores. Com um alcóxido como precursor ( $M(OR)_n$ ), sendo M o metal e R a cadeia carbônica que constitui o alcóxido, o método sol-gel pode ser descrito em etapas de hidrólise e condensação:



Esta descrição identifica duas idéias principais. Primeiro, a formação do gel devido à condensação de espécies parcialmente hidrolisadas em uma rede polimérica tridimensional. Segundo, alguns fatores afetam a reação de hidrólise e/ou a reação de condensação. O controle destes diversos fatores é, em geral, referido como os parâmetros sol-gel entre os quais abrangem: tipo de precursor, tipo de solvente, quantidade de água, quantidade de ácido ou base, concentração do precursor e temperatura. Tais parâmetros afetam a estrutura inicial do gel e, por consequência, as propriedades do material em todas as etapas subsequentes do processo.

O gel precisa passar por uma etapa de secagem para a remoção do solvente. O tempo entre a formação do gel e sua secagem, conhecido como envelhecimento, é também um parâmetro importante. Segundo Scherer [84], o gel não é estático durante o envelhecimento e pode continuar a sofrer hidrólise e condensação. Adicionalmente, ainda pode ocorrer a expulsão do solvente por causa do encolhimento do gel, que ocorre em função da dissolução e re-precipitação das partículas, o que pode originar um gel mais espesso. Este fenômeno pode afetar as propriedades químicas e estruturais do gel após o início de sua formação.

A condição de secagem também é outro parâmetro a ser considerado. A secagem por evaporação natural induz à pressão capilar associada com a interface líquido-vapor dentro do poro. Em uma amostra com distribuição de tamanho de poros, a pressão diferencial resultante na capilaridade pode colapsar as redes porosas durante a secagem. A amostra seca, conhecida como xerogel, possui área superficial e volume de poros muito baixos para serem utilizados com interesse catalítico.

O método sol-gel permite a preparação de um material uni-componente, altamente puro segundo a qualidade dos precursores disponíveis. Além disso, as propriedades texturais do produto final, especialmente área superficial e a distribuição de volume de poros podem ser obtidos com valores específicos.

Algumas vantagens do método sol-gel podem ser citadas:

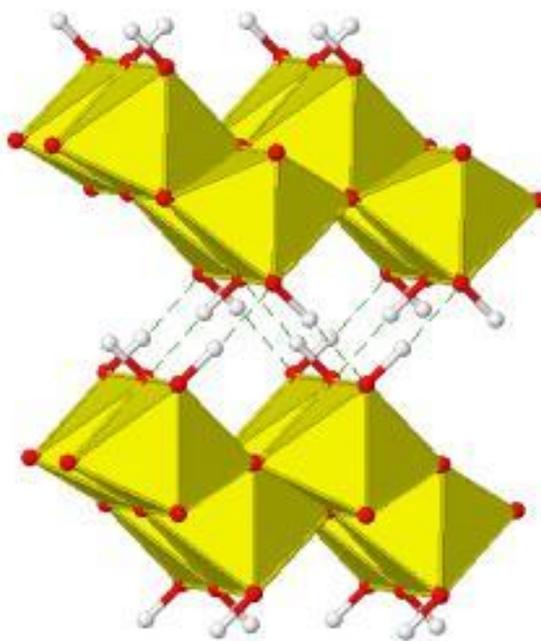
- i) Possibilidade de controle estrutural e composição em nível molecular,
- ii) Possibilidade de introduzir componentes em uma única etapa,
- iii) Possibilidade do ajuste fino do comportamento ativo da amostra e assim traçar um mapa das espécies ativas;
- iv) Finalmente, em sistemas uni ou multi-componentes, o método sol-gel permite a

obtenção de diferentes produtos [86].

A alumina obtida pelo método sol-gel tem sido estudada devido à grande importância tecnológica destes materiais e à flexibilidade nas técnicas de síntese a baixa temperatura [87].

A boehmita pouco cristalina (pseudoboehmita) se forma depois de algumas horas de agitação do precipitado. A boehmita ou “pseudoboehmita” é a única fase formada se a temperatura for mantida acima de 77 °C, durante a reação de hidrólise ou durante o envelhecimento inicial do precipitado amorfo.

A estrutura da boehmita apresentada na Figura 2.5 consiste 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 e as camadas são quase independentes umas das outras, produzindo camadas de boehmitas quase isoladas [88].



**Figura 2.5:** Estrutura da boehmita: octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênios (vermelho) e hidrogênios (branco) em seus vértices [89].

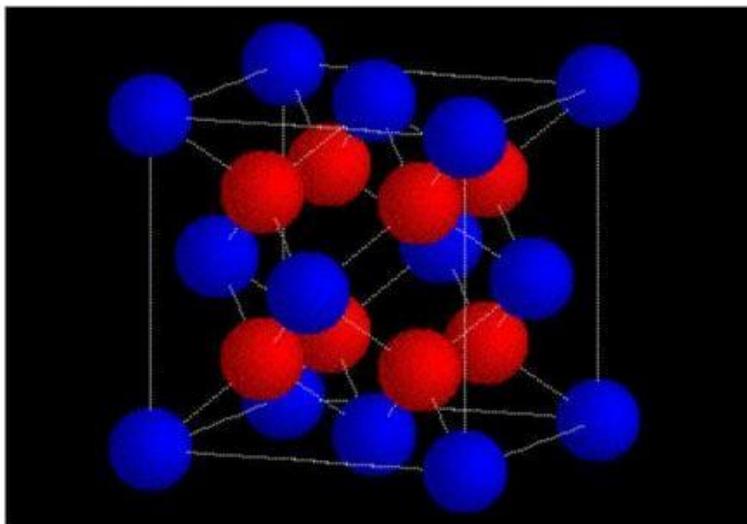
O óxido de alumínio apresenta mais de quinze estruturas cristalinas distintas e pode ser formado com o tratamento térmico da boehmita. As transformações entre as fases da alumina dependem dos seus precursores e do tratamento térmico usado na sua

estabilização, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a fase mais estável em temperaturas acima de 1200 °C [90].

O processo mais usado para a obtenção da boehmita consiste na hidrólise do tri-(sec-butóxido) de alumínio ou tri-(iso-propóxido) em excesso de água na presença de ácido, o qual é posteriormente tratado termicamente para que haja a transformação para a fase  $\gamma$ -alumina, mais estável e, portanto, adequada à utilização como suporte de catalisadores metálicos [91].

## 2.11 Promotores

Entre os diversos promotores para a estabilização da alumina, os lantanídeos têm sido intensa e minuciosamente estudados. O cério é o elemento mais abundante das terras-raras e vem sendo bastante utilizado como promotor para o aumento de seletividade, atividade e estabilidade térmica de catalisadores heterogêneos.

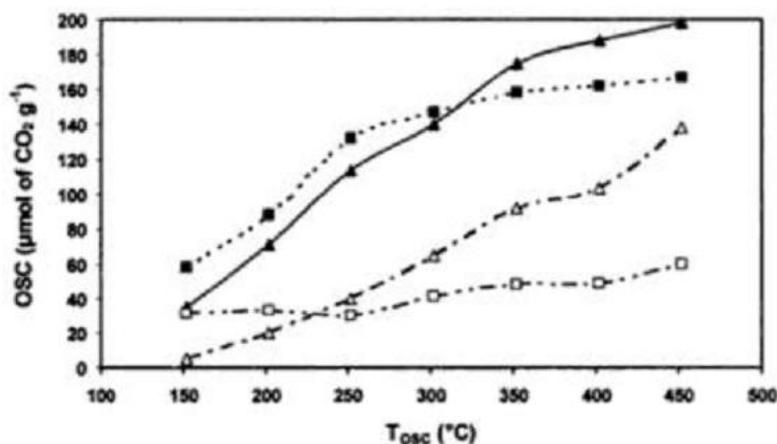


**Figura 2.6:** Célula unitária cúbica de face centrada do  $\text{CeO}_2$  com estrutura fluorita [www.lutano.net/drawlat/images/fluorite.gif].

O dióxido de cério é um óxido redutível que possui estrutura fluorita, de acordo com a representação esquemática apresentada na Figura 2.6. Seus oxigênios lábeis podem auxiliar na remoção de carbono, formado no processo de reforma a vapor do

metano, por exemplo [92]. Quanto menor o tamanho de cristalito de ceria, maior a extensão de oxigênios lábeis que podem ser utilizados para a oxidação do CO, por exemplo. A estrutura da fluorita pode ser restabelecida sob esta condição redox. A extensão da reversibilidade na troca de oxigênio é chamada de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC), uma propriedade importante para catalisadores automotivos. Quanto maior a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio, maior a eficiência na conversão e resistência térmica destes catalisadores [93].

Um estudo do efeito da temperatura na OSC foi realizado com catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [94], conforme demonstrado na Figura 2.7. Observa-se na Figura 2.7 que o catalisador de Rh suportado em alumina apresentou OSC praticamente constante e baixa no intervalo de temperatura estudado. Ao contrário, para os outros três catalisadores acima de 250 °C átomos de oxigênio do suporte se tornaram ativados e apresentaram mobilidade no suporte. Observa-se nos dados obtidos por Marinez-Arias [94] que os suportes contendo ceria apresentaram um aumento da OSC com a temperatura, até mesmo em temperaturas mais baixas, em relação aos catalisadores suportados em alumina.



**Figura 2.7:** efeito da temperatura na capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) de Rh (quadrados) e Pt (triângulos) suportados em alumina (símbolos abertos) e ceria-alumina (símbolos fechados) [94].

Desta maneira, a aplicação do cério como promotor para diferentes suportes de catalisadores metálicos [92, 95] é atribuída a algumas propriedades especiais:

- \* excelente resistência térmica e mecânica;
- \* aumento da dispersão do metal suportado;
- \* alta capacidade de armazenamento de oxigênio.

Entretanto, o uso do cério sozinho como suporte não é adequado devido à sua baixa área superficial, dependendo da metodologia de síntese utilizada. Desta maneira, aliar propriedades da alumina em conjunto com o cério permite o desenvolvimento de novos materiais combinando a alta área superficial da alumina com as vantagens particulares do cério.

O método sol-gel permite ainda adicionar outras terras-raras ao suporte do catalisador, os quais já mostraram conferir propriedades interessantes ao catalisador, podendo ser associados à ceria ou não, além de diminuir o uso de metais nobres [44]. Entre eles se destaca o uso de Pr, cuja fase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , com estrutura do tipo fluorita, apresenta cátions com estados de valências variáveis entre +3 e +4. Tal óxido apresenta alta mobilidade de oxigênio dentro da série de óxidos lantanídeos em alternativa à ceria e tem chamado atenção pelo aumento da capacidade de estocagem de oxigênio em reações a baixa temperatura [96-98]. Com relação ao La, alguns estudos demonstraram que este elemento, pode estabilizar a ceria e prevenir a sua sinterização [99].

## 2.12 Mecanismo de reação

O mecanismo da reação WGS tem sido estudado por muitos grupos de pesquisa há muitas décadas. Já existe até mesmo algum consenso no fato do mecanismo redox prevalecer em catalisadores de ferro-cromia em elevadas temperaturas, embora haja uma considerável incerteza frente ao mecanismo de operação do catalisador em baixa temperatura. Já no que diz respeito aos catalisadores de Cu-ZnO e metais nobres suportados em óxidos metálicos parcialmente redutíveis existem algumas controvérsias.

Basicamente, a reação WGS envolve a redução da  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$  e oxidação do CO a  $\text{CO}_2$ . A dissociação da água pode ocorrer tanto no metal, como no suporte, ou em ambos. De maneira similar, o CO pode reagir com espécies contendo oxigênio ( $\text{H}_2\text{O}$ ,

OH ou simplesmente O), em fase gasosa, espécies adsorvidas ou estruturas de superfície. Os mecanismos que têm sido propostos para a reação WGS podem ser de uma maneira geral divididos em duas categorias:

- (a) Mecanismo associativo mediado por formiatos ou carboxilatos;
- (b) Mecanismo redox.

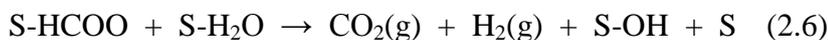
Catalisadores de metais nobres como Pt-ceria, Pt-zirconia, Pt-titania e suas versões modificadas como Pt-Na-ceria, Pt-Na-titania, Pt-Na-ceria-titania parecem promissores [54]. Estes catalisadores apresentam altas atividades iniciais, porém ainda podem sofrer desativação em temperaturas abaixo de 250 °C com o uso prolongado. Neste contexto, um melhor entendimento do mecanismo base da reação sobre catalisadores de metais nobres é de extrema importância.

### 2.12.1 Mecanismo mediado por formiatos

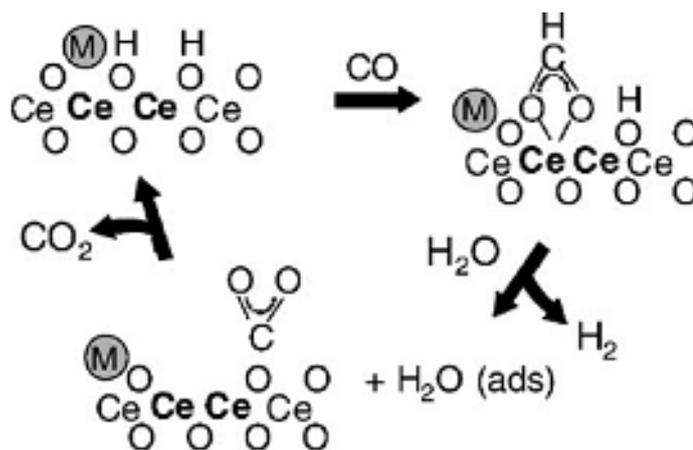
Durante algumas décadas, pesquisas intensas utilizando uma variedade grande de técnicas de caracterização, provaram a existência de espécies formiatos durante a reação de WGS em baixa temperatura sobre catalisadores de Cu-ZnO, assim como catalisadores à base de metais nobres suportados em óxidos parcialmente redutíveis [54]. Entretanto, Rhodes e colaboradores [100] levantaram algumas dúvidas se estas espécies formiatos constituem ou não os principais intermediários da reação de CO e H<sub>2</sub>O para geração de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> ou se são meramente expectadores produzidos em rotas paralelas da reação. Shido e Iwasasa [69] investigaram a reação de WGS sobre ZnO, CeO<sub>2</sub> e MgO utilizando estudos de espécies de superfície baseados em espectroscopia FTIR *in situ*. Estes resultados indicaram que grupamentos hidroxilas de superfície (OH), formados pela reação entre a H<sub>2</sub>O com as vacâncias de oxigênio da ceria parcialmente reduzida, reagem com o CO para formar formiatos em ponte. Os formiatos em ponte foram então convertidos em formiatos bidentados acima de 170 °C. Esta transformação ocorreu em temperatura ambiente na presença de água. Cerca de 30% dos formiatos bidentados adsorvidos foram, por sua vez, decompostos aos produtos finais (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) e carbonatos unidentados. O restante decompôs de volta aos reagentes, CO e H<sub>2</sub>O. Estas transformações dos formiatos bidentados foram influenciadas pela presença de H<sub>2</sub>O.

H<sub>2</sub>O coadsorvida também promoveu a decomposição de carbonatos unidentados a CO<sub>2</sub>. Em adição aos carbonatos unidentados, a presença de carboxilatos e carbonatos bidentados na superfície também foi detectada por Shido e Iwasawa [69]. El Fallah e colaboradores [101] observaram bandas de FTIR em ~3650 cm<sup>-1</sup> sobre a ceria parcialmente reduzida com H<sub>2</sub> e associaram estas bandas a grupos OH do tipo II em ponte. Jacobs e colaboradores [70, 102] confirmaram, utilizando também FTIR *in situ*, que os formiatos formados sobre catalisadores de 1%Pt/CeO<sub>2</sub> foram decompostos em CO e OH na ausência de vapor em cerca de 6 min a 300 °C, enquanto na presença de vapor eles foram completamente decompostos em 8 min a 140 °C para produzir carbonatos unidentados e H<sub>2</sub>.

Vignatti e colaboradores [105] propuseram um mecanismo mediado por formiatos para explicar o comportamento de um catalisador de Pt/ceria, de acordo com as equações 2.3 a 2.6 em que S se refere ao suporte.



Baseado em estudos de mecanismos, incluindo estudos relacionados ao efeito isotópico cinético [70, 102], foi sugerido que a etapa limitante da taxa de reação para LTS é a quebra da ligação C-H do formato da superfície. Grupamentos OH em ponte e formiatos da superfície também têm sido identificados mais recentemente em estudos de FTIR *in situ* sobre catalisadores de Pt-zirconia [70] e Pt-thoria [102]. Estes catalisadores apresentaram atividades catalíticas para WGS mais pronunciadas do que os óxidos sem os metais preciosos e os autores atribuíram este fato a presença de grupos OH em ponte do tipo II e formiatos na superfície derivados delas, sobre catalisadores à base de Pt. Adicionalmente, estudos de efeitos cinéticos isotópicos similares aos realizados com Pt-ceria, também sugeriram que a etapa limitante da reação é a quebra da ligação C-H do intermediário formiato adsorvido, para Pt-zircona e Pt-toria.



**Figura 2.8:** Mecanismo associativo mediado por formiatos sugerido por Jacobs e colaboradores.  $\text{Ce}=\text{Ce}^{4+}$  e **Ce** (**negrito**)= $\text{Ce}^{3+}$ . [103].

Uma das maiores contribuições do grupo do Jacobs foi descobrir que a água co-adsorvida representa um papel crucial na decomposição seletiva do intermediário formiato a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . O mecanismo sugerido por Jacobs e colaboradores [103] está apresentado na Figura 2.8.

O principal papel da Pt neste mecanismo é:

- (1) Catalisar a redução da ceria, levando a formação de grupamentos OH terminais na superfície e
- (2) Catalisar a decomposição do formiato a  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . A etapa limitante da reação é provavelmente, a decomposição do formiato a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Se a etapa limitante da reação é a decomposição do formiato em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , então fatores que facilitarão a clivagem da ligação C-H do formiato deveriam favorecer a taxa de reação. Mais especificamente, a adição de bases, como íons de metais alcalinos são bons candidatos para melhorar a taxa de reação, pois supostamente aceleram a decomposição do formiato na superfície do catalisador. Pigos e colaboradores [104] recentemente estudaram a incorporação de Na em catalisadores de Pt-zircônia e, de fato, melhoraram as taxas de reação WGS. Interessante que seus estudos de DRIFTS *in situ* sugeriram que este fato se deve à modificação das propriedades eletrônicas do formiato da superfície, enfraquecendo a ligação C-H, nos catalisadores contendo o íon de metal alcalino. Em outras palavras, a banda C-H associadas às espécies formiatos foi deslocada para menor número de onda: de  $2880\text{ cm}^{-1}$  no catalisador Pt-zircônia para  $2842$  e  $2804\text{ cm}^{-1}$  no catalisador Pt-Na-zircônia, respectivamente. Isto indica o

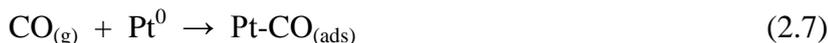
enfraquecimento da ligação C-H com a incorporação do Na. Além disso, a razão das intensidades das bandas referentes à carbonil em ponte em relação a carbonil linear na Pt aumentaram de 1:5 para 4:5, favorecendo a adsorção do CO em ponte nos catalisadores de Pt-Na-zirconia.

Desta maneira, existem evidências de espécies do tipo formiato presentes como intermediários da reação WGS sobre catalisadores de Cu-ZnO e metais nobres sobre óxidos parcialmente redutíveis [54]. Além disso, a decomposição das espécies de formiatos da superfície sob condições WGS leva a produtos CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, embora não seja completamente estabelecido que todo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> produzido sejam derivados somente dos formiatos e ou de outros intermediários, como carbonatos e/ou carboxilatos ou por um outro mecanismo completamente diferente, como o mecanismo redox por exemplo, o qual não envolve intermediários de superfície de longa duração.

Burch e colaboradores [51] publicaram um modelo que descreve a formação do formiato na reação WGS. Os autores descreveram o modelo como mecanismo universal em que o intermediário formiato pode ser formado pela inserção do CO em uma ligação OH, sendo que ambos OH e CO estão adsorvidos no suporte, como também pela adição de um H a um CO, em que ambos estão adsorvidos na partícula metálica [51]. Entretanto, não há evidência experimental para esta afirmativa.

### 2.12.2 Mecanismo redox

O mecanismo redox tem sido considerado para a reação de WGS sobre catalisadores do grupo da Pt suportados em ceria [69]. De acordo com este mecanismo, o CO adsorve nos sítios do metal de transição e reage com o oxigênio da ceria, o qual é reoxidado pela H<sub>2</sub>O, conforme demonstrado nas equações 2.7 a 2.9 [105]. Em outras palavras, ele envolve a reação de CO e H<sub>2</sub>O com a superfície: CO reage com o óxido de cério para produzir CO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O com as vacâncias da ceria, produzindo grupos OH e, eventualmente H. Um importante papel do metal é ativar o CO e criar vacâncias de oxigênio na interface metal/ceria. Em contraste com a teoria dos formiatos, não há observações cineticamente relevantes e intermediários de superfície.



Evidências deste mecanismo vieram de estudos cinéticos [43]. Estudos de TPD demonstraram que o oxigênio da ceria pode reagir com o CO adsorvido sobre metais. Enquanto o mecanismo redox é bem aceito para catalisadores de óxido de ferro-cromia em temperaturas mais elevadas, a sua aplicabilidade no caso de catalisadores de Cu-ZnO e catalisadores de Pt/ceria para WGS a baixa temperatura é incerta e depende da confirmação da habilidade da H<sub>2</sub>O reoxidar o suporte parcialmente reduzido em temperaturas abaixo de 250 °C, especialmente na presença de quantidades significativas de H<sub>2</sub>, como é o caso das células a combustível. Outra característica dos catalisadores a base de ceria é que em temperaturas mais elevadas de calcinação diminui não somente a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, mas também a sua atividade como suporte para o mecanismo redox.

A ordem de reação para um catalisador de Pd-ceria foi próxima de zero em relação ao CO e ordem meio em relação a H<sub>2</sub>O [106]. Acredita-se que a etapa limitante é a dissociação da H<sub>2</sub>O no suporte ceria. Dados de DRIFTS *in situ* sobre Pd-ceria indicaram a presença de espécies de céria no estado reduzido sob condições de WGS e um recobrimento por espécies do tipo carbonato foi identificado e causaria a desativação do catalisador.

Um catalisador de Pt suportada em ceria modificada com titânia foi estudado por Gonzalez e colaboradores [57]. Os autores destacaram uma melhora na estabilidade térmica da ceria pela adição da titânia e uma maior atividade para WGS do que os suportes individuais de ceria e titania. Dados de XPS e TPR revelaram um contato íntimo entre a ceria e Pt no catalisador de Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, o que facilitaria a redutibilidade do suporte em temperaturas mais baixas. Kalamaras e colaboradores [107] utilizaram medidas de análise cinética isotópica transiente (do inglês: SSITKA) para estudar um catalisador de Pt/TiO<sub>2</sub> na reação de WGS e sugeriram fortemente a ocorrência do mecanismo redox, onde o CO adsorve na Pt, difunde através da interface metal-suporte e reage com um oxigênio lábil da titânia para formar o CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, com base nestes experimentos os autores identificaram a presença de

carbonatos e formiatos na superfície da  $\text{TiO}_2$ , porém afirmaram que são espécies inativas e são apenas espectadoras no mecanismo da reação.

Nanopartículas de Au suportadas em suportes óxidos redutíveis e não redutíveis com dispersões de Au comparáveis foram estudados por Sandoval e colaboradores [108]. Conforme esperado, a atividade do Au em suportes redutíveis foi muito mais pronunciada em relação à atividade do Au em suportes não redutíveis. Para amostras calcinadas em  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a atividade variou da seguinte forma:  $\text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ .

Um trabalho interessante e recente envolveu o estudo da aplicação de nanopartículas de Au e Cu suportadas em ZnO ou  $\text{CeO}_2$  para a reação de LTS [109]. Os autores concluíram que quando as nanopartículas foram suportadas em ceria os resultados foram mais promissores. Medidas com os catalisadores Cu e Au *bulk* foram realizadas e o mecanismo proposto para WGS sobre os metais puros foi o mecanismo redox. O mecanismo pode, entretanto, ser modificado pela presença do suporte óxido especialmente aqueles que são parcialmente redutíveis como a ceria, já que o íntimo contato com as nanopartículas pode render interações metal-suporte. Neste trabalho, Rodriguez e colaboradores [109] investigaram o comportamento de nanopartículas de Cu e Au de 2-4 nm depositadas sobre ZnO e  $\text{CeO}_2$ . Nas condições de reação WGS investigadas ( $300\text{-}375\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 20\text{ Torr}$  e  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{ Torr}$ ) os suportes não apresentaram atividade catalítica pronunciada. A atividade catalítica para WGS sobre Au (111) e Au policristalino foi desprezível. Em contraste, a atividade para a conversão do CO foi muito similar entre Cu- $\text{CeO}_2$  e Au- $\text{CeO}_2$ . No caso do metal puro, Cu (110), análise da superfície após WGS sugeriu uma superfície livre de espécies do tipo formiato e carbonato, sugerindo que sobre superfícies metálicas puras a reação WGS se processa via mecanismo redox. Ao contrário, em superfícies metálicas suportadas em ceria foram identificadas espécies do tipo formiatos e carbonatos ao final da reação.

Utilizando cálculos de teoria funcional de densidade (do inglês: DFT) Liu e colaboradores [110] investigaram a reação WGS sobre “clusters”  $\text{Cu}_{29}$  e  $\text{Au}_{29}$  e sobre superfícies de Cu(100) e Au(100) *bulk*. A adsorção de CO ou  $\text{H}_2\text{O}$  sobre partículas de Cu é exotérmica. A primeira e mais importante barreira de energia é a dissociação da  $\text{H}_2\text{O}$  em espécies OH e H adsorvidas. A presença de sítios do tipo quinas e bordas na nanopartícula  $\text{Cu}_{29}$  favorece a dissociação da  $\text{H}_2\text{O}$ . Já a nanopartícula de  $\text{Au}_{29}$  não pode catalisar a reação WGS já que nenhuma superfície foi capaz de adsorver e dissociar as

moléculas de H<sub>2</sub>O. Entretanto, estes resultados não explicam a reatividade de catalisadores de Au-ceria e destacam o papel da ceria na atividade do sistema. Por outro lado, superfícies de CeO<sub>2</sub> (111) também não dissociam moléculas de H<sub>2</sub>O em temperaturas baixas ou mesmo mais elevadas. Quando vacâncias de oxigênio estão presentes, entretanto, moléculas de H<sub>2</sub>O são dissociadas em superfícies de ceria parcialmente reduzida. Nanopartículas de Cu e Au facilitam a redução da ceria superficial com a mistura CO/H<sub>2</sub>O e então, facilitariam a etapa mais difícil da reação WGS, que é a dissociação da H<sub>2</sub>O [110].

Wang e colaboradores [109] destacaram a importância do estudo estrutural de catalisadores de Au e Cu durante a reação de WGS. Os autores realizaram medidas de DRX e XANES *in situ* e identificaram espécies de Au e Cu reduzidas durante a reação e concluíram que vacâncias de ceria estão envolvidas na geração de sítios cataliticamente ativos para a reação. O parâmetro de rede da ceria aumentou após exposição do CO e diminuiu em H<sub>2</sub>O, indicando que o CO reduziu a ceria enquanto a água reoxidou-a. Além disso, os autores constataram que a dissociação da água ocorre nas vacâncias de oxigênio na interface Cu-O ou Au-O.

No caso de condições de células a combustíveis para catalisadores de Pt-ceria, esta reoxidação de Ce<sup>3+</sup> para Ce<sup>4+</sup> tem ocorrido na presença de quantidade considerável de H<sub>2</sub>. Desta forma, técnicas de caracterização como XANES *in situ*, por exemplo, pode ser utilizada para investigar os estados de oxidação dos componentes da amostra em atmosfera reacional.

### 2.12.3 Mecanismo mediado por carboxilato

O mecanismo mediado por carboxilatos foi citado na literatura com menor frequência em relação aos mecanismos redox e associativo (formiatos). No entanto, espécies carboxílicas na superfície têm sido observadas em estudos recentes de catalisadores LTS via técnicas de caracterização espectroscópicas [111]. Gokhale e colaboradores [111] utilizaram cálculos de DFT para investigar o mecanismo de reação sobre Cu(111), a faceta dominante de catalisadores industriais de Cu-ZnO para WGS.

Eles propuseram um mecanismo de reação alternativo, envolvendo a oxidação do CO adsorvido pelo OH adsorvido para formar o carboxil (COOH).

A diferença crucial é que, enquanto no mecanismo redox o CO adsorvido é reoxidado a CO<sub>2</sub> por átomos de O adsorvido, o CO<sub>2</sub> é formado pela decomposição de um grupamento carboxil adsorvido. O CO<sub>2</sub> pode também ser gerado pela reação entre um carboxil com um segundo OH adsorvido, de acordo com o demonstrado nos estudos realizados pelo grupo de Gokhale [111]. Eles sugeriram que o provável intermediário na reação WGS é o carboxilato e não o formiato. Isto porque o OH se liga à superfície pelo átomo de O e o CO pelo átomo de C, enquanto que o formiato é ligado à superfície via dois átomos de O. Os cálculos sugerem que o caminho de menor energia para formar os formiatos, HCOO, é pela reação do CO<sub>2</sub> com o H atômico. Baseado em ajustes entre os cálculos e os dados obtidos, os autores sugeriram que o sítio de Cu(111) pode ser um sítio dominante para a reação WGS no catalisador industrial. Na ausência de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na alimentação a etapa de dissociação da H<sub>2</sub>O no sítio catalítico exerce considerável influência na taxa total de reação. Sendo assim, o mecanismo mediado por carboxilato envolve as seguintes etapas [111]:

- (a) A abstração de H da H<sub>2</sub>O parece ser a etapa limitante da reação;
- (b) A espécie carboxil (COOH) é muito reativa, mas é um intermediário instável;
- (c) Os formiatos formados provavelmente de CO<sub>2</sub> e H são espécies espectadoras as quais tendem a bloquear os sítios ativos e, podem alcançar recobrimento substancial bloqueando os sítios, em particular quando se utiliza altas pressões.

Recentemente, estudos de reação WGS em superfícies de Pt(111) e *bulk* metálico de Pt tem sido abordados [112]. Nestes estudos, a contribuição do mecanismo redox para a reação WGS sobre a Pt, envolvendo a oxidação do CO por um oxigênio atômico, é desprezível nas condições de estudo utilizadas (250-300 °C, 2 bar, alimentação = CO+H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>). Confirmando os dados de Gokhale e colaboradores [111], Grabow e colaboradores encontraram que a etapa de menor energia envolve a formação de um intermediário carboxil (COOH), o qual é subsequente decomposto pela reação com OH (COOH + OH → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), similar ao que foi exposto para superfícies de Cu(111). As espécies OH são então regeneradas pela

dissociação da H<sub>2</sub>O formada. Quando a concentração de grupamentos OH é limitada, a rota da decomposição direta domina ( $\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ ). H<sub>2</sub>O adicional na mistura reacional aumenta o recobrimento de OH na superfície e faz com que a etapa de decomposição de menor energia seja mais cineticamente acessível ( $\text{COOH} + \text{OH}$ ), aumentando a taxa de reação para WGS.

O mecanismo dominante vai depender do tipo de suporte, de metal, das condições de reação, da temperatura e, sobretudo da razão H<sub>2</sub>O/CO utilizada. Em temperaturas elevadas, em que a adsorção e/ou decomposição de intermediários, como formiatos e carbonatos é muito rápida, então os processos redox são mais determinantes na taxa de reação [54]. Isto é particularmente válido na presença de alta concentração de H<sub>2</sub>O, quando a superfície é coberta por grupamentos hidroxila. Em baixas temperaturas e, especialmente na presença de substancial quantidade de CO<sub>2</sub>, a etapa de decomposição final do carbonato no mecanismo será a etapa lenta e, portanto determinante na taxa de reação. Já em temperaturas intermediárias, especialmente na presença de grande quantidade de H<sub>2</sub>O e baixa concentração de CO<sub>2</sub>, a decomposição de formiato se torna a taxa limitante da reação [54]. Entretanto, mais de um mecanismo pode ocorrer simultaneamente e buscar evidências utilizando-se de técnicas de caracterização para identificar as espécies envolvidas em cada mecanismo ainda representa um desafio do ponto de vista de catálise.

### **2.13 Motivação para combinar síntese, caracterização e estudos de reação aplicando nanocatalisadores metálicos suportados**

Trabalhos realizados recentemente por nosso grupo utilizando nanopartículas de Pt suportadas como catalisadores modelo resultaram em catalisadores promissores para a reforma a vapor do metano [6, 113]. Investigações a respeito do efeito do suporte na reação de reforma do metano e um estudo da estrutura do catalisador por meio de caracterizações *in situ* foram feitas por ambos os autores, mantendo-se a dispersão da fase metálica pela utilização de nanopartículas como fase ativa.

Existem muitos trabalhos na literatura que abordam a aplicação de catalisadores de Pt na reação de deslocamento gás-água. No entanto, poucos trabalhos são dedicados

ao estudo estrutural dos catalisadores em condições reacionais. A Pt foi escolhida como metal ativo para este estudo, em função de sua atividade pronunciada para a reação WGS, tendo em vista os trabalhos apresentados nesta sessão. Optou-se por utilizar os óxidos mistos de ceria-alumina devido às propriedades redox da ceria e OSC favoráveis à reação WGS. A escolha da Pt e do Ce possibilitou ainda o estudo de XANES *in situ* no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, devido a energia da borda de absorção da Pt e do Ce (detalhamento no Capítulo 3). Além disso, a composição de 2%Pt (m/m) foi escolhida com o intuito de melhorar a razão sinal/ruído nestas medidas. A combinação do método de síntese do catalisador adequado aliado ao seu estudo em condições reacionais podem permitir o entendimento do mecanismo de reação.

## 2.14 Objetivo

O objetivo do trabalho foi preparar nanopartículas de Pt suportadas em óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , investigar as propriedades do catalisador durante a reação de deslocamento gás-água utilizando técnicas de caracterização *in situ*, a fim de compreender o comportamento do catalisador em condições de reação.

### Capítulo 3

#### Materiais e Métodos

No presente capítulo encontram-se descritos os reagentes e os procedimentos experimentais empregados na síntese de nanopartículas coloidais de Pt e nanocatalisadores de Pt suportados em alumina e alumina promovida com óxidos de Ce. Além disso, este capítulo contém as caracterizações das amostras, bem como os testes catalíticos realizados. A preparação das amostras, análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão e as medidas de Espectroscopia de alta resolução na borda de absorção (XANES), Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os ensaios catalíticos foram realizados em uma unidade catalítica do Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos (LabCat-UFSCar).

#### 3.1 Reagentes e gases utilizados

Reagente	Fórmula química	Fabricante
Tri-sec-butóxido de alumínio	Al(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (99%)	Merck
Etanol absoluto	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (99,5%)	J.T. Baker
Nitrato de cério (III) hexaidratado	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O (99%)	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub> (67%)	Merck
Polivinilpirrolidona (PVP) MW 40000	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	Aldrich
Ácido hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Umicore
Hidróxido de Sódio	NaOH	Aldrich
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	J.T.Baker
Ácido clorídrico	HCl	J.T.Baker
Mistura de CO:He (10:1)	CO:He (10:1)	Linde
Hélio (99,997%)	He	Linde
Hidrogênio (99,997%)	H <sub>2</sub>	Linde
Cicloexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Merck
Ar sintético medicinal	---	Linde

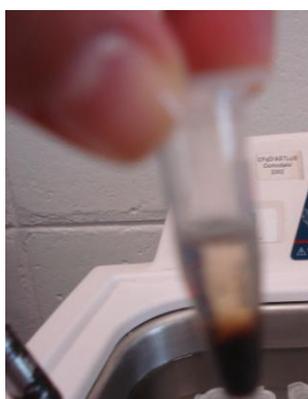
## 3.2 Preparação dos catalisadores

### 3.2.1 Síntese de Nanopartículas de Platina

Nanopartículas de Platina (NPs-Pt) foram preparadas de acordo com metodologia descrita na literatura [1], na qual o ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foi reduzido por uma solução de etilenoglicol em meio básico (Figura 3.1 (A)). Polivinilpirrolidona foi adicionado à solução coloidal de nanopartículas após a síntese. Inicialmente, 250 mg of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados a 12,5 mL de uma solução 0,5M de hidróxido de sódio em etilenoglicol. A mistura foi aquecida até o refluxo e rapidamente resfriada em banho de gelo após o término da reação. O processo de redução do íon hexacloroplatinato foi acompanhado por medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível.



(A)



(B)



(C)

**Figura 3.1:** Fotos referentes a: (A) síntese de nanopartículas coloidais de Pt, (B) precipitado e (C) etapa de redispersão do precipitado em solução de PVP+etanol.

Após a síntese, as nanopartículas foram precipitadas utilizando uma solução aquosa de ácido clorídrico (2M) e em seguida centrifugada a 14000 rpm por 10 min. O precipitado encontra-se representado na Figura 3.1 (B). O sobrenadante foi removido e o precipitado foi então redisperso em uma solução de PVP em etanol em duas razões PVP/Pt = 0,2 e 10 (mol/mol) e submetidas a agitação em ultrassom até a completa redispersão do precipitado, conforme demonstrado na Figura 3.1 (C). As soluções coloidais preparadas utilizando-se estas duas razões PVP/Pt foram denominadas: NPs-Pt(0,2) e NPs-Pt(10), respectivamente.

### 3.2.2 Síntese de catalisadores NPs-Pt/alumina

Os suportes a base de alumina foram preparados pelo método sol-gel, de acordo com procedimento utilizado por Vazquez e colaboradores [114]. Inicialmente, 103,5 mmol de trisecbutóxido de alumínio foram adicionados a um balão de fundo redondo contendo 3,25 mol de etanol absoluto e 1,47 mol de água. A mistura foi mantida sob refluxo por 1 h a 80 °C. Após 1 h, 25 mL de uma solução de ácido nítrico 0,109 M foram adicionados ao frasco reacional. O sistema foi mantido sob agitação por 14 h. Após este período, uma solução de nanopartículas de platina foi adicionada ao gel de alumina de modo a compor um catalisador com 2% Pt (m/m). Em seguida, o excesso de solvente foi evaporado sob aquecimento a 70 °C até a formação de um gel consistente. O gel resultante de coloração preta foi transferido para um recipiente refratário de vidro e o solvente foi removido por evaporação à temperatura ambiente por 48 h. Após secagem, os xerogéis precursores dos catalisadores foram desaglomerados e peneirados (100 mesh).

As amostras de catalisadores contendo óxidos de cério com 12 e 20% de CeO<sub>2</sub> (m/m) na alumina foram preparadas adicionando-se as proporções apropriadas do sal de cério no precursor de alumina, durante a síntese da mesma.

Os xerogéis secos precursores dos catalisadores foram tratados termicamente em atmosfera apropriada (He ou ar sintético) a 400 °C ou 500 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 4 °C/min.

Os catalisadores são identificados pelas seguintes denominações:

NP- nanopartículas de Pt

O número que antecede a sigla do catalisador se refere ao teor de Pt no catalisador.

A- alumina

CA- ceria-alumina

O número que antecede a sigla do suporte se refere ao teor de  $\text{CeO}_2$  na alumina.

Ex: 2NP12CA: catalisador preparado com nanopartículas de Pt (2% em massa) suportado em 12% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Uma amostra de catalisador de  $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com teor de 12% (m/m) de  $\text{CeO}_2$  foi preparada impregnando-se uma solução alcoólica de sal de cério sobre uma amostra 2NPA previamente calcinada a 500 °C. Após a impregnação, a amostra foi seca em estufa a 100 °C por 12 h e calcinada a 500 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 4 °C/min. Esta amostra foi denominada de maneira similar ao exposto acima, porém recebeu o nome de 12C2NPA.

Uma amostra de ceria bulk foi preparada conforme metodologia descrita por Fu e colaboradores [45]. Brevemente, este método se baseia na precipitação do nitrato de ceria com uréia. Após a precipitação e lavagem do precipitado com água quente para completa remoção de resíduos de uréia, o suporte foi seco em estufa por 12 h a 110 °C. Em seguida, o suporte foi calcinado nas mesmas condições descritas para os precursores sol-gel. Após esta etapa, o suporte foi impregnado com uma solução alcoólica de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para compor um catalisador com teor de 1% em massa de Pt. A impregnação úmida foi realizada em um roto-evaporador por um período de 6 h. Em seguida o solvente foi evaporado e o precursor resultante foi submetido a uma nova etapa de secagem por 12 h. A seguir, procedeu-se a etapa de calcinação do sólido nas mesmas condições do suporte. Este catalisador foi utilizado como comparativo nos testes catalíticos que serão descritos na seção 3.4.

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Espectroscopia na região do UV-visível

Durante as sínteses das nanopartículas de Pt, espectros na região do UV-vis foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca AGILENT 8453 na faixa de absorvância de 200 a 800 nm.

#### 3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica é uma técnica muito utilizada na estimativa do tamanho de partículas bem como a sua cristalinidade e distribuição de tamanhos.

As soluções coloidais de nanopartículas de Pt foram preparadas para a obtenção das imagens de HRTEM através da adição de duas gotas de solução sobre um filme de carbono amorfo suspenso em uma grade de cobre.

Os catalisadores foram desaglomerados em almofariz e pistilo e, em seguida, peneirados em uma malha de 5  $\mu\text{m}$ . Uma suspensão em isopropanol foi preparada com o pó resultante e sonicada por 2 min. A seguir, três gotas da suspensão foram adicionadas à grade de cobre recoberta com carbono amorfo.

As imagens de HRTEM foram adquiridas de um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JEM 3010 de 300 kV, com uma resolução de 1,7 Å. As medidas foram realizadas no LME do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), em Campinas.

Para a estimativa de alguns parâmetros, como número total de átomos em uma partícula e dispersão (número de átomos na superfície em relação ao número total de átomos), alguns cálculos foram realizados tendo como base o diâmetro médio de partículas obtido das imagens de TEM. Para uma partícula esférica com diâmetro D, seu volume ( $V_p$ ) é:

$$V_p = \frac{1}{6} \pi D^3 \quad (3.1)$$

A mesma analogia pode ser feita para um átomo, considerando  $d$  como sendo o diâmetro do átomo, seu volume atômico ( $V_a$ ) é:

$$V_a = \frac{1}{6} \pi d^3 \quad (3.2)$$

Desta maneira, o número total de átomos ( $n$ ) da nanopartícula será igual à razão entre os volumes da nanopartícula e átomo em questão:

$$n = \frac{D^3}{d^3} \quad (3.3)$$

A área superficial de uma nanopartícula esférica é:

$$A_p = \pi D^2 \quad (3.4)$$

Um átomo na superfície contribui com  $\frac{1}{4} \pi d^2$  da área superficial da nanopartícula que corresponde à sua área projetada na superfície. Assim, o número de átomos na superfície ( $N$ ) é igual à razão:

$$N = \frac{4D^2}{d^2} \quad (3.5)$$

A dispersão ( $D_i$ ) teórica, ou seja, a razão dos átomos presentes na superfície em relação ao número de átomos totais será:

$$D_i = \frac{N}{n} 100 \quad (3.6)$$

Desta maneira, foi possível calcular a dispersão teórica das nanopartículas, tendo como base o diâmetro médio das partículas de Pt obtidos pelas imagens de TEM e o raio atômico da Pt (1,38 Å).

### 3.3.3 Análise térmica

Os precursores dos catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTG) utilizando-se um equipamento TA Micromeritics 2050 TGA. As amostras foram aquecidas partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético em uma vazão de 100 mL/min.

### 3.3.4 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X possibilita a identificação das fases cristalinas presentes em um determinado material. Desta maneira, por intermédio da posição dos picos de difração apresentados pela amostra e através da comparação com os padrões de difração o material pode então ser caracterizado.

As amostras foram analisadas em um equipamento Rigaku Multiflex DMAX 2500 PC (30 kV-10 mA) com filtro de Ni, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os diagramas foram coletados entre  $2\theta = 5$  e  $90^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e um tempo de integração de 2s por passo. Os tamanhos de cristalito ( $D_{DRX}$ ) foram determinados através da equação de Scherrer (Equação 3.7).

$$D_{DRX} = \frac{K\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos\theta} \quad (3.7)$$

Onde:

- $D_{DRX}$  é o diâmetro médio das partículas (nm);
- $K$  é o fator de forma do cristal, assumindo-se uma partícula esférica este valor é igual a 0,9;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada, no caso deste trabalho utilizou-se Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ );

- $B_M$  e  $B_S$  se referem às larguras à meia altura em radianos dos picos de difração da amostra e do padrão interno (quartzo –  $\text{SiO}_2$ ), respectivamente;
- $\theta$  é o ângulo de Bragg, a posição do pico de difração.

### 3.3.5 Difração de raios X *in situ*

Medidas de difração de raios X *in situ* foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) utilizando-se um sistema de detecção do tipo Pilatus e um forno adaptado para os experimentos. Os difratogramas foram coletados durante os tratamentos térmicos em ar sintético da temperatura ambiente até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 4 °C/min, mantendo-se nesta temperatura por 4 h. Após este tratamento, procedeu-se a redução do catalisador em atmosfera de  $\text{H}_2$  onde foram coletados difratogramas da temperatura ambiente até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se nesta temperatura por 1 h. No experimento utilizou-se energia de 8 keV e a faixa do difratograma medida foi de 7,5 a 90 °.

### 3.3.6 Propriedades texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras foram realizadas em um aparelho Quanta Chrome Nova 1200. As amostras foram previamente tratadas a 200 °C, sob vácuo durante 2 h e, posteriormente, levadas à temperatura criogênica. Para a determinação dos valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro de poro ( $D_{\text{poro}}$ ) utilizou-se o método BET [115]. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de -195,8 °C a 1 atm de pressão  $\text{N}_2$ .

### 3.3.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, contendo 9 canais de detecção) e fonte de  $AlK\alpha$  (1486,6 eV),  $E_{pass} = 40$  eV, intervalo de energia = 0,2 eV e tempo de aquisição de 2 s por ponto. As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. As soluções coloidais de nanopartículas de Pt foram preparadas gotejando-se a solução sobre o porta-amostras de aço-inox seguida de evaporação do solvente em temperatura ambiente até a formação de um filme. As amostras sólidas de catalisadores foram prensadas na forma de pastilhas (100 mg) e transferidas para uma pré-câmara em atmosfera inerte ( $N_2$ ) e permaneceram nesta câmara sob vácuo por 12 h. As medidas foram realizadas a uma pressão residual no interior da câmara principal inferior a  $5 \times 10^{-8}$  Torr. Após as medidas de XPS das amostras sólidas frescas, foram realizados tratamentos térmicos *in situ* destas amostras em um forno acoplado ao sistema. Tratamentos térmicos em atmosferas de He, ar sintético e 5%  $H_2/He$  foram realizados e, em seguida, procedeu-se novamente as medidas de XPS das amostras tratadas. Na saída do forno foi acoplado um espectrômetro de massas OMNI QMS, o que permitiu a análise dos efluentes resultantes dos tratamentos térmico nas amostras. Os valores de energia de ligação (EL) para Pt 4d, O 1s, Al 2s e Ce 3d foram determinados por análise computacional dos espectros utilizando-se como referência o pico do C 1s (284,5 eV). Os ajustes foram obtidos por meio do software CASAXPS versão 2.3.13, utilizando-se uma função Gaussiana-Lorentziana com porcentagem de 50% de cada uma destas funções. As razões entre as áreas dos picos Pt 4d<sup>5/2</sup>: 4d<sup>3/2</sup> foram mantidas fixas em 3:2. As razões atômicas dos elementos Pt, Ce, Al e O na superfície foram calculadas por meio da equação 3.8, onde foram consideradas as intensidades de cada pico e as correções feitas pelos fatores de sensibilidade de cada elemento [116].

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_{j=1} n_j} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad (3.8)$$

Onde:

- $C_x$  é a fração atômica de cada elemento;

- I é a intensidade do sinal de XPS, ou seja é o número de fotoelétrons por segundo medidos experimentalmente;
- S é o fator atômico de sensibilidade.

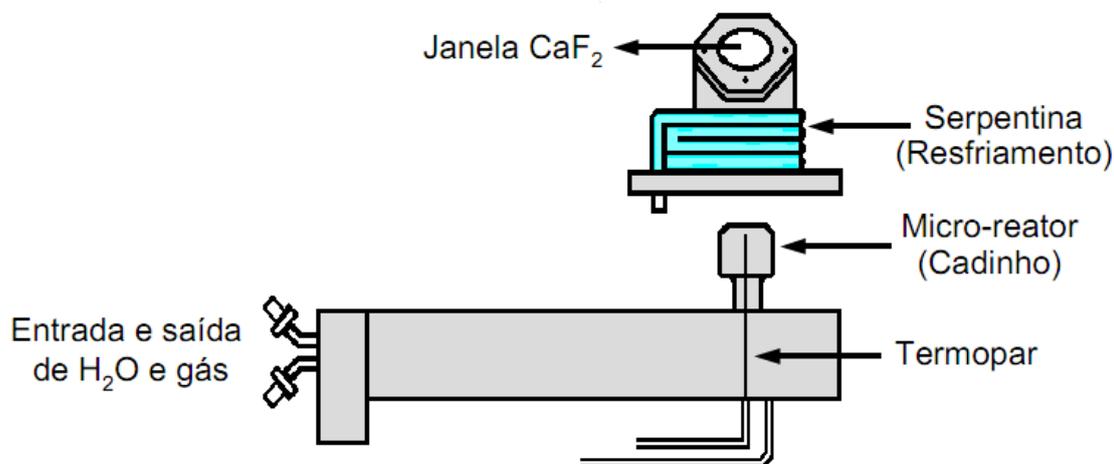
### 3.3.8 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Os espectros de DRIFT foram obtidos utilizando-se uma célula de alta temperatura da marca Spectra Tech e janelas de  $\text{CaF}_2$  (Figura 3.2) acoplada a um espectrofotômetro da marca Thermo Nicolet 4700 Nexus e detector do tipo Telureto de Mercúrio e Cádmiio (MCT).

Experimentos de calcinação das amostras frescas foram realizados para monitorar a remoção do polímero PVP da superfície das partículas de Pt. A célula DRIFT, contendo aproximadamente 50 mg de amostra, foi aquecida sob atmosfera de ar sintético, da temperatura ambiente até 500 °C a 5 °C/min e os espectros foram coletados em intervalos de 50 °C. Cada espectro, com 64 *scans* e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução, foi coletado após 5 minutos em cada temperatura.

#### 3.3.8.1 A célula DRIFT

As medidas de DRIFT foram realizadas utilizando-se uma célula de reflectância difusa Spectra Tech, esquematizada na Figura 3.2. A célula é constituída por um cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  microporosa acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O cadinho contém um termopar do tipo K (*Crommel Alummel*) para medir a temperatura diretamente na amostra. Esta célula possui um *domu* de aço inoxidável com janelas de  $\text{CaF}_2$  e ao redor do *domu* há uma serpentina para a circulação de água e refrigeração da janela. Na matriz de aço também estão presentes dois conectores para saída e entrada de gases e outros dois conectores para entrada e saída de água.



**Figura 3.2.** Esquema da célula DRIFT da Spectra Tech.

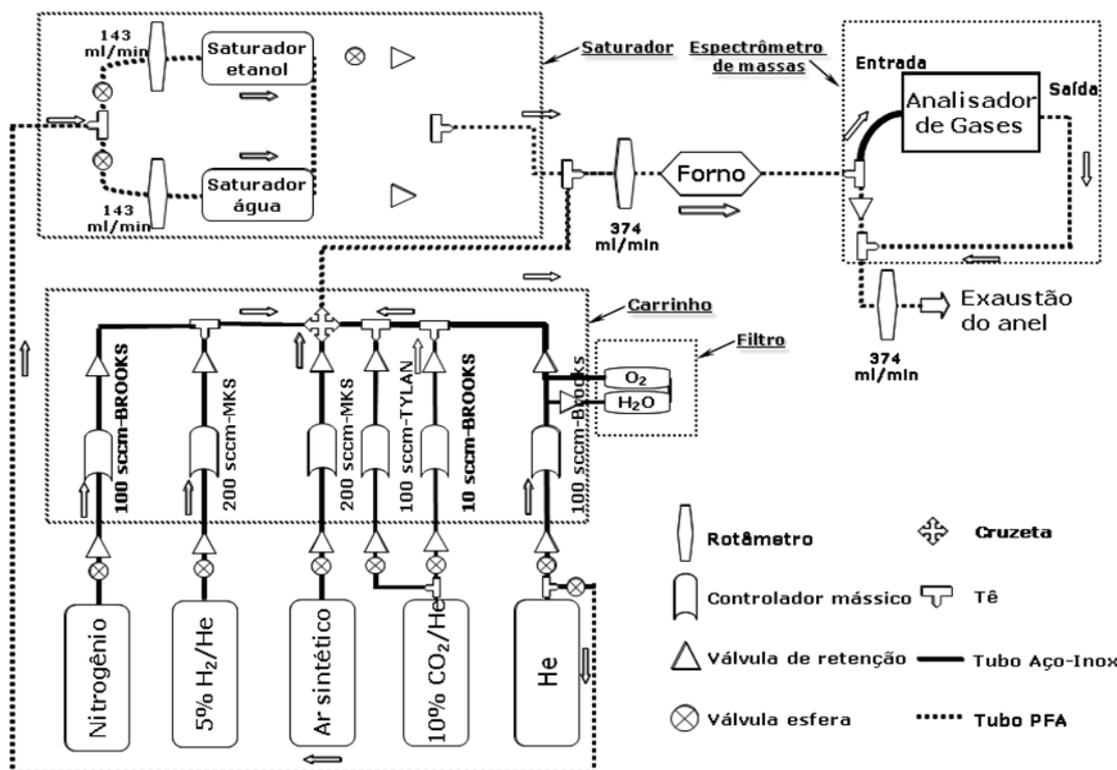
### 3.3.9 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

Os experimentos de adsorção de CO foram realizados no mesmo equipamento descrito no item 3.3.8 com as amostras suportadas após redução *in situ* utilizando 25%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 500 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram então resfriadas sob fluxo de  $\text{N}_2$  até a temperatura ambiente. Após a estabilização da temperatura da célula, foram coletados espectros de referência e procedeu-se a adsorção de CO sobre os catalisadores através de pulsos de CO com pressão parcial de CO ( $P_{\text{CO}}$ ) de aproximadamente 10 Torr sob fluxo de  $\text{N}_2$ . Após cada pulso aguardavam-se 5 minutos e realizava-se então a aquisição dos espectros (64 scans e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução). Os pulsos foram realizados até atingir a saturação completa da superfície do catalisador.

Os ensaios de dessorção (TPD-CO) foram realizados em seguida às medidas de adsorção. As amostras foram aquecidas sob fluxo de  $\text{N}_2$  até 50 °C e, após um período de 5 minutos para estabilização da temperatura, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e assim procedeu-se a aquisição dos espectros. Estes experimentos foram realizados até a temperatura de 400 °C, em intervalos de 50 °C.

### 3.3.10 Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) com espectrômetro de massas acoplado

Os experimentos de XANES foram realizados na linha de luz XAFS 2 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), em Campinas. Foram efetuadas medidas de absorção na borda  $L_{III}$  da platina (11564 eV) e da borda  $L_{III}$  do cério (5724 eV). Os espectros foram coletados no modo transmissão usando pastilhas de 150 mg presas em porta-amostras de material cerâmico de elevada resistência térmica, posicionado no interior de um tubo de quartzo do forno, alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz, conforme apresentado na Figura 3.3. A saída do reator foi acoplada a um espectrômetro de massas, modelo OMNISTAR QMS, visando a análise dos efluentes da reação. Os perfis de XANES nas medidas cinéticas foram obtidos pelo tratamento dos espectros no programa Origin® 7.5.



**Figura 3.3:** Esquema do sistema de medidas *in situ* durante os tratamentos térmicos sob fluxo de gases nas linhas de luz fornecidos pelo Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). (OBS: Saturador com etanol não foi utilizado neste experimento).

Em um primeiro momento, foram realizados experimentos de redução a temperatura programada dos catalisadores. As amostras foram submetidas a atmosfera de 5% H<sub>2</sub>/He, em uma vazão de 200 mL/min e aquecidas até 500 °C a 10 °C/min, permanecendo nestas condições por 1 h. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e, neste momento, a mistura reacional para Shift foi introduzida ao reator. Os catalisadores foram expostos a uma mistura de CO/H<sub>2</sub>O (10:1) e foram aquecidos da temperatura ambiente até 400 °C em intervalos de 100 °C, a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo em cada patamar por um período de 1 h.

### 3.3.11 Desidrogenação do cicloexano (DCE) – Dispersão metálica aparente

A reação de desidrogenação do cicloexano tem sido considerada uma alternativa às técnicas de quimissorção de H<sub>2</sub> ou CO nas medidas de dispersão metálica aparente de catalisadores metálicos suportados em materiais contendo CeO<sub>2</sub>, por ser uma reação insensível à estrutura [117]. A capacidade do óxido de cério de sofrer *spillover* de H<sub>2</sub> no suporte pode superestimar a quantidade de sítios metálicos expostos. Utilizando-se catalisadores metálicos de Pt ou Pd suportados, a reação tem sido bastante seletiva, onde foi observada apenas a formação de benzeno. Assim, esta reação tem se mostrado bastante útil para a estimativa indireta da dispersão metálica de catalisadores metálicos suportados [118, 119].

A reação de desidrogenação do cicloexano foi realizada em um reator de vidro e operada a pressão atmosférica. A massa de catalisador utilizada em cada teste foi aproximadamente 20 mg de amostra diluída em 100 mg de diluente (quartzo). Inicialmente, a amostra foi seca em atmosfera de He sob um fluxo de 30 mL/min na temperatura de 150 °C por um período de 30 min. Em seguida, a amostra foi submetida a redução em H<sub>2</sub> puro (30 mL/min) na temperatura de 500 °C por 60 min. Para ambos os tratamentos utilizou-se uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após o término da redução, a amostra foi resfriada até a temperatura de 270 °C, sob atmosfera de H<sub>2</sub>. Após a estabilização da temperatura, a mistura reacional foi introduzida por meio do arraste de vapor do cicloexano por uma corrente de H<sub>2</sub> de 200 mL/min, utilizando-se um saturador mantido em um banho térmico a 13 °C. A análise dos efluentes foi realizada

por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian 3800 equipado com uma coluna empacotada 10% Dinoniftalato em Cromossorb W (4,5 mx 1/8'') e um detector de ionização de chama (FID). As condições de operação do cromatógrafo foram:

- Temperatura da coluna: 80 °C;
- Temperatura do detector: 200 °C;
- Vazão do gás de arraste (He): 30 mL/min;
- Alimentação da chama: 30 mL/min de H<sub>2</sub> 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<sub>cat</sub>·s), com base nas quantidades de cicloexano de entrada e saída do reator na temperatura de 270 °C. Para a determinação da dispersão das amostras utilizadas na desidrogenação do cicloexano foi utilizada uma curva de calibração (linear) contendo valores de dispersão de amostras de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com diferentes dispersões determinadas previamente por quimissorção de H<sub>2</sub>, versus os respectivos valores de taxa de reação. Em seguida, estes catalisadores são submetidos à reação de desidrogenação do cicloexano para a obtenção da taxa de reação a 270 °C. Desta maneira, tem-se uma correlação entre os valores de taxa de desidrogenação e dispersão metálica. Esta 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

As etapas a seguir têm como objetivo a retirada da água do catalisador e a redução de óxidos de platina e cério contido nos mesmos.

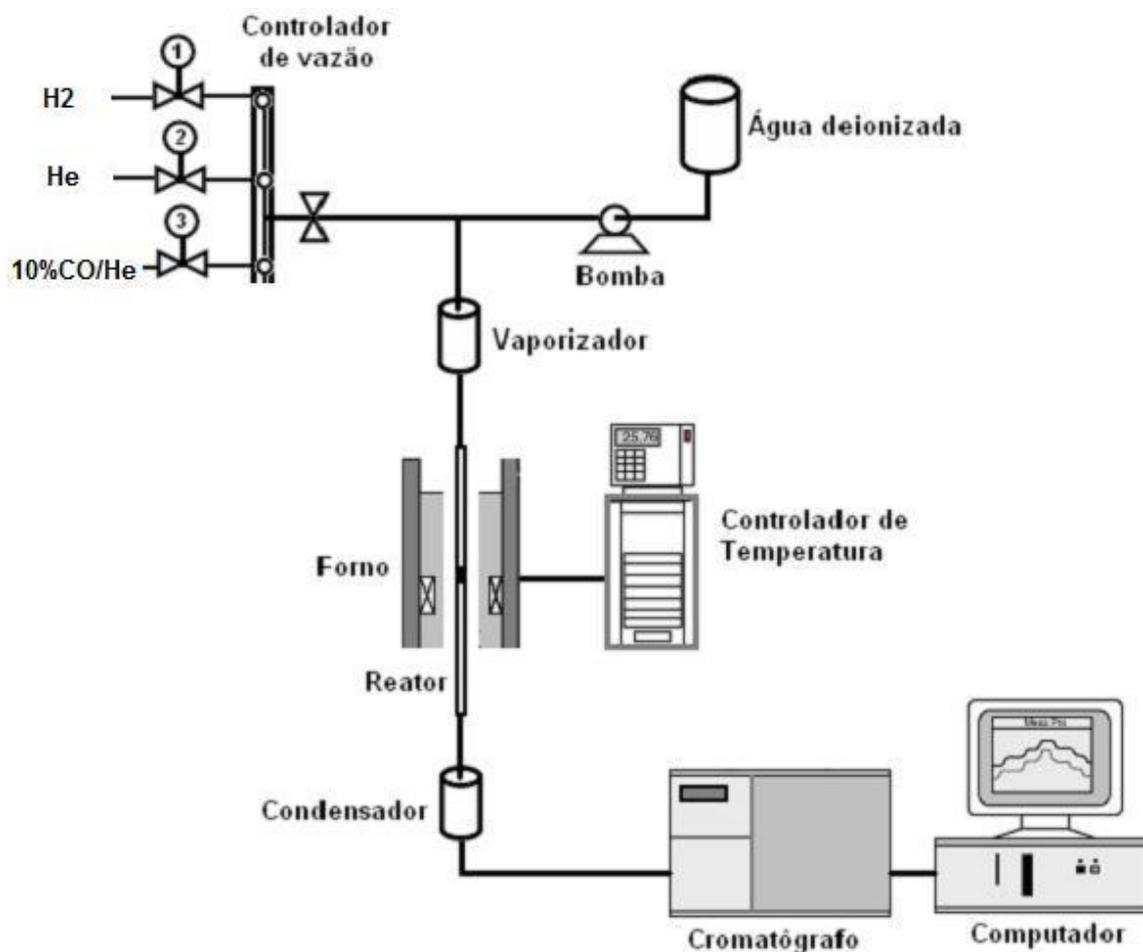
- *Secagem do catalisador*

Os catalisadores foram previamente submetidos a um aquecimento a 150 °C, sob fluxo de He, permanecendo por 30 minutos nesta temperatura.

- *Redução do catalisador*

Após o pré-tratamento com He, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e aquecidas até 500 °C a 10 °C/min, sob fluxo de H<sub>2</sub> puro, permanecendo nestas condições por 1 h. Finalmente, os catalisadores foram levados até a temperatura de reação sob fluxo de He.

Os ensaios de atividade foram realizados na unidade reacional esquematizada na Figura 3.4. A alimentação de gases (He, H<sub>2</sub> e CO) foi feita mediante o uso de controladores de fluxo mássicos modelo MKS. Utilizou-se um reator de quartzo de leito fixo ao qual foi acoplado um termopar do tipo K e envolto por um forno de resistências fabricado pela Maitec. A eliminação da água foi feita por meio de um condensador localizado logo abaixo do reator.



**Figura 3.4:** Esquema da linha de reação utilizada nos testes catalíticos.

### 3.4.1 Reação de deslocamento gás-água (Shift)

Os testes catalíticos foram realizados após a etapa de redução do catalisador, utilizando-se 100 mg de amostra e velocidade espacial de CO de 4000 mL.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Os testes catalíticos foram realizados alimentando-se o reator com vapor de água e CO numa razão molar H<sub>2</sub>O/CO= 10, tendo N<sub>2</sub> como balanço. A atividade catalítica das amostras foi testada numa faixa de 200 a 450 °C, variando-se a temperatura de 50 em 50 °C.

Os produtos de reação foram analisados on-line em um cromatógrafo Varian 3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica, duas válvulas de amostragem e colunas Porapaq Q e peneira molecular 13X.

As quantidades molares de CO convertidas foram calculadas pela equação 3.9.

$$X_{CO}(\% \text{ molar}) = \frac{(n_i CO - n_f CO)}{n_i CO} \times 100 \quad (3.9)$$

Onde:

X<sub>CO</sub> = conversão do CO

n<sub>i</sub>CO = número de moles iniciais de CO

n<sub>f</sub>CO = número de moles finais de CO

#### 3.4.1.1 Reação de deslocamento gás-água (Shift) utilizando-se célula DRIFT

As medidas de DRIFTS *in situ* e condições de reação WGS foram realizadas após a etapa de redução dos catalisadores, conforme descrito no item 3.3.9. Utilizou-se, neste caso, uma janela de ZnSe e massa de catalisador de ~50 mg. O cadinho foi aquecido a 100 °C em atmosfera de He e a mistura reacional foi alimentada à célula DRIFT. Utilizou-se uma razão H<sub>2</sub>O/CO=3 e velocidade espacial de CO de 4000 mL.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. O vapor de água foi alimentado à célula DRIFT utilizando-se um determinado fluxo de He passando em um saturador contendo água deionizada. Espectros com 256

*scans* foram coletados a cada 100 °C após estabilização da mistura reacional, numa faixa de 100 a 400 °C, a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo em cada patamar por um período de 1 h. *Backgrounds* foram coletados contendo o mesmo número de *scans* antes de submeter a amostra à mistura reacional.

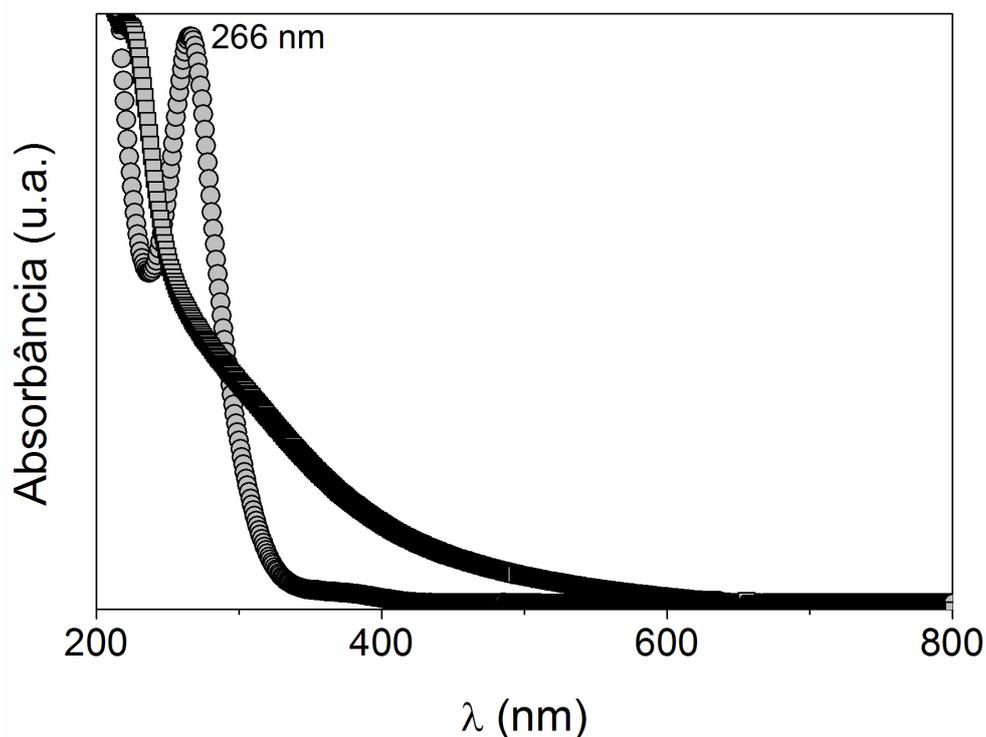
A razão H<sub>2</sub>O/CO utilizada nos testes catalíticos foi de 10 e nestes ensaios com a célula DRIFTS utilizou-se razão de 3 a fim de possibilitar a medida dos intermediários de superfície durante a reação. A utilização de um excesso de água na alimentação promove o aumento da velocidade de conversão do CO e, desta maneira, os intermediários da superfície podem não ser observados.

## Capítulo 4

Este capítulo apresenta os resultados mais relevantes obtidos durante a síntese de nanocatalisadores de Pt suportados em alumina. Primeiramente, nanopartículas de Pt foram preparadas em solução utilizando uma metodologia de síntese derivada daquela descrita por Song e colaboradores [1]. Para posterior aplicação em catálise heterogênea, a solução coloidal de nanopartículas foi incorporada no suporte alumina, durante a síntese sol-gel. Uma série de caracterizações foi utilizada para investigar a estabilidade das partículas no suporte quando submetido a tratamentos térmicos.

#### 4.1 Ultravioleta visível (UV-vis)

A síntese das nanopartículas de Pt foi monitorada por medidas de UV-vis. A solução antes do refluxo apresentou coloração amarelo-palha e o espectro mostrou uma banda em 266 nm, de acordo com a Figura 4.1.

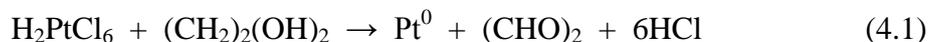


**Figura 4.1:** Espectros UV-vis antes (círculos) e após (quadrados) a formação das NPs-Pt.

Duff e colaboradores [120] e Herricks e colaboradores [3] associaram a banda em 263,5 nm a presença de íons  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  resultantes da dissociação do precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  em solução. Por outro lado, Teranishi e colaboradores [23] mostraram que uma solução do precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  em metanol apresentou uma banda em 258,4 nm. A adição de PVP a esta solução descrita por estes autores durante a síntese de nanopartículas de Pt demonstrou o aparecimento de uma banda em 263,5 nm, indicando a existência de uma transferência de carga do ligante-metal. No entanto, no método de síntese descrito neste trabalho a adição de PVP ocorreu após a síntese das partículas,

durante a etapa de redispersão das mesmas. Isto porque sob determinadas condições de reação (120 °C por alguns minutos), o estabilizante PVP pode sofrer decomposição formando pequenas cadeias de polímero com características diferentes das apresentadas pelo polímero original [121]. Além disso, o etilenoglicol também pode atuar como agente protetor das partículas no meio reacional, além de agente redutor e solvente. A similaridade na posição da banda ao valor encontrado por Teranishi e colaboradores pode estar relacionada à interação entre os íons  $Pt^{4+}$  e o solvente etilenoglicol utilizado na redução destes íons de Pt.

Com o decorrer do tempo de refluxo, a coloração da mistura reacional muda para marrom-escuro e a banda em 266 nm diminui de intensidade tornando-se quase imperceptível, indicando a completa redução dos íons de  $Pt^{4+}$ . A diminuição da banda nos primeiros estágios do refluxo se deve à eliminação dos íons cloreto do precursor  $[PtCl_6]^{2-}$  resultando a liberação de íons  $Pt^{4+}$  em solução [23]. O processo de redução pelo álcool pode ser descrito pela equação 4.1, levando à formação de  $Pt^0$ , ocorrendo então a produção do primeiro núcleo de Pt e a etapa subsequente é o crescimento das partículas.

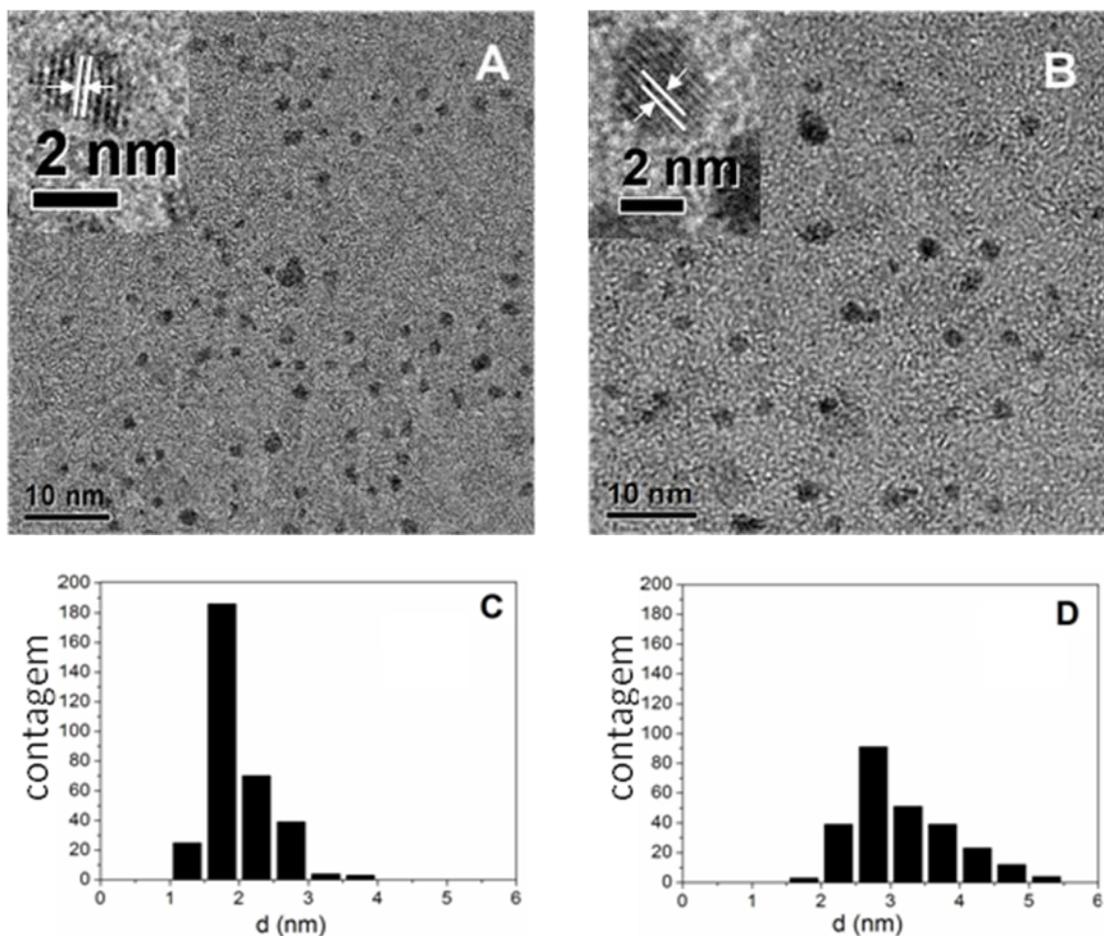


Optou-se neste trabalho por utilizar duas razões PVP/Pt (0.2, de acordo com Song e colaboradores e também uma razão 10, conforme descrito nos trabalhos de Teranishi e colaboradores) e, sendo assim, a seguir serão apresentadas caracterizações destas duas populações.

#### **4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) - nanopartículas**

A Figura 4.2 mostra as imagens de TEM obtidas das soluções coloidais das nanopartículas de Pt preparadas com razão 0,2 (A) e 10 (B), chamadas de NPs-Pt(0,2) e NPs-Pt(10). As imagens obtidas das nanopartículas após deposição das soluções coloidais mostraram distribuição de tamanhos de partículas muito similar e nenhuma aglomeração foi identificada em ambas as preparações. Os detalhes apresentados na Figura 4.2 em (A) e (B) mostram imagens em alta resolução (HRTEM) de partículas

mono cristalinas onde é possível identificar os planos cristalinos com distância interplanar de 0,22 nm que corresponde ao plano (111) da estrutura fcc da Pt. Em conjunto com as imagens de TEM são apresentados os histogramas, obtidos da contagem do diâmetro de aproximadamente 300 partículas utilizando-se o software DigitalMicrograph - Gatan Inc. Destes resultados estatísticos, foi possível estimar o diâmetro médio das partículas em cada população. Partículas com diâmetros médios de  $2,0 \pm 0,4$  nm e  $2,8 \pm 0,1$  nm foram obtidas, respectivamente, para as amostras A e B, indicando que, embora tenham sido preparadas utilizando-se diferentes razões PVP/Pt, partículas com diâmetro similar e distribuição relativamente estreita de tamanhos foram obtidas com a mesma estrutura cristalina.



**Figura 4.2:** Imagens de TEM de NPs-Pt preparadas utilizando razão PVP/Pt (A) 0,2 e (B) 10 e histogramas (C) e (D) obtidos das soluções coloidais (A) e (B), respectivamente.

Experimentos repetitivos realizados por Koebel e colaboradores [121] mostraram que a redução de ácido hexacloroplatinico por  $H_2$  ou etilenoglicol que proporciona a formação de nanopartículas de Pt com tamanho pequeno é favorecida em meio básico. Ao contrário, em soluções ácidas o crescimento dos núcleos é favorecido. Desta forma, uma pequena quantidade de NaOH adicionado neutralizaria a acidez do precursor  $H_2PtCl_6$  e também as 6 moléculas de HCl que são formadas por núcleo de Pt metálica durante a reação de redução do precursor. Por outro lado, a adição de uma alta concentração de NaOH favorece a nucleação em detrimento da etapa de crescimento dos núcleos. Além disso, Caswell e colaboradores [122] estudaram a influência da concentração de NaOH na morfologia de partículas de Ag e obtiveram que pequenas concentrações de NaOH favorecem a formação de nanofios, enquanto a adição de grandes concentrações de NaOH promovem a formação de nanoesferas e nanopartículas com formato irregular. Segundo os autores, estas observações são decorrentes da diferença na coordenação do ligante citrato como resultado da desprotonação [122]. No caso do método de síntese de nanopartículas utilizado neste trabalho, a adição de uma solução concentrada de NaOH em etilenoglicol e o precursor  $H_2PtCl_6$  promove a desprotonação do poliálcool, catalisando a redução do  $Pt^{4+}$  pelo álcool e, conseqüentemente, a etapa de nucleação é favorecida. Ao contrário, a adição de NaOH em pequena concentração, ou até mesmo a ausência da base, favorece o crescimento dos núcleos e até mesmo aglomeração das partículas durante a síntese.

A partir do diâmetro médio obtido por TEM, o número de átomos totais e dispersão foram calculados para as duas populações de nanopartículas de Pt. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Diâmetro médio obtido por TEM, n° de átomos totais (n) e dispersão dos átomos de Pt (%)

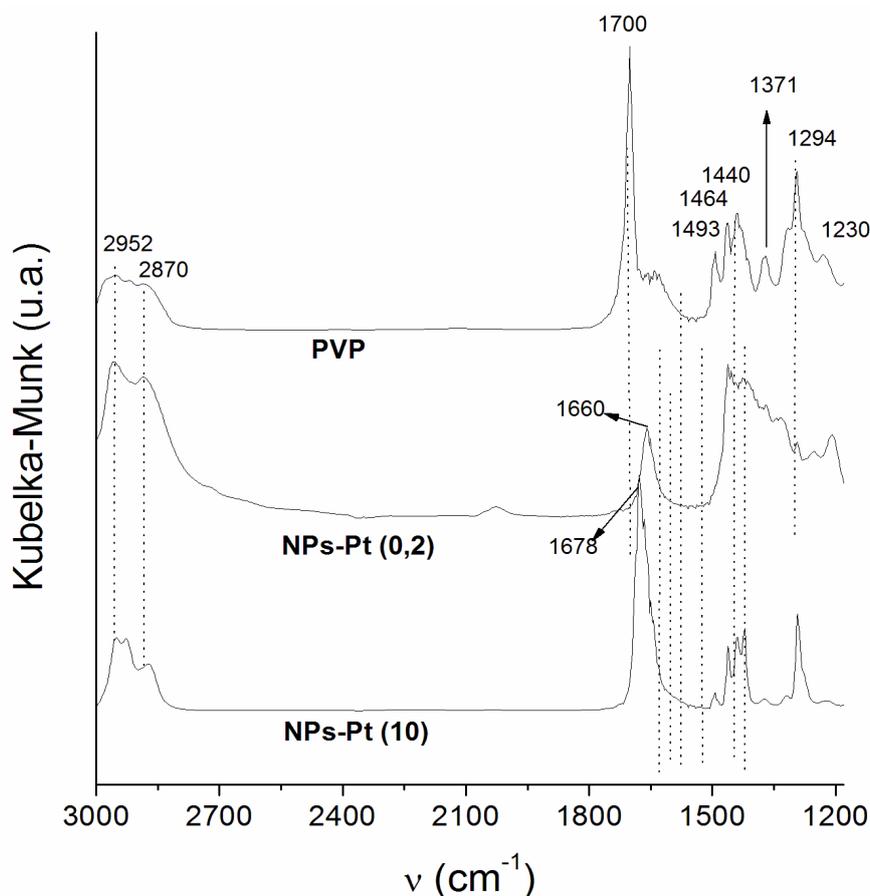
Amostra	$d_m(\text{nm})$	N° de átomos totais (n)	Dispersão (%)
NPs-Pt (0,2)	$2,0 \pm 0,4$	381	55
NPs-Pt (10)	$2,8 \pm 0,1$	1044	39

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 indicam que uma alta dispersão de Pt foi obtida utilizando-se os métodos de preparação das soluções coloidais de

nanopartículas de Pt. Isto se deve ao tamanho de partícula pequeno e à distribuição de tamanhos estreita destas soluções coloidais.

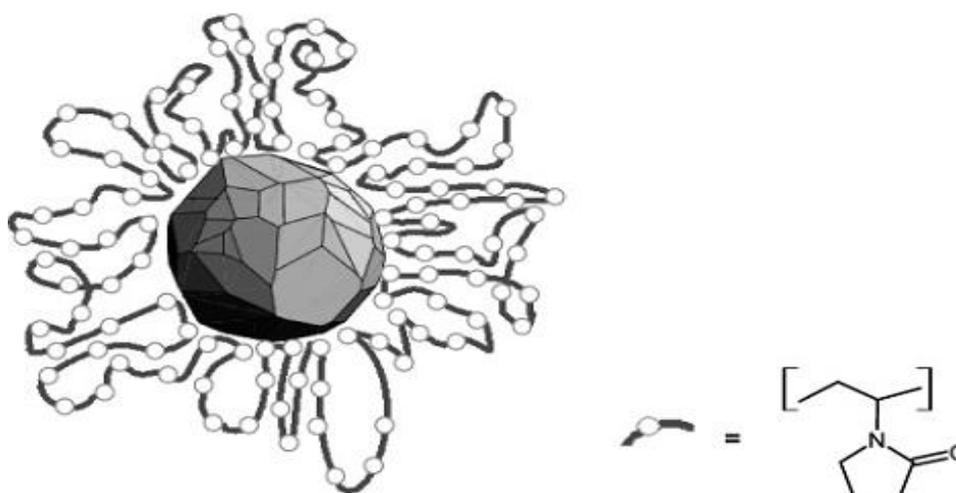
### 4.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) - nanopartículas

Embora existam inúmeros trabalhos na literatura que abordam diversas metodologias de síntese de nanopartículas de Pt, poucos deles têm abordado o mecanismo de proteção destas partículas pelo PVP [123]. Neste trabalho, técnicas de DRIFTS e XPS foram utilizadas para tentar esclarecer esta interação.



**Figura 4.3:** Espectros de DRIFT obtidos para o ligante PVP e para as soluções coloidais NPs-Pt(0,2) e NPs-Pt(10).

A Figura 4.3 mostra o espectro do PVP puro e das soluções coloidais de nanopartículas de Pt. Nos espectros de DRIFT referentes às soluções coloidais é possível observar os modos vibracionais e associá-los aos modos do PVP. Estes incluem: C=O em  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  para o PVP puro que sofre um deslocamento para menor número de onda em 40 e  $22\text{ cm}^{-1}$  para NPs-Pt(0,2) e (10), respectivamente. Isto se deve à doação de densidade eletrônica que ocorre do anel pirrolidona do PVP para o orbital 5d da Pt. Borodko e colaboradores [124] observaram um deslocamento de  $50\text{ cm}^{-1}$  no modo vibracional  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e associaram isto a uma forte interação entre o ligante e a superfície das partículas. A presença de um grupamento carbonila e um heteroátomo (N) no anel pirrolidona provoca uma diminuição na simetria dos modos vibracionais no espectro de infravermelho, o que é possível observar na Figura 4.3. Alguns modos vibracionais associados a outros grupos funcionais do PVP podem ser observados:  $\text{CH}_2$  (*scissor*),  $\text{CH}$  (*bend*) e  $\text{CH}_2$  (*wag*). A intensidade dos *overtone*s dos modos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em  $2950$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$  é comparável com a intensidade dos modos fundamentais na amostra NPs-Pt(0,2), sugerindo forte interação entre o PVP e a superfície de Pt, o aumento na intensidade do *overtone* indica que a estrutura do PVP se tornou mais densa. O modo vibracional C-N não foi observado no espectro da amostra NPs-Pt(0,2) devido ao número de grupamentos amida ser relativamente menor em comparação com a amostra NPs-Pt(10). Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos na literatura [123], no entanto estes autores destacam que somente medidas de FTIR não são suficientes para comprovar o número exato de cadeias de PVP que estão interagindo com a superfície das partículas de Pt. No entanto, considerações de efeito estérico que ocorre entre as cadeias do ligante sugerem que o número de cadeias de PVP que interage com a superfície seja bem menor em comparação com o número de cadeias de PVP que não interage, de acordo com o esquema proposto na Figura 4.4 [123].



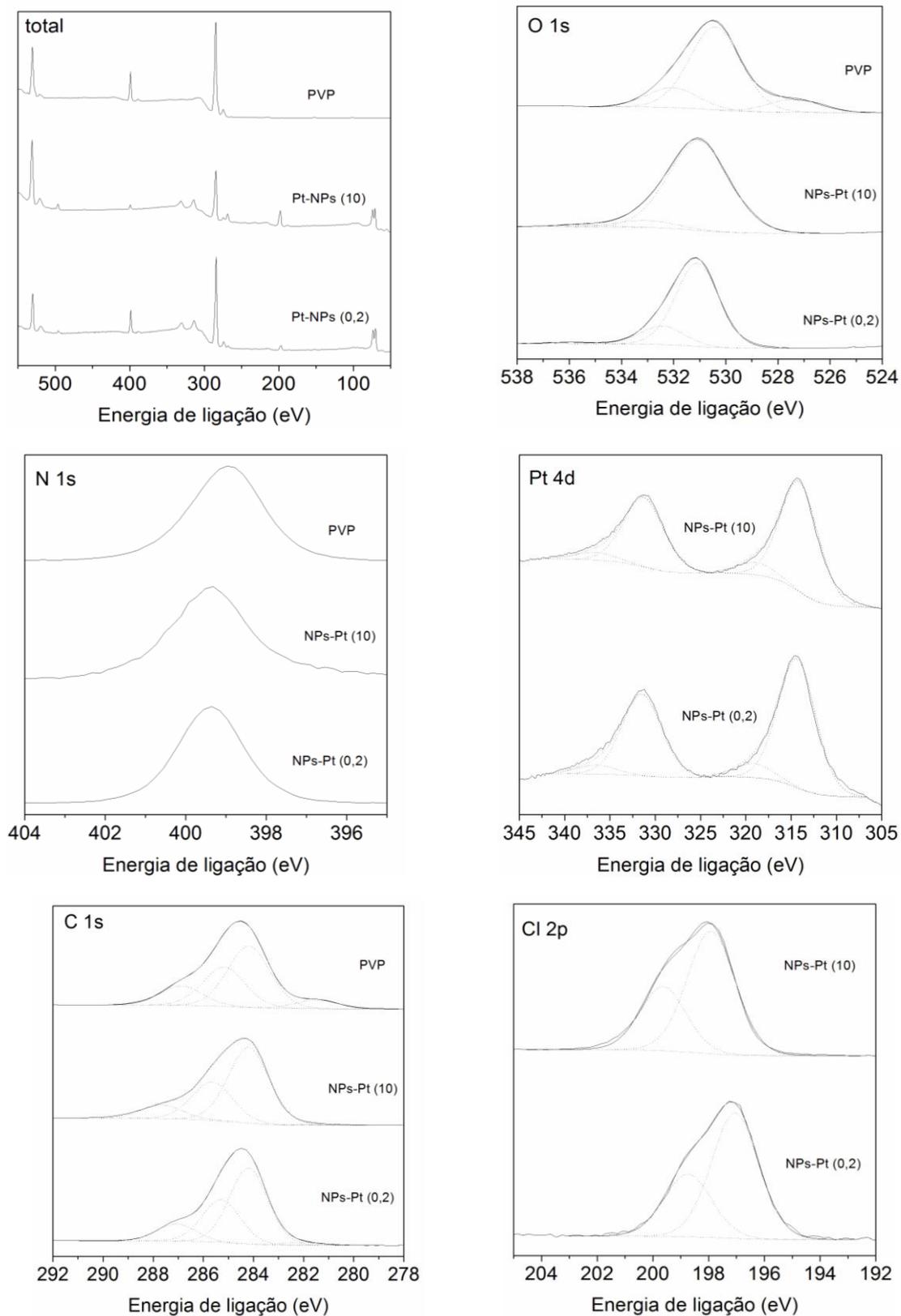
**Figura 4.4:** Representação esquemática de interação entre a superfície metálica e as cadeias de PVP [123].

#### 4.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) - nanopartículas

A Figura 4.5 apresenta espectros de XPS obtidos para NPs-Pt(0,2), NPs-Pt(10) e PVP e os respectivos valores das energias de ligação (EL) são comparados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Energias de ligação para soluções coloidais de NPs-Pt protegidas por PVP.

AMOSTRA	Energia de ligação (eV)				Concentração (%)					PtO x/Pt	Pt/C	Pt/O
	N 1s	O 1s	Pt 4d5/2	Cl 2p3/2	N	O	Pt	C	Cl			
NPs-Pt (0,2)	399,4	531,0	314,2	197,9	3	23	2	55	18	0,10	0,040	0,094
NPs-Pt (10)	399,4	531,1	314,5	197,1	9	9	2	77	3	0,09	0,021	0,168
PVP	398,9	530,4	-----	-----	10	13	----	78	----	----	-----	-----
Pt <sup>0</sup>	-----	-----	313,6	-----	---	---	---	---	---	-----	-----	-----
PtO <sub>2</sub>	-----	-----	316,8	-----	---	---	---	---	---	-----	-----	-----



**Figura 4.5:** Espectros de XPS obtidos para o ligante PVP e para as soluções coloidais NPt-Pt(0,2) e NPt-Pt(10).

Primeiro, os valores de EL da Pt 4d5/2 apresentados na Tabela 4.2 para as soluções coloidais indicam que a EL se encontra em um valor intermediário entre Pt<sup>0</sup> e PtO<sub>2</sub>, mas está mais próximo ao valor encontrado para a Pt metálica. Isto sugere que a metodologia utilizada na preparação das partículas permitiu a redução dos íons de Pt<sup>4+</sup> pelo etilenoglicol em solução, embora algum caráter Pt<sup>δ+</sup> tenha sido encontrado.

As energias de ligação para o O1s e N1s foram deslocadas para maiores valores (0,5 e 0,7 eV, respectivamente) em relação as energias obtidas para o PVP. Isto se deve a um estado deficiente em elétrons, o que confirma a coordenação do PVP à Pt via átomo de N ou O. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por alguns autores utilizando preparações similares [23]. Estudos utilizando cristalografia de compostos Pt-piridona e Pt-pirrolidona indicam que grupamentos amida, em geral, são ligados através de átomos de O ou N em valências mistas de sítios de Pt [123]. Segundo Borodko e colaboradores, o PVP interage com a Pt via átomo de O, preferencialmente. Superfícies de platina no estado oxidado (Pt(II)) apresentam configuração d<sup>8</sup> de spin baixo, ou seja, podem atuar como aceptores de par de elétrons da carbonila do PVP para os seus orbitais d vacantes. Desta maneira, a interação entre Pt no estado oxidado é mais forte do que em nanocristais reduzidos.

As energias de ligação obtidas para o Cl 2p3/2 estão mais próximas dos valores encontrados para compostos organoclorados e mais distantes dos valores obtidos para o precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> e de acordo com a literatura [125]. Por outro lado, outros autores relatam que estas energias de ligação para o Cl e Pt estão próximas às EL de compostos do tipo PtCl<sub>x</sub>.

Desta maneira, o motivo do Cl estar presente nas soluções coloidais sugere que algum resíduo da solução de HCl adicionada durante a etapa de precipitação das partículas tenha ficado retido. Outro ponto a ser discutido é o fato de a amostra NPs-Pt(0,2) conter mais Cl do que NPs-Pt(10). A primeira foi preparada com uma menor razão PVP/Pt, ou seja, existe uma camada de C menos densa coordenada à Pt em comparação com a amostra que contém mais PVP. Neste contexto, com menos PVP ligado, alguns sítios de Pt ficam disponíveis à interação com o Cl em solução, isto pode ser uma explicação plausível para a maior ocorrência de Cl na amostra NPs-Pt(0,2).

A semelhança entre as concentrações dos elementos C, N e O obtidas para PVP e a amostra NPs-Pt(10) indica que um excesso de PVP está presente na superfície

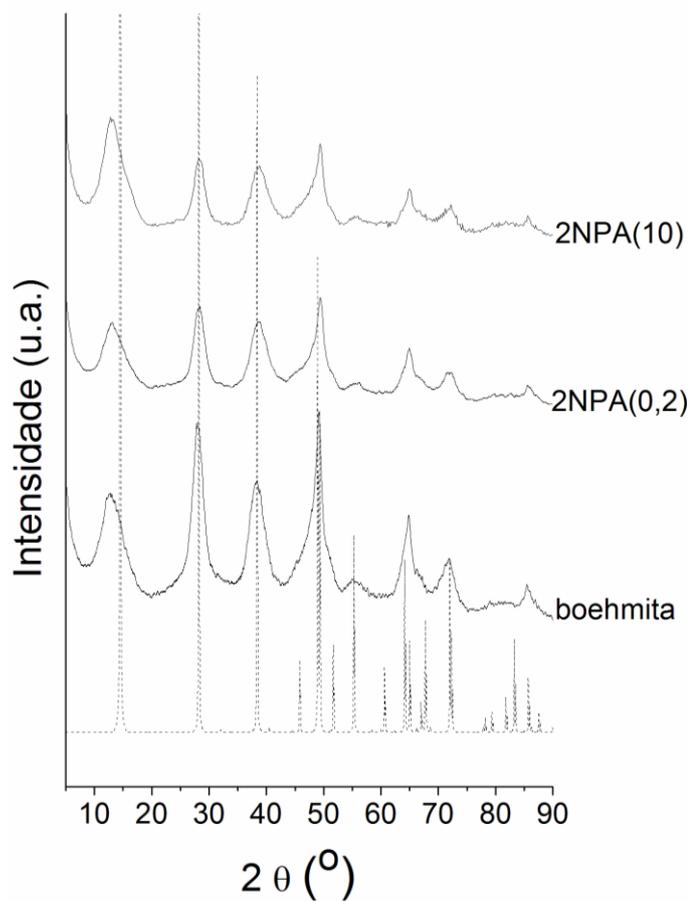
destas partículas. Por outro lado, uma discrepância nas concentrações destes elementos encontrada para a amostra NPs-Pt(0,2) sugere o entrelaçamento das cadeias poliméricas do PVP, de forma que os modos vibracionais relativos às funções d esqueleto de carbono ficaram confusos. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos nas medidas de DRIFTS desta amostra.

As razões  $PtO_x/Pt$  foram obtidas pela deconvolução do pico Pt 4d em duas componentes ( $PtO_x$  e Pt) e indicaram que existe um pequeno percentual de  $Pt^{\delta+}$  nestas amostras. Por outro lado, a menor razão Pt/C encontrada para a solução coloidal NPs-Pt(10) pode ser associada a um recobrimento das partículas de Pt pelo PVP.

Para a aplicação deste material em catálise heterogênea é necessário que as soluções coloidais sejam adicionadas em substratos sólidos que dispersem a fase metálica. A alumina preparada pelo método sol-gel foi escolhida em função de sua alta área superficial, alta porosidade e boa estabilidade térmica, quando na fase  $\gamma$ -alumina [114, 126, 127]. Além disso, é importante enfatizar que as nanopartículas foram incorporadas à alumina sol-gel durante a síntese da mesma, permitindo uma maior interação entre a fase metálica e o suporte.

#### 4.5 Difração de raios X (DRX) *ex situ* - precursores

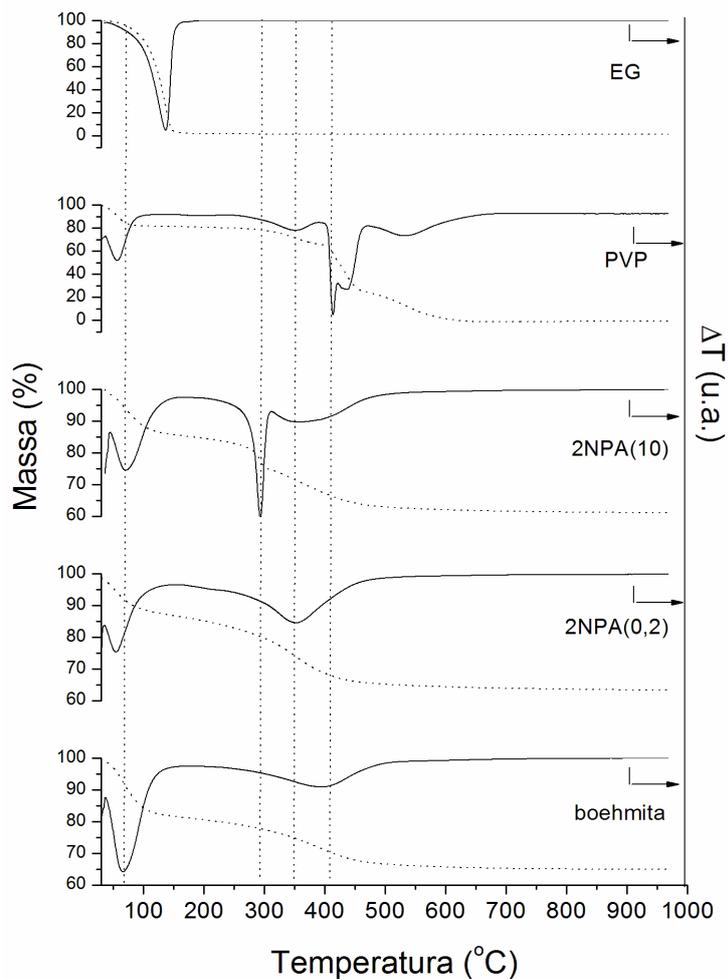
Após a etapa de incorporação das partículas ao gel e posterior secagem dos precursores, difratogramas de raios X destes materiais foram coletados. Na Figura 4.6 pode ser observado um diagrama de DRX dos precursores dos catalisadores contendo nanopartículas 2NPA(0,2) e 2NPA(10). Um difratograma do suporte boehmita preparado pelo mesmo método também está representado para comparação, porém sem a adição de nanopartículas. As curvas mostram claramente linhas de difração características da boehmita :  $2\theta = 12, 28, 38, 48, 55, 64, 72, 86^{\circ}$ . Isto implica que a incorporação das soluções coloidais à alumina sol-gel não afetou a cristalinidade da boehmita. Por outro lado, uma pequena diferença na intensidade do pico  $2\theta = 12^{\circ}$  foi encontrada, associada à quantidade de água entre as duplas camadas da boehmita. A amostra preparada com maior razão PVP/Pt apresentou o pico  $2\theta = 12^{\circ}$  mais intenso em relação à amostra contendo menos PVP na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Difratomogramas de raios X de: boehmita sem nanopartículas de Pt e precursores dos catalisadores: 2NPA(0,2) e 2NPA(10). O padrão de boehmita está apresentado em pontilhado.

#### 4.6 Análise termogravimétrica (ATG)

Os precursores foram submetidos à análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético a fim de investigar a perda de massa destas amostras e os resultados estão apresentados na Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Análise termogravimétrica da boehmita e dos precursores dos catalisadores: 2NPA(0,2) e 2NPA(10). As curvas de perda de massa e derivada do PVP e etilenoglicol também estão representadas nesta figura.

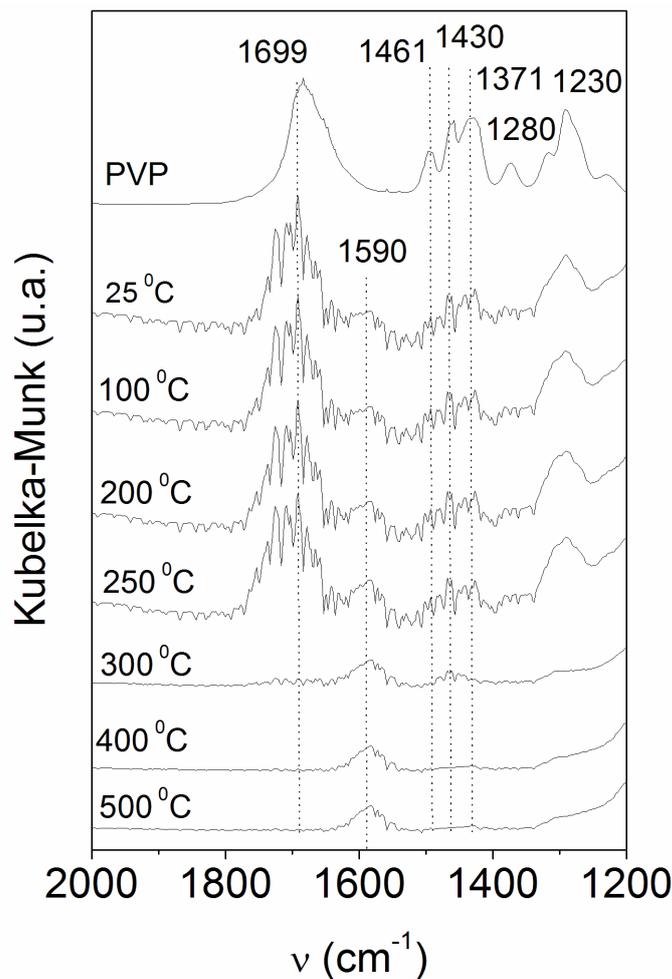
A perda de massa em atmosfera de ar sintético parece ocorrer em três estágios de acordo com o exposto na Figura 4.7. A primeira região de perda de massa (até 120 °C) está representada por um pico endotérmico atribuído à dessorção de água fisicamente adsorvida. O segundo estágio de perda de massa é caracterizado por um pico endotérmico assimétrico que representa a maior contribuição de perda de massa para o precursor 2NPA(10) devido à queima do material orgânico – PVP na região acerca de 300 °C. A última etapa não é representada por uma curva endotérmica ou exotérmica, mas sim por uma perda de massa contínua e lenta devido à eliminação das hidroxilas remanescentes e transição de fase de boehmita para  $\gamma$ -alumina [128]. No perfil de perda de massa da amostra 2NPA(0,2) as duas últimas regiões estão unidas, indicando que

tanto a liberação de água e PVP ocorrem na mesma faixa de temperatura ( $300 < T < 400$  °C).

Adicionalmente, os dados de ATG reforçam o fato de que alguma interação entre a Pt e o PVP existe, já que o PVP foi liberado em temperaturas  $\sim 100$  °C mais baixas no catalisador 2NPA(10) em comparação ao perfil de perda de massa do PVP puro. Em concordância com estes resultados, Rioux e colaboradores [25] relataram que a Pt catalisa a queima do PVP por facilitar a difusão do oxigênio através das cadeias de PVP e posterior dissociação nos clusters de Pt, que é onde a decomposição catalítica ocorre. No entanto, a remoção do PVP é ainda um desafio do ponto de vista de catálise, uma vez que o ligante pode permanecer interagindo com a Pt, recobrando seus sítios catalíticos [129]. Simultaneamente, a transformação de fase do suporte (boehmita  $\rightarrow$   $\gamma$ -alumina) é necessária para aumentar a área superficial e a estabilidade térmica do catalisador. Estas duas etapas devem ser cuidadosamente monitoradas com a finalidade de manter as partículas dispersas no suporte até mesmo após a remoção do agente protetor e, com isso, o seu desempenho catalítico poderá ser seguramente avaliado. Estudos utilizando nanopartículas de Pt preparadas por uma metodologia similar e inseridas em canais do suporte SBA-15 revelaram que a queima do material orgânico do PVP ocorre em atmosferas ricas em oxigênio na faixa de temperatura entre 300-500 °C [1]. Mais tarde, o mesmo grupo de pesquisadores realizou alguns tratamentos térmicos deste material para remoção do PVP residual da superfície das partículas e dos poros do suporte utilizando tratamentos térmicos em temperaturas de 100 °C utilizando ciclos redox [1, 130]. No entanto, no nosso sistema a etapa de calcinação até no mínimo 400 °C é necessária para que a transformação de fase do suporte ocorra.

#### **4.7 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) *in situ* – remoção do PVP**

Com o objetivo de investigar o intervalo de temperatura para a queima do material orgânico oriundo do PVP, medidas de DRIFTS *in situ* foram realizadas durante um ensaio de calcinação da amostra 2NPA(10). Os resultados desta medida estão apresentados na Figura 4.8. Um espectro do PVP puro é apresentado para comparação.



**Figura 4.8:** Espectros de DRIFT *in situ* obtidos durante a calcinação do precursor 2NPA(10) em diferentes temperaturas até 500 °C. Um espectro do PVP puro é apresentado para comparação.

Os espectros de DRIFT apresentados na Figura 4.8 revelam bandas correspondentes ao PVP presente no xerogel da amostra 2NPA(10), porém com baixa razão sinal/ruído em função da presença de pequena quantidade de PVP-Pt frente à matriz do suporte. A simetria da maioria dos modos vibracionais é diminuída devido à presença da função amida no anel pirrolidona. Os espectros revelam bandas em 1690 e 1675 cm<sup>-1</sup> associadas aos estiramentos C=O e C-N dos grupos funcionais presentes na amida. As bandas em 1461 e 1430 cm<sup>-1</sup> se referem aos modos de CH<sub>2</sub> (*scissor*) e CH (*bend*), respectivamente. Em adição, bandas em 1280 e 1230 cm<sup>-1</sup> são características de modos *wag* e *twist* de CH<sub>2</sub>, respectivamente. O aumento na temperatura favorece a diminuição na intensidade das bandas características do PVP na amostra, indicando a

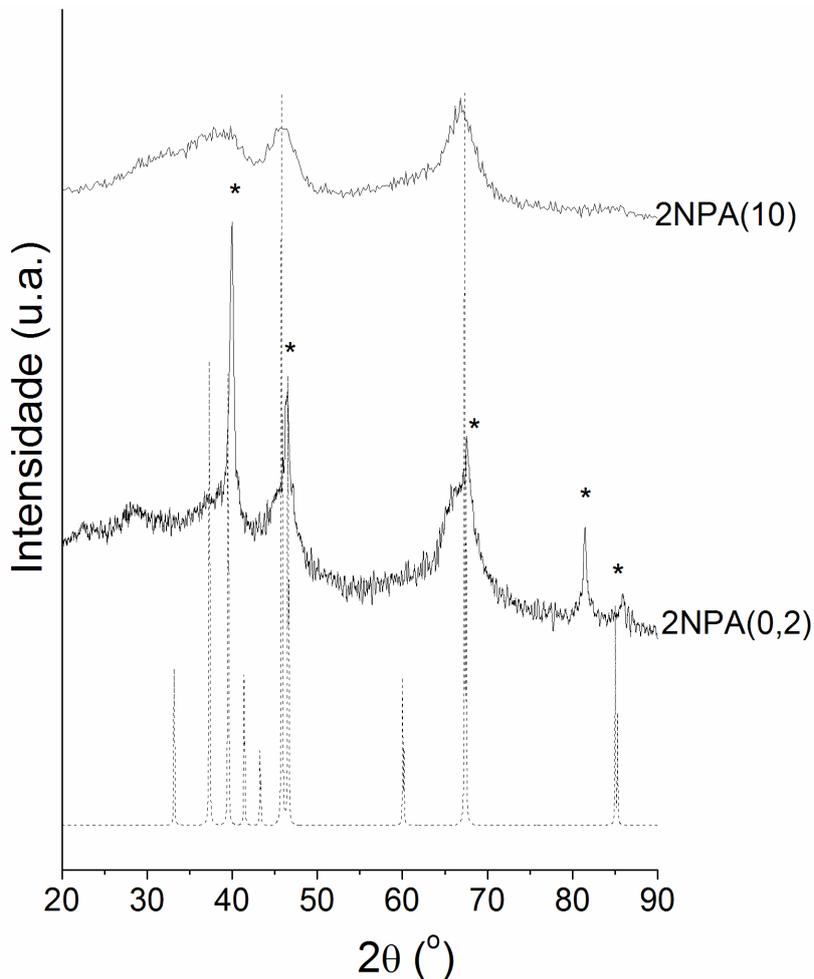
sua remoção da superfície da partícula. Em temperaturas próximas a 300 °C o PVP parece ser quase completamente removido, exceto uma banda de baixa intensidade observada na região entre 1350-1500 cm<sup>-1</sup>. Outros autores estudando sistemas similares, concluíram que ocorre uma densificação e *crosslinking* das cadeias de PVP em temperaturas na faixa de 150-200 °C em catalisadores de Pt recobertos por PVP quando expostos em ar sintético [129]. O aumento de temperatura para ~300 °C leva a formação de carbono amorfo que é posteriormente oxidado e removido da superfície das partículas. A extensão da decomposição do PVP depende, entre outros fatores, das condições de síntese das amostras como: razão molar PVP/Pt e tamanho de partícula de Pt [25]. Tratamentos térmicos em atmosfera redox para remoção do PVP da superfície de partículas com tamanho ~7 nm foram mais eficientes, enquanto o mesmo método foi menos efetivo para partículas menores (~2 nm) [1, 25, 131].

De acordo com os resultados obtidos na Figura 4.8, acima de 300 °C não observaram-se mais bandas correspondentes ao PVP na superfície indicando a limpeza da superfície do catalisador. Estes dados estão coerentes com os dados de análise térmica apresentados na Figura 4.7 e também com os estudos realizados por Rioux e colaboradores [25]. Uma banda em 1590 cm<sup>-1</sup> pode ser ainda observada, a qual corresponde ao estiramento Al-O da alumina.

#### 4.8 Difração de raios X (DRX) *ex situ* – catalisadores

Medidas de DRX *ex situ* dos catalisadores após a etapa de calcinação a 500 °C, apresentadas na Figura 4.9, indicaram a presença de picos largos correspondentes a fase  $\gamma$ -alumina a  $2\theta = 31,7; 37,5; 45,7; 56,6; 60,7; 66,5$  e  $84,6^\circ$ . É importante destacar que as linhas de difração da fase  $\gamma$ -alumina estão muito próximas às linhas da fase fcc da Pt, localizadas em  $39,7; 46,2; 67,4$  e  $81,2^\circ$  o que dificulta a sua distinção, com exceção do pico em  $81,2^\circ$ . Picos marcados com um asterisco na Figura 4.9a evidenciam o aparecimento de linhas de difração da Pt fcc. Através da medida da largura à meia altura (FWHM) do pico em  $81,2^\circ$  foi possível calcular o diâmetro aparente de cristalito de Pt (21,6 nm) utilizando a equação de Scherrer. Por outro lado, a ausência do pico em  $81,2^\circ$  no difratograma da amostra 2NPA(10) após calcinação (Figura 4.9b) sugere que

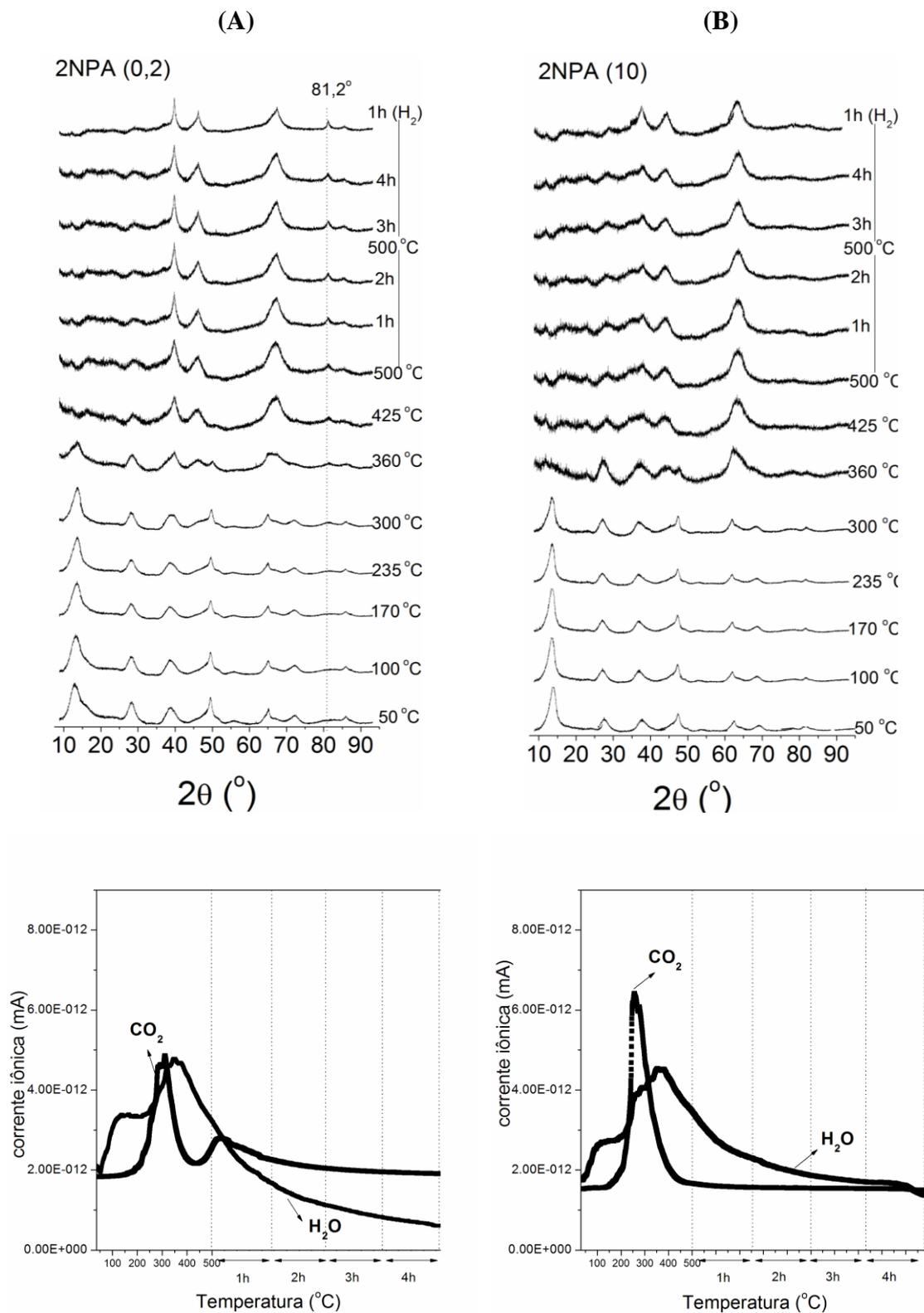
pequenas partículas de Pt estão dispersas na alumina. Neste ponto, destaca-se o papel do PVP que, em altas concentrações evita a formação de grandes aglomerados.



**Figura 4.9:** Difratogramas de raios X dos catalisadores: 2NPA(0,2) e 2NPA(10) após calcinação a 500 °C. Um padrão de  $\gamma$ -alumina é apresentado para comparação e os asteriscos identificam picos de Pt metálica.

#### 4.9 Difração de raios X (DRX) *in situ*

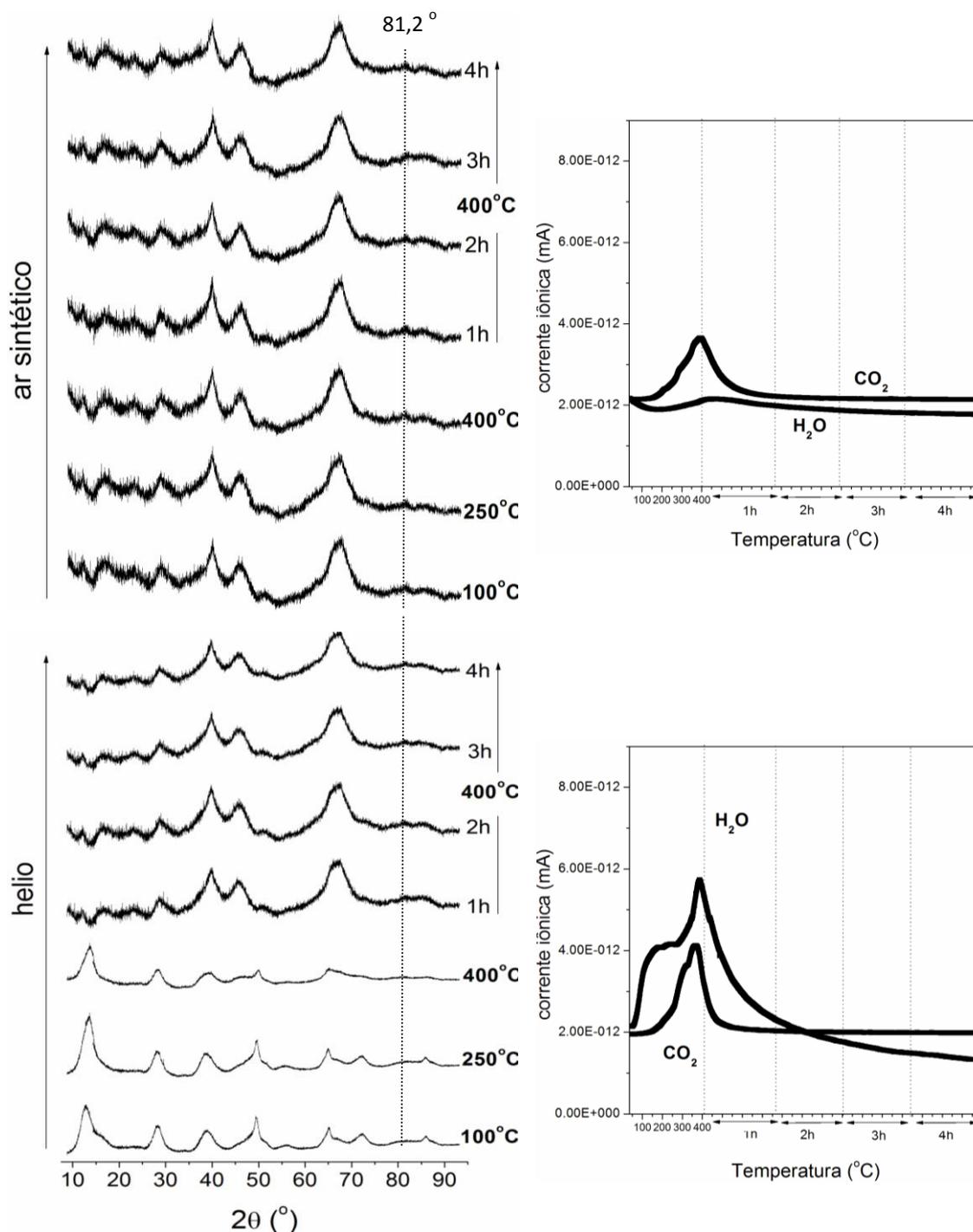
Medidas de DRX-MS *in situ* durante a calcinação dos precursores foram realizadas para investigar o momento em que se inicia o aparecimento dos picos correspondentes à Pt fcc na amostra 2NPA(0,2). Estes resultados estão apresentados na Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Medidas de difração de raios X *in situ* e efluentes gasosos obtidos do espectrômetro de massas durante a calcinação dos precursores (A) 2NPA(0,2) e (B) 2NPA(10) até 500 °C.

Os difratogramas a 50 °C da Figura 4.10 (A) e (B) mostram claramente os padrões de difração da boehmita para ambas as amostras. O tratamento em ar sintético até 500 °C resultou na mudança de fase para  $\gamma$ -alumina entre 360 e 425 °C para ambas as amostras de maneira similar. A partir de 360 °C o pico correspondente a Pt metálica em  $2\theta=81,2^\circ$  apareceu e tornou-se mais evidente com o aumento da temperatura de calcinação, indicando que ocorreu aglomeração da Pt durante a etapa de calcinação. Este efeito não foi observado para a amostra 2NPA(10), sugerindo que o excesso de PVP adicionado protege as partículas evitando aglomeração durante este tratamento térmico. Os efluentes gasosos liberados durante a calcinação parecem ser bastante similares, com exceção de um segundo pico de liberação de  $\text{CO}_2$  referente a algum excesso de material orgânico liberado durante o patamar a 500 °C para a amostra 2NPA(0,2). A liberação de  $\text{H}_2\text{O}$  durante o tratamento térmico de calcinação confirma a ocorrência do processo de desidratação da boehmita para a formação da alumina.

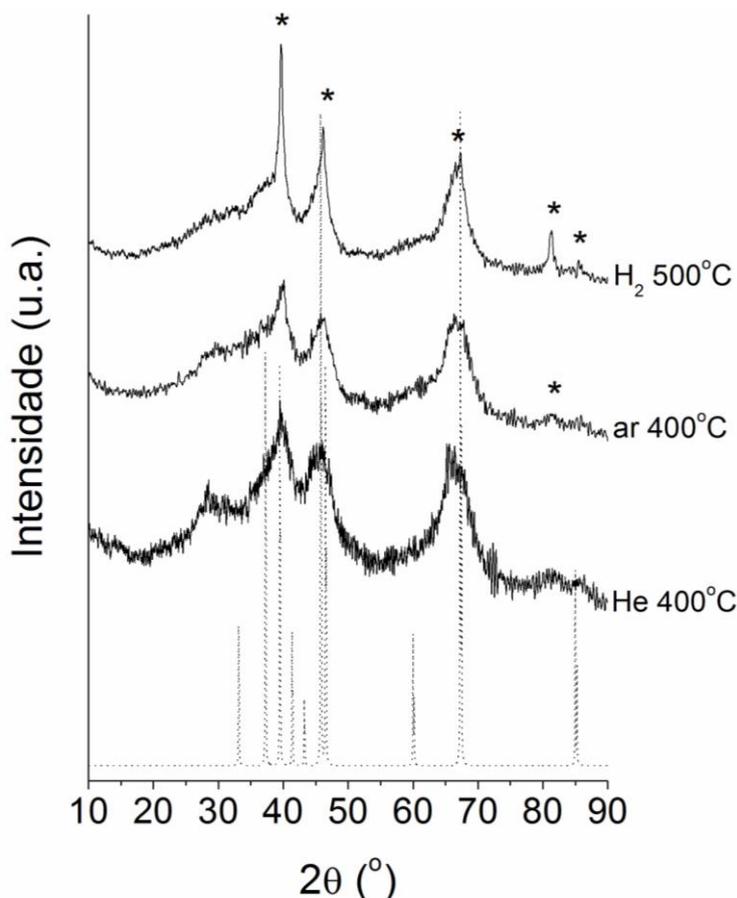
Estudos de análise térmica realizados por Niez e colaboradores [130] comprovaram que a remoção de PVP em catalisadores de Pt ocorre predominantemente em atmosferas oxidantes. Já a mudança de fase do suporte se deve a um processo de desidratação da boehmita, sem mudança de morfologia, com o aumento de temperatura que pode ocorrer também em atmosfera inerte, por exemplo. De posse destas informações, um tratamento térmico em atmosfera de He até 400 °C foi realizado com o precursor de 2NPA(0,2) para observar a mudança de fase do suporte e, prosseguiu-se uma calcinação subsequente em ar sintético com a mesma amostra para a remoção do PVP. Os efluentes destes tratamentos térmicos foram analisados por espectrometria de massas. Estes resultados estão apresentados na Figura 4.11, que confirma que o tratamento em He até 400 °C permitiu a mudança de fase do suporte, sendo é possível verificar a presença das linhas de difração correspondentes à  $\gamma$ -alumina. Os dados obtidos do espectrômetro de massas correspondentes a este tratamento térmico indicam que houve a desidratação e simultaneamente uma liberação de  $\text{CO}_2$  até 400 °C. Isto sugere que PVP fracamente ligado à Pt é removido quando a amostra é tratada em atmosfera inerte. Por outro lado, Rioux e colaboradores estudaram amostras de nanopartículas suportadas na SBA-15 e trataram em atmosfera inerte para a remoção do PVP, concluíram que o ligante foi removido em temperaturas mais elevadas em comparação ao tratamento em atmosfera oxidante [25].



**Figura 4.11:** DRX *in situ* e espectrometria de massas do tratamento térmico de 2NPA(0,2) em He e em ar sintético a 400 °C (subseqüente ao tratamento em He).

O tratamento térmico em ar sintético foi realizado subsequente ao tratamento em He e está apresentado na Figura 4.11. Pode-se observar que os difratogramas não apresentaram mudanças significativas no seu perfil, contudo um pico largo em  $2\theta = 81,2^\circ$  de baixa intensidade foi verificado. Este pico é mais largo do que o pico da Pt apresentado na Figura 4.10, ou seja, o domínio cristalino é menor. Além disso, os efluentes desta calcinação confirmaram que a desidratação foi eficiente durante o tratamento em He e constatou-se a liberação de  $\text{CO}_2$  da amostra conforme mostra o dado do espectrômetro de massas, sugerindo ser oriundo do PVP ligado mais fortemente às partículas de Pt. Estes dados indicam que há decomposição do PVP durante o tratamento térmico em He, mas em menor escala e pode gerar resíduos de carbono. A presença de carbono não decomposto e a não observação de picos de Pt metálica que, devido a presença de PVP permanecem estabilizadas e não sinterizam.

A seqüência de tratamento acima também foi realizada e analisada por DRX *ex situ*, conforme apresentado na Figura 4.12.



**Figura 4.12.** DRX *ex situ* do tratamento térmico de 2NPA(0,2) em: (a) He a  $400^\circ\text{C}$ ; (b) tratamento subsequente em ar sintético a  $400^\circ\text{C}$ , (c) tratamento subsequente em H<sub>2</sub> a

500 °C. Um padrão de  $\gamma$ -alumina é apresentado para comparação. Os astriscos destacados nos difratogramas se referem à cristalização dos picos da Pt metálica com estrutura fcc.

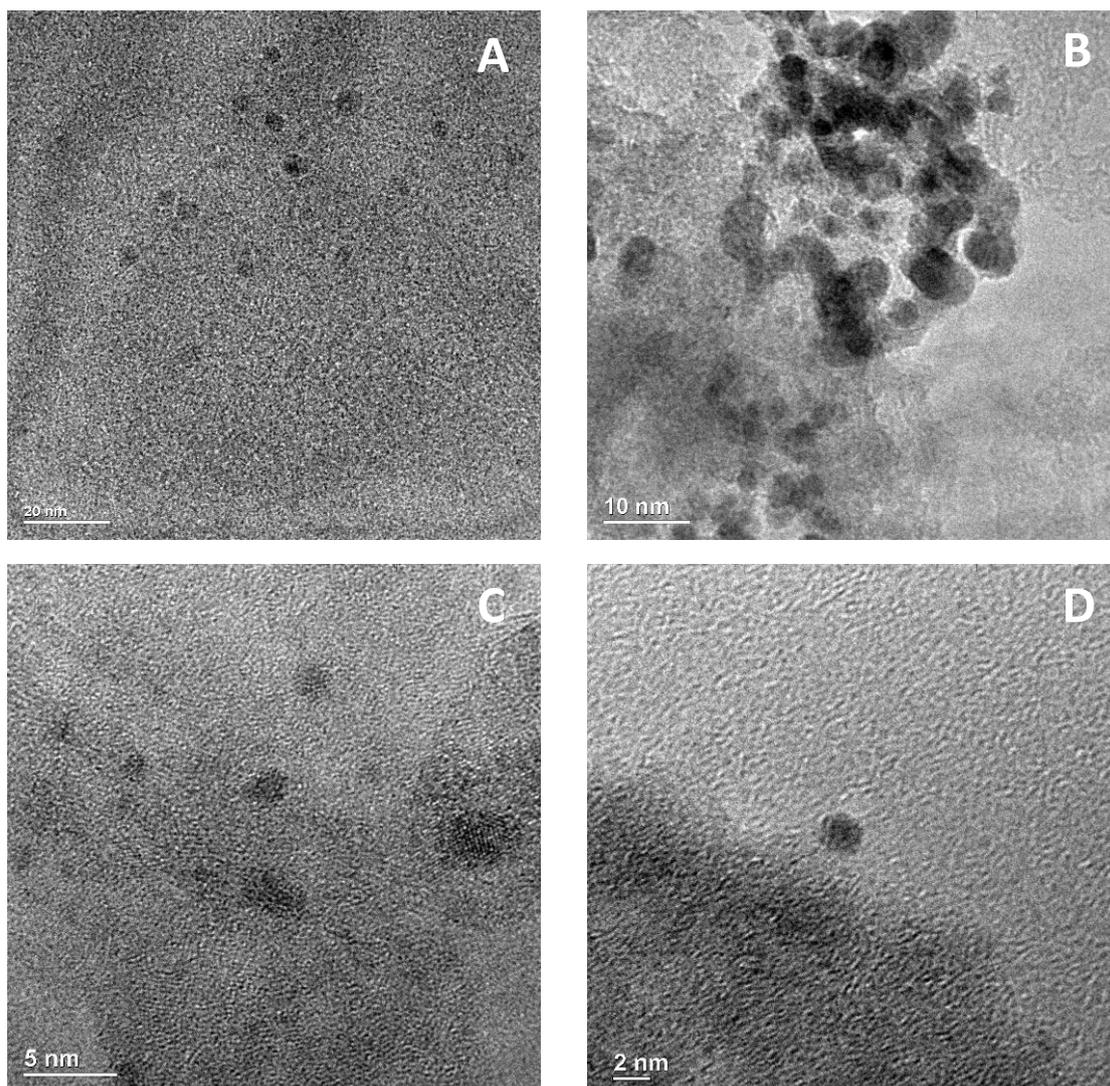
Os perfis de difração da amostra 2NPA(0,2) após a seqüência de tratamentos térmicos em He e ar sintético *ex situ* foi similar aos ensaios de DRX *in situ*. O difratograma da amostra após o tratamento em ar sintético, identificou a presença do pico em 81,2 °. Este pico apresentou aumento na intensidade quando a amostra foi submetida à etapa de redução, em seguida aos tratamentos anteriores em He e ar sintético. Na grande maioria das reações catalíticas estudadas a fase ativa são os sítios metálicos. Neste contexto, após a calcinação, os catalisadores, em geral, são sujeitos a esta etapa de tratamento em H<sub>2</sub>, a fim de reduzir qualquer espécie de óxido de Pt formado durante a calcinação. O difratograma referente ao tratamento térmico de redução até 500 °C da amostra 2NPA(0,2) apresentado na Figura 4.12 confirma que pequenos clusters de Pt formados durante a etapa de calcinação foram intensificados durante o tratamento em H<sub>2</sub>.

#### 4.10 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) - catalisadores

Imagens de TEM das amostras após os tratamentos térmicos *ex situ* estão apresentadas na Figura 4.13.

A Figura 4.13(A) mostra uma imagem de TEM do catalisador 2NPA(0,2) após ser submetido ao tratamento em He e confirma a presença de partículas de Pt bem dispersas no suporte. Após a calcinação em ar sintético em seqüência, notam-se alguns aglomerados de partículas de Pt, de acordo com a Figura 4.13 (B).

Imagens do catalisador 2NPA(10) após calcinação em ar sintético a 500 °C (Figura 4.13(C) e (D)) confirmam que este processo não levou à aglomeração, conforme verificado nas medidas de DRX *in situ* e *ex situ*. Estes fatores reforçam que a adição de um excesso de PVP às partículas durante a síntese promove maior estabilidade das mesmas no suporte.

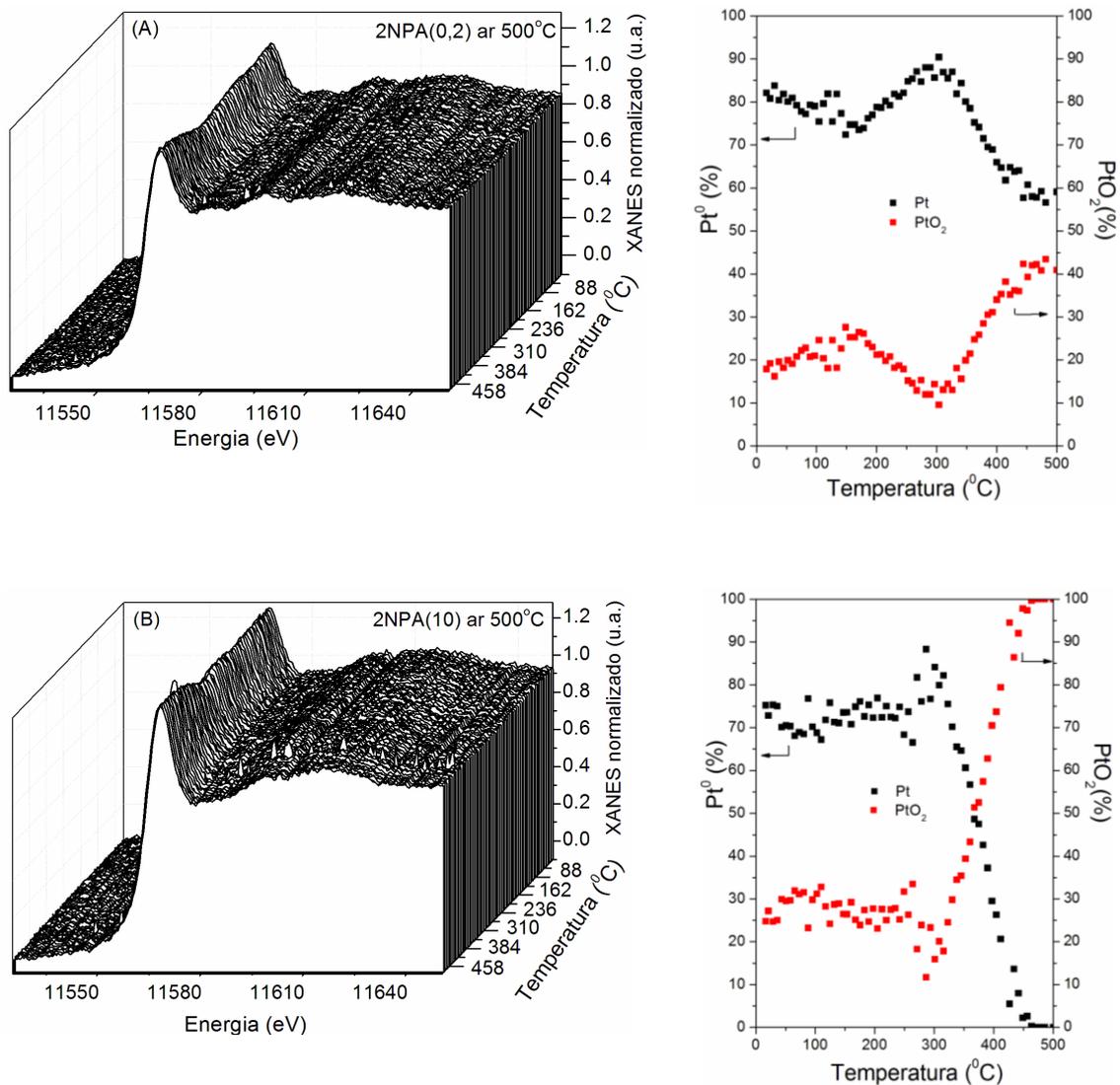


**Figura 4.13:** Imagens de TEM de catalisadores (A) 2NPA(0,2) após tratamento em He a 400 °C, (B) 2NPA(0,2) após tratamento em ar sintético a 400 °C, subsequente ao He, (C) e(D) 2NPA(10) após tratamento em ar sintético a 500 °C.

#### 4.11 Espectroscopia de absorção de raios X na região próximo à borda (XANES *in situ*)

A Figura 4.14 apresenta o perfil de XANES na borda da Pt durante o processo de calcinação de ambas as amostras 2NPA(0,2) e 2NPA(10) até 500 °C e a quantificação das espécies observadas. A quantificação apresentada nesta figura foi obtida por meio de uma combinação linear feita entre os espectros do perfil de XANES

durante a calcinação das amostras e os espectros dos padrões de Pt e PtO<sub>2</sub>. O erro desta quantificação é de aproximadamente 10%.



**Figura 4.14:** Espectros de XANES resolvidos na temperatura na borda da Pt e quantificação durante o processo de calcinação em ar sintético até 500 °C das amostras (A) 2NPA(0,2) e (B) 2NPA(10).

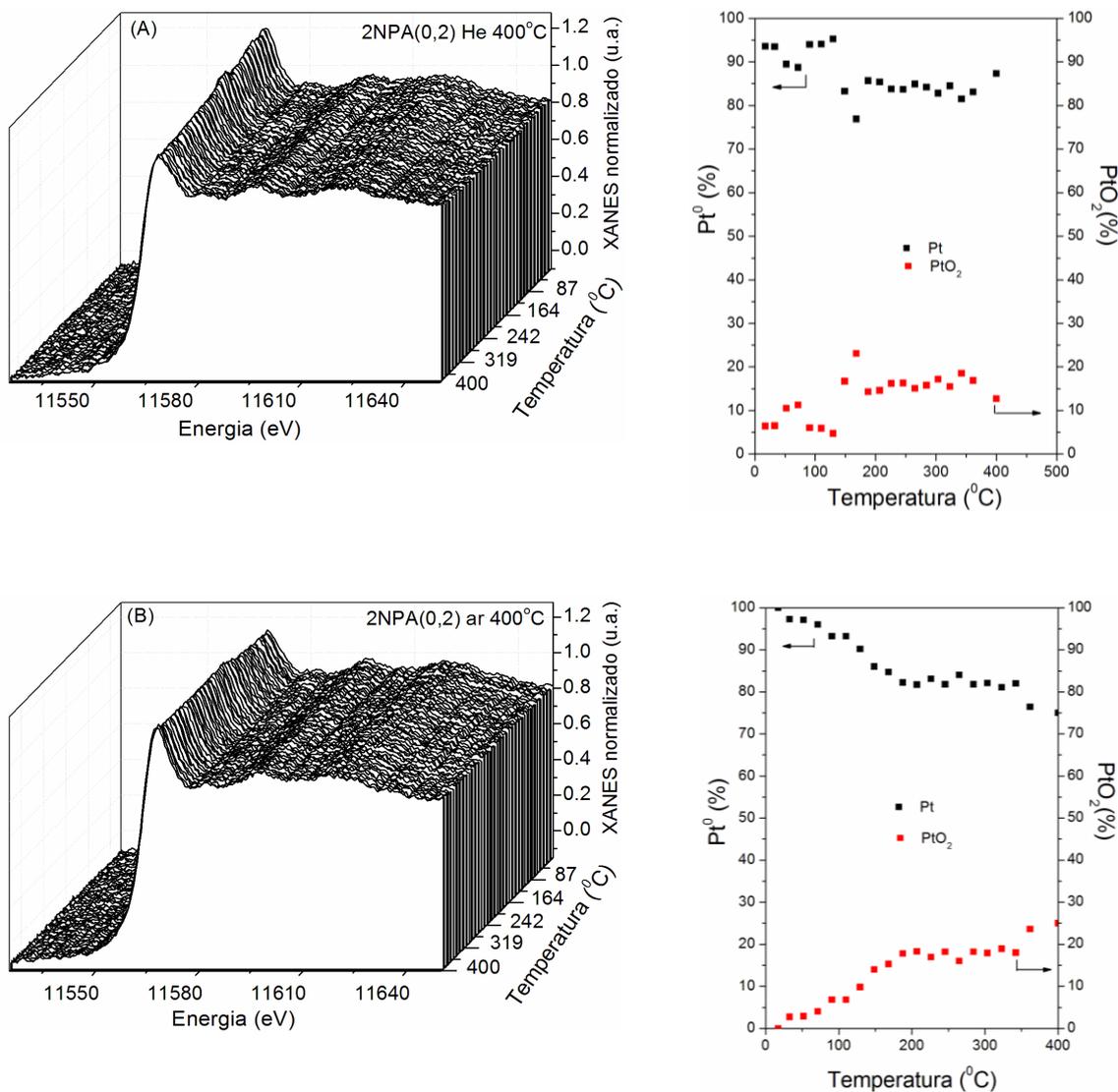
A Figura 4.14 indica que ambas as amostras inicialmente apresentam-se com o mesmo grau de redução. O perfil de XANES apresentado na Figura 4.14 (a) mostra que a amostra 2NPA(0,2) se mantém praticamente com o mesmo estado de oxidação inicial até aproximadamente 200 °C.

Com o aumento da temperatura ocorre um aumento da quantidade de Pt<sup>0</sup>, provavelmente em função da aglomeração das partículas. No decorrer da calcinação, observou-se um aumento na intensidade da linha branca que pode estar associado a uma oxidação parcial da Pt, apesar da aglomeração inicial. Isto sugere que o tamanho de partícula ainda é “pequeno o suficiente” para que esta oxidação parcial ocorra. Isto provavelmente ocorre na forma de uma camada constituída de PtO<sub>2</sub> sobre um *bulk* de Pt<sup>0</sup>. A camada de PtO<sub>2</sub> formada pode ser o resultado da oxidação da Pt superficial provocada pelo ar sintético e/ou a uma interação com o suporte. Já para a amostra 2NPA(10) observamos que esta se mantém praticamente no mesmo estado de oxidação da temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C em atmosfera oxidante. Ao final do processo de calcinação observamos um maior grau de oxidação para essas amostras devido ao menor tamanho de partícula. Isto pode ser explicado por um decréscimo da curvatura da energia livre de Gibbs com o aumento do tamanho da partícula, ou seja, o processo de oxidação  $\text{Pt} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PtO}$  é desfavorável para partículas grandes. Portanto, os dados de XANES indicam que um menor grau de ocupação dos orbitais 5d da Pt, característico na Pt oxidada, está presente no catalisador 2NPA(10) em comparação a 2NPA(0,2). Por outro lado, espécies de Pt do tipo Pt-O na amostra 2NPA(10) parecem ficar “ancoradas” ao suporte e não aglomeram durante a etapa de redução em H<sub>2</sub>, sugerindo o equilíbrio da Pt dispersa durante a transição da calcinação para a redução de acordo com a equação 4.2.



De acordo com os resultados de XRD *in situ* durante a calcinação até 500 °C conforme apresentado na Figura 4.10, o início da aglomeração da Pt<sup>0</sup> na amostra 2NPA(0,2) ocorre em 300 °C, mesma temperatura em que há uma maior concentração de Pt<sup>0</sup>, conforme mostra os espectros de XANES na Figura 4.14 (A). Entretanto, acima desta temperatura os pequenos cristalitos de Pt sofrem oxidação parcial, resultando em aproximadamente a mesma concentração de Pt e PtO<sub>2</sub> ao final da calcinação.

Uma investigação a respeito das espécies de Pt presentes na amostra 2NPA(0,2) durante os tratamentos térmicos em He e ar sintético até 400 °C também foram realizados e os resultados dos perfis de XANES durante estes processos estão apresentados na Figura 4.15.



**Figura 4.15:** Espectros de XANES na borda da Pt e quantificação durante o processo de tratamento térmico em He (A) e ar sintético (B), subsequentes, até 400 °C da amostra 2NPA(0,2).

O tratamento térmico em atmosfera inerte resultou em uma leve oxidação da Pt, conforme representado na quantificação das espécies de Pt na Figura 4.15 (a), provavelmente é decorrente do processo de desidratação do suporte. No decorrer do tratamento em He com a temperatura favorece a redução da Pt ou a formação de pequenos aglomerados. Entretanto, o tratamento subsequente em ar provocou uma oxidação da Pt gradativa no decorrer da calcinação até 200 °C. Interessante que a partir de 200 °C até praticamente o final do tratamento em ar, o processo de oxidação atingiu

um patamar, justamente no intervalo de remoção dos compostos carbonáceos do PVP, de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.11 (B). A oxidação total da Pt não foi observada durante esta etapa, o que pode explicar os aglomerados observados nas imagens de TEM após o tratamento térmico seqüencial He:ar apresentados na Figura 4.13 (B).

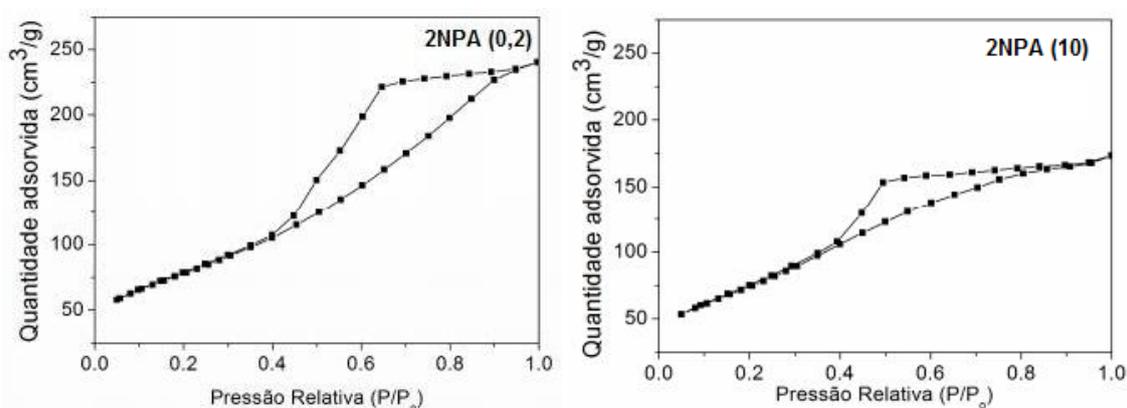
Os resultados de XANES apresentados na Figura 4.14 indicam que os catalisadores 2NPA(0,2) e 2NPA(10) calcinado em ar até 500 °C apresentam propriedades eletrônicas muito diferentes, confirmadas com as medidas *in situ* durante os tratamentos térmicos. Quando a calcinação foi monitorada por espectrômetro de massas detectou-se a maior liberação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O a 300 °C, confirmando que esta temperatura é crítica para a ocorrência da desidratação da boehmita concomitantemente a remoção do ligante. No entanto, Digne e colaboradores [132] mostraram por cálculos de teoria funcional de densidade (do inglês: DFT) que a transformação de fase da boehmita para  $\gamma$ -alumina é um processo topotático, ou seja, a morfologia da partícula de alumina é mantida. Diante disto, é coerente considerar que a transformação de fase do suporte não é responsável pela coalescência das partículas. A razão PVP/Pt utilizada durante a síntese das partículas é a variável determinante no processo de aglomeração. A incorporação das soluções coloidais de NPs-Pt no gel produziu um material com propriedades químicas diferentes entre si. Em outras palavras, as NPs-Pt(10) protegidas por uma maior concentração de PVP parecem ser mais hidrofílicas, o que possibilita interações entre as mesmas e a alumina durante a incorporação. Por outro lado, quando uma menor razão PVP/Pt foi utilizada, sugere-se que as NPs-Pt (0,2) apresentam menor interação com o suporte, possivelmente em função da menor hidrofiliçidade devido a menor concentração de PVP. A coalescência das NPs-Pt(0,2) durante a calcinação em torno de 300 °C pode estar associada a maior mobilidade destas partículas “menos ancoradas” ao suporte. Os resultados de caracterização *in situ* mostram que processo de coalescência é agravado quando o PVP é completamente removido da superfície em atmosfera oxidante.

#### 4.12 Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume de poros ( $V_p$ )

É comum submeter as amostras ao mais severo tratamento térmico para melhorar propriedades como estabilidade e suas propriedades texturais durante a reação catalítica. Assim, após a calcinação, as amostras estudadas foram analisadas por medidas de área superficial BET e volume de poros e os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:**  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_p$  e  $D_{\text{pore}}$  de nanocatalisadores de Pt.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{pore}}$ (nm)
2NPA(0,2)	284	0,4	5,3
2NPA(10)	282	0,3	3,8



**Figura 4.16:** Isothermas de fisissorção  $\text{N}_2$  para as amostras 2NPA(0,2) e 2NPA(10).

As amostras 2NPA(0,2) e 2NPA(10) após calcinação apresentaram áreas superficiais específicas muito similares de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3. Os valores de volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro dos poros ( $D_{\text{pore}}$ ) da amostra 2NPA(0,2) foram maiores em relação aos obtidos para a amostra 2NPA(10). Isto sugere que a remoção do PVP em duas etapas possibilitou a formação de poros um pouco maiores na amostra 2NPA(0,2). Conforme observamos nos efluentes do tratamento térmico em He seguido de ar sintético desta amostra (Figura 4.11) uma parte do PVP foi

removido durante a transformação de fase do suporte e outra após a formação dos poros deste suporte. Isto pode ser uma explicação para a formação de poros um pouco maiores na amostra 2NPA(0,2). Desta maneira, as partículas presentes nos poros maiores apresentam maior mobilidade e conseqüentemente, maior tendência à aglomeração durante os tratamentos térmicos subseqüentes. A Figura 4.16 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> do tipo IV, associada à presença de mesoporos.

#### 4.13 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) - catalisadores

Técnicas de caracterização de superfícies como XPS e DRIFTS-CO foram empregadas com a finalidade de explorar a estrutura de superfície, os sítios ativos e se há a presença de resíduos de compostos carbonáceos após os tratamentos térmicos. Os resultados obtidos dos ajustes dos espectros de XPS estão apresentados na Tabela 4.4 considerando significativo um deslocamento em energia acima de 0,5 eV.

Embora as linhas de fotoemissão da Pt mais intensas sejam os níveis da Pt 4f, ocorre uma sobreposição destes níveis pela presença dos picos muito intensos do Al 2p. Conseqüentemente, a região de energia de menor intensidade da Pt, os picos largos da região da Pt4d foram medidos para todas as amostras. A calibração dos picos foi feita com base no pico do C 1s.

Os dados de XPS dos xerogéis 2NPA(0,2) e 2NPA(10), apresentados na Tabela 4.4, mostram um pequeno deslocamento para maior energia em relação à energia de ligação do padrão da folha de Pt. Isto se deve provavelmente a uma leve oxidação da Pt após a etapa de incorporação das nanopartículas durante a síntese da alumina. Por outro lado, após a etapa de calcinação dos precursores, não foram verificadas variações no estado de oxidação da Pt em relação aos xerogéis e a Pt permaneceu portanto, parcialmente oxidada nas amostras estudadas. Os resultados de XANES apresentados na Figura 4.14 mostram, entretanto, que a Pt se oxida completamente na amostra 2NPA(10). No entanto, a técnica de XPS mede somente a superfície da amostra e a técnica de XANES é uma técnica bulk e, por isso são técnicas complementares.

**Tabela 4.4:** Energias de ligação (EL) de Pt 4d5/2 e composição atômica de superfície dos nanocatalisadores de Pt antes e após os tratamentos térmicos.

amostra		EL (eV)	Concentrações					Razões			
		Pt 4d5/2	O	N	Pt	C	Al	C/Al	Pt/C	Pt/Al	Pt/O
2NPA(0,2) xerogel		314,9	59,6	0,5	0,1	9,6	30,3	0,38	0,010	0,003	0,002
2NPA(10) xerogel		315,1	54,0	1,2	0,1	18,7	27,0	0,75	0,005	0,004	0,002
2NPA (0,2)	He	314,9	54,1	0,5	0,1	10,2	35,1	0,29	0,008	0,003	0,002
	ar	315,4	57,0	0,3	0,1	3,2	39,4	0,10	0,028	0,002	0,002
	H <sub>2</sub>	314,9	54,6	0,4	0,1	3,8	41,0	0,10	0,022	0,002	0,002
2NPA(10)	ar	315,1	58,0	0,4	0,1	3,3	38,3	0,10	0,030	0,002	0,002
	H <sub>2</sub>	314,7	55,1	0,5	0,1	3,7	40,6	0,10	0,026	0,002	0,002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ar	-----	59,1	0,4	---	5,2	35,3	0,15	-----	-----	-----
	H <sub>2</sub>	-----	58,6	0,5	---	4,9	35,9	0,14	-----	-----	-----

Padrões: Folha de Pt (Pt<sup>0</sup>) =313,6 eV e PtO<sub>2</sub>=316,8 eV

A estabilização de um mais alto estado de oxidação da Pt em relação ao padrão de Pt metálica foi atribuída por Shyu e colaboradores a alguma interação entre Pt e alumina, em que a Pt é estabilizada no suporte [133]. Entretanto, no método sol-gel utilizado para a preparação do suporte sol-gel a alumina pode encapsular as nanopartículas de Pt, o que leva a uma interação metal-suporte mais forte em relação aos catalisadores preparados através do método de impregnação [6, 119, 134].

As altas concentrações de C e as razões Pt/C obtidas para os xerogéis indicam que uma maior quantidade de C recobre as partículas de Pt na superfície na amostra 2NPA(10) em relação a amostra 2NPA(0,2). Isto é esperado já que um excesso de PVP foi adicionado a estas partículas durante a síntese. Além disso, a concentração de Al após os tratamentos térmicos aumenta, indicando que a ocorrência do processo de desidratação da boehmita resultou na exposição do Al na superfície.

A razão C/Al obtida dos ajustes dos espectros confirmaram que nenhum resíduo de C recobre os catalisadores após as etapas de calcinação em ar sintético, quando comparados com a razão obtida para o suporte alumina (sem PVP). Adicionalmente, os resultados apresentados para o tratamento térmico em He da amostra 2NPA(0,2) indicaram a presença de C residual na superfície e que a etapa de calcinação em ar sintético subsequente é necessária para a remoção completa do PVP da superfície. Estes dados corroboram com os resultados apresentados na Figura 4.10.

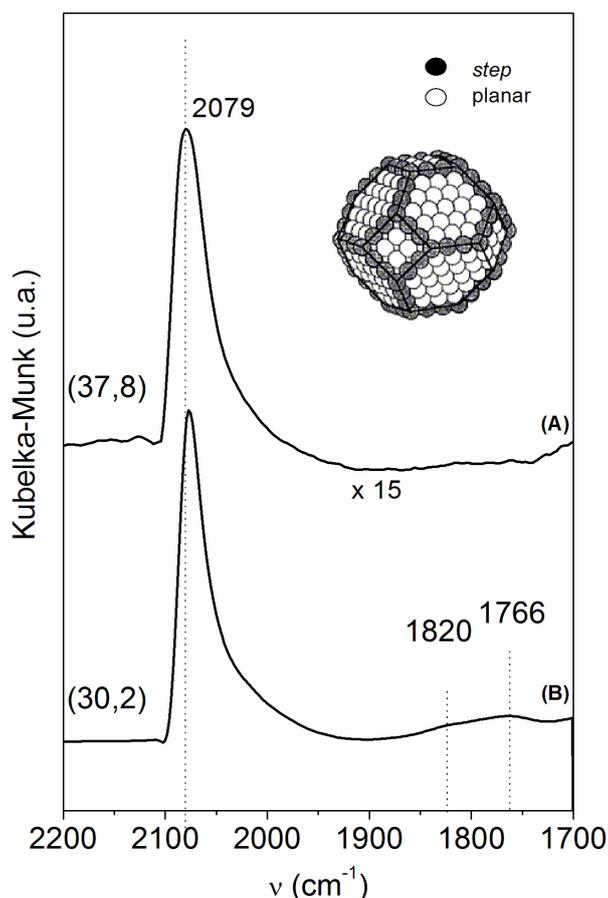
Interessante que a razão Pt/Al diminui após os tratamentos térmicos para ambas as amostras sugerindo um encapsulamento das partículas de Pt pelo suporte. Adicionalmente, após as etapas de calcinação e redução as razões Pt/C, Pt/Al e Pt/O foram muito similares entre as amostras estudadas, confirmando a eficiência dos tratamentos térmicos na remoção do C da superfície e também estabilidade das partículas no suporte.

#### **4.14 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)**

A adsorção do CO tem sido utilizada como sonda para estudos de superfície local, estrutura e geometria [1]. A posição e forma da banda de adsorção do CO sugerem a coordenação de sítios de Pt. Assim, medidas de DRIFTS-CO dos catalisadores 2NPA(0.2) e 2NPA(10) após calcinação e redução foram realizadas e estão apresentadas na Figura 4.17.

Os espectros mostram perfil similar de bandas em que uma banda principal em aproximadamente  $2079\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada ao CO adsorvido linearmente em sítios de Pt [135]. Alguns autores associam esta banda ao CO adsorvido em planos mais densamente confinados na estrutura e átomos coordenados insaturadamente em superfícies de Pt do tipo *step* [1, 136]. Por outro lado, outros autores associam uma banda em  $2076\text{ cm}^{-1}$  ao CO linearmente adsorvido em átomos da superfície que compõem arranjos, interagindo com superfícies de alumina [137]. Além disso, a intensidade da banda do CO adsorvido em 2NPA(10) é superior em relação a 2NPA(0,2) após a redução, sugerindo que há mais sítios de Pt disponíveis em

2NPA(10), de acordo com o fator de multiplicação (x15) na Figura 4.17. Adicionalmente, a amostra 2NPA(10) apresenta bandas de baixa frequência (LF) em 1820 e 1764  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1820  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada ao CO do tipo ponte adsorvido em dois átomos de Pt [136], confirmando a presença de sítios planares. A banda em 1764  $\text{cm}^{-1}$  é tipicamente associada a espécies de CO altamente coordenadas, provavelmente em sítios do tipo tridentado [138, 139]. Estes resultados corroboram com trabalhos anteriores do grupo [6].



**Figura 4.17:** DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores (a) 2NPA(0,2) e (b) 2NPA(10) após redução.  $P_{\text{CO}} = 10$  torr. Os valores de FWHM estão mostrados entre parênteses.

O parâmetro largura à meia altura (FWHM) da banda do CO linear é sensível ao tamanho de partícula do cluster de Pt, assim este fator em 2NPA(0,2) é 37,8 e para 2NPA(10) o fator é 30,2, sugerindo maior tamanho de partícula no catalisador 2NPA(0,2) após a redução em  $\text{H}_2$  a 500  $^{\circ}\text{C}$ . Com base nestes dados, um modelo com

morfologia da partícula e sítios está sugerido na Figura 4.17, entretanto é necessário uma investigação mais precisa com o auxílio de outras técnicas de caracterização que estimem distâncias de ligação entre os átomos no arranjo como EXAFS, por exemplo.

Tendo em vista os resultados apresentados neste capítulo, o catalisador 2NPA(10) parece ser um bom candidato para aplicações em reações sensíveis à estrutura em condições mais severas de operação. Resultados de TEM e EXAFS de nanocatalisadores de Pt (~0,5%Pt) cujas partículas foram preparadas por metodologia semelhante, porém menor teor de Pt, mostraram boa estabilidade em condições de reforma a vapor do metano a 500 °C [6].

Neste trabalho, utilizou-se uma metodologia similar na preparação de nanopartículas de Pt com tamanhos de partícula similar e maior teor de Pt (~2%Pt) na composição do catalisador em relação ao trabalho de Prieto e colaboradores cujos catalisadores foram preparados com ~0,5%Pt [6]. Desta forma, novas perspectivas se abrem para estudos utilizando este material para um maior entendimento da estrutura eletrônica do catalisador em outras reações sensíveis à estrutura. Para isto, técnicas de caracterização *in situ* são imprescindíveis para a compreensão do comportamento do catalisador nas condições operacionais.

#### 4.15 Conclusões parciais

Nanocatalisadores de Pt/alumina foram preparados pela incorporação das soluções coloidais de nanopartículas de Pt, contendo diferentes concentrações de PVP, em uma alumina sintetizada via metodologia sol-gel. A razão PVP/Pt utilizada na síntese das partículas foi o fator determinante na estabilidade das partículas no suporte. Uma menor razão PVP/Pt foi utilizada durante a síntese das nanopartículas levou à formação de aglomerados de Pt após a calcinação, possivelmente devido à maior mobilidade das partículas no suporte. Por outro lado, a adição de um excesso de PVP não causou aglomeração das partículas, em função de uma interação entre as nanopartículas protegidas pelo PVP e a alumina. No entanto, uma investigação mais criteriosa a respeito desta interação se faz necessária. As partículas preparadas com maior razão PVP/Pt apresentaram estabilidade térmica nas condições utilizadas e é bom

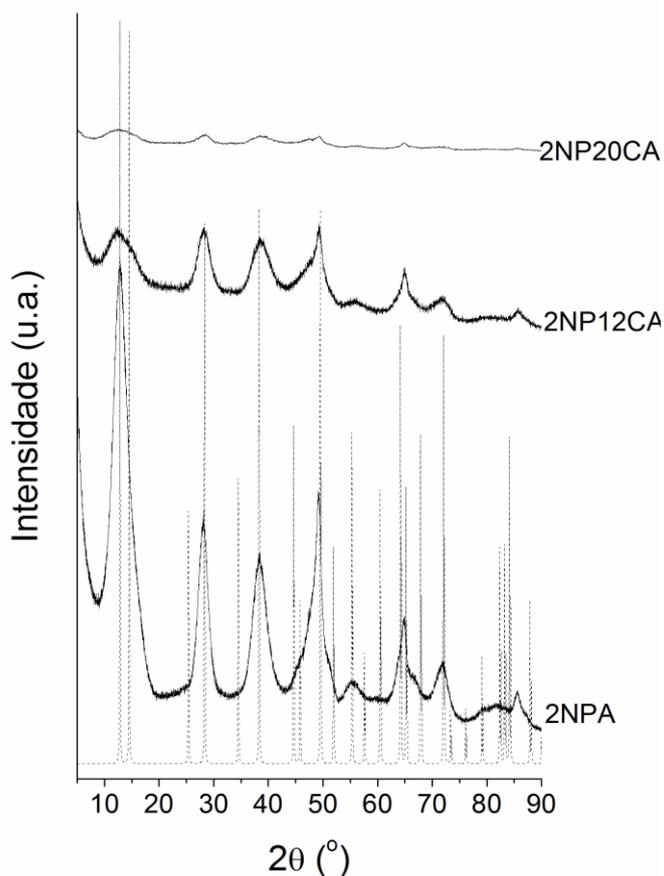
candidato para estudos posteriores em reações sensíveis à estrutura que operam em condições mais drásticas.

## Capítulo 5

Neste capítulo será abordada a caracterização estrutural de catalisadores preparados à base de nanopartículas de Pt suportadas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Como fase metálica optou-se por escolher as nanopartículas de Pt que se mostraram mais estáveis quando submetidas a tratamentos térmicos, ou seja, aquelas que foram preparadas com razão  $\text{PVP/Pt} = 10$ . Este capítulo também contém uma análise a respeito da aplicação destes materiais como catalisadores para a reação de deslocamento gás-água e o estudo do efeito do teor de cério e do método de preparação do catalisador nesta reação. Com base em técnicas de caracterização *in situ* o mecanismo de reação foi proposto.

## 5.1 Difração de raios X (DRX)

Através da análise dos perfis de difração de raios X apresentados na Figura 5.1, pode-se afirmar que, por meio da técnica sol-gel utilizada neste trabalho, foi possível a obtenção de materiais com estrutura característica de pseudo-boehmita [140], com os picos característicos em  $2\theta = 12, 28, 38, 48, 55, 64, 72, 86^\circ$ . Conforme apresentado nos difratogramas do Capítulo 4 (Figura 4.6) correspondentes aos xerogéis a incorporação das soluções coloidais à alumina sol-gel não afetou a cristalinidade da boehmita.



**Figura 5.1.** Difratogramas de raios X dos xerogéis 2NPA, 2NP12CA e 2NP20CA antes da calcinação. As linhas pontilhadas correspondem ao padrão de boehmita.

Nota-se que a adição de  $\text{CeO}_2$  à síntese da alumina sol-gel resultou em um alargamento nos picos de difração indicando que a presença do cério ocasionou mudanças na estrutura cristalina dos xerogéis. A redução na intensidade dos picos de

difração da pseudo-boehmita pode ser decorrente da propriedade de maior absorção de raios X que os átomos de cério apresentam em relação ao alumínio. Contudo esta diminuição de cristalinidade foi acompanhada com uma pequeno decréscimo do tamanho de cristalito aparente de 1,4 para 1,3 nm, aumentando-se o teor de cério de 12 para 20%, conforme apresentado na Tabela 5.1.

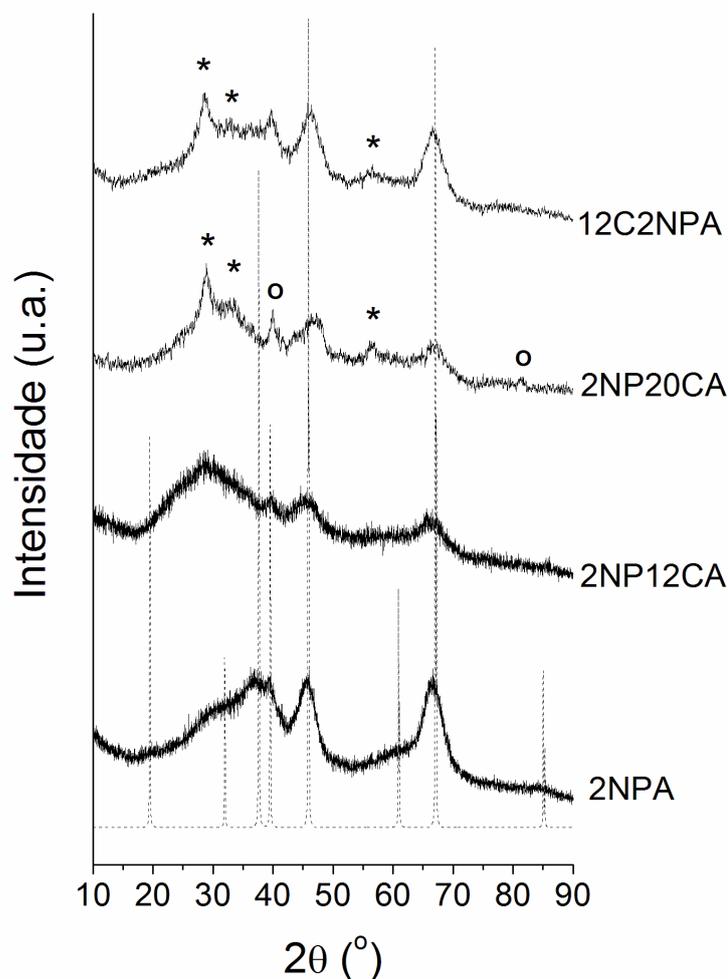
**Tabela 5.1** Tamanho de cristalito de boehmita (AlOOH) estimado pela equação de Scherrer.

Amostra	$D_{\text{AlOOH}}$ (nm)
2NPA	2,2
2NP12CA	1,4
2NP20CA	1,3

A literatura relatou este efeito anteriormente em que houve um aumento do espaçamento do plano (020) em pseudoboehmitas decorrente do excesso de água entre suas camadas [141, 142]. Contudo, nestas amostras não é possível observar um claro deslocamento do pico de difração em  $2\theta = 12^{\circ}$ . Ferreira e colaboradores [143] mostraram que os xerogéis contendo Ce resultam em uma fase de óxidos misto pouco cristalina quando submetidos a tratamento térmico em atmosfera inerte. A cristalização da fase  $\gamma$ -alumina e  $\text{CeO}_2$  ocorre apenas quando tratado em atmosfera oxidante. Sugere-se que a adição de Ce(III) durante a síntese da boehmita interfere na substituição do Al na rede da boehmita causando assim um desordem “em curto espaço”. Esta substituição de átomos de Al por Ce na rede da alumina contribui para o decréscimo da intensidade de difração com o aumento do teor de Ce, embora pouco expressiva.

Após a calcinação dos xerogéis dos catalisadores observou-se o aparecimento de picos referentes à estrutura  $\gamma$ -alumina, conforme evidenciado nos difratogramas apresentados na Figura 5.2. Além disso, verificou-se o aparecimento de picos característicos da fase fluorita da ceria nas amostras 2NP20CA e 12C2NPA, conforme destacado com um asterisco na Figura 5.2. No entanto, observa-se que o aumento do teor de cério nas amostras e suportes provocou um decréscimo da cristalinidade dos

picos de difração. Por outro lado, a presença de picos pouco expressivos referentes à fase fluorita da ceria na amostra 2NP12CA indicam que o mesmo está presente na forma de pequenos cristais bem dispersos na superfície da alumina.



**Figura 5.2.** Difratomogramas de raios X dos catalisadores após a calcinação a 500 °C em ar sintético por 4 h. As linhas pontilhadas correspondem ao padrão de  $\gamma$ -alumina. Os símbolos \* se devem à indicação de fase fluorita da ceria e o Pt metálica fcc.

Observou-se a cristalização do pico acerca de 39 ° e o aparecimento de um pico em  $2\theta = 81,2$  °, ambos característicos de linhas de difração da Pt com estrutura fcc. Isto fornece indícios da ocorrência de aglomeração da Pt no catalisador 2NP20CA durante a etapa de calcinação, decorrente da perda de estabilidade da partícula de Pt na presença de maiores teores de Ce. O diâmetro de cristalito de Pt encontrado foi de 7,7 nm, o qual foi medido com base na largura à meia altura (FWHM) do pico em 81,2 °, utilizando-se

a equação de Scherrer. Este efeito não foi observado para os demais catalisadores. Estes dados mostram diferenças no processo de remoção do PVP e estabilização das nanopartículas quando na presença de Ce, em relação ao catalisador contendo de Pt suportado em alumina apresentados no capítulo 4. No entanto, é preciso avaliar como este estudo afetará a atividade do catalisador em condições reacionais.

Os tamanhos médios de cristalitos aparentes foram medidos utilizando-se a equação de Scherrer e estão apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Tamanho de cristalito de CeO<sub>2</sub> estimado pela equação de Scherrer.

Catalisador	D <sub>CeO<sub>2</sub></sub> (nm)
2NP12CA	n.d.
2NP20CA	2,0
12C2NPA	2,0

n.d. = tamanho de cristalito não detectável por DRX.

## 5.2 Área superficial específica e volume de poros

A Tabela 5.3 apresenta os resultados das propriedades texturais obtidas por intermédio das análises de fisissorção de N<sub>2</sub>, para os catalisadores após tratamento em ar a 500 °C. As isotermas de fisissorção estão apresentadas na Figura 5.3.

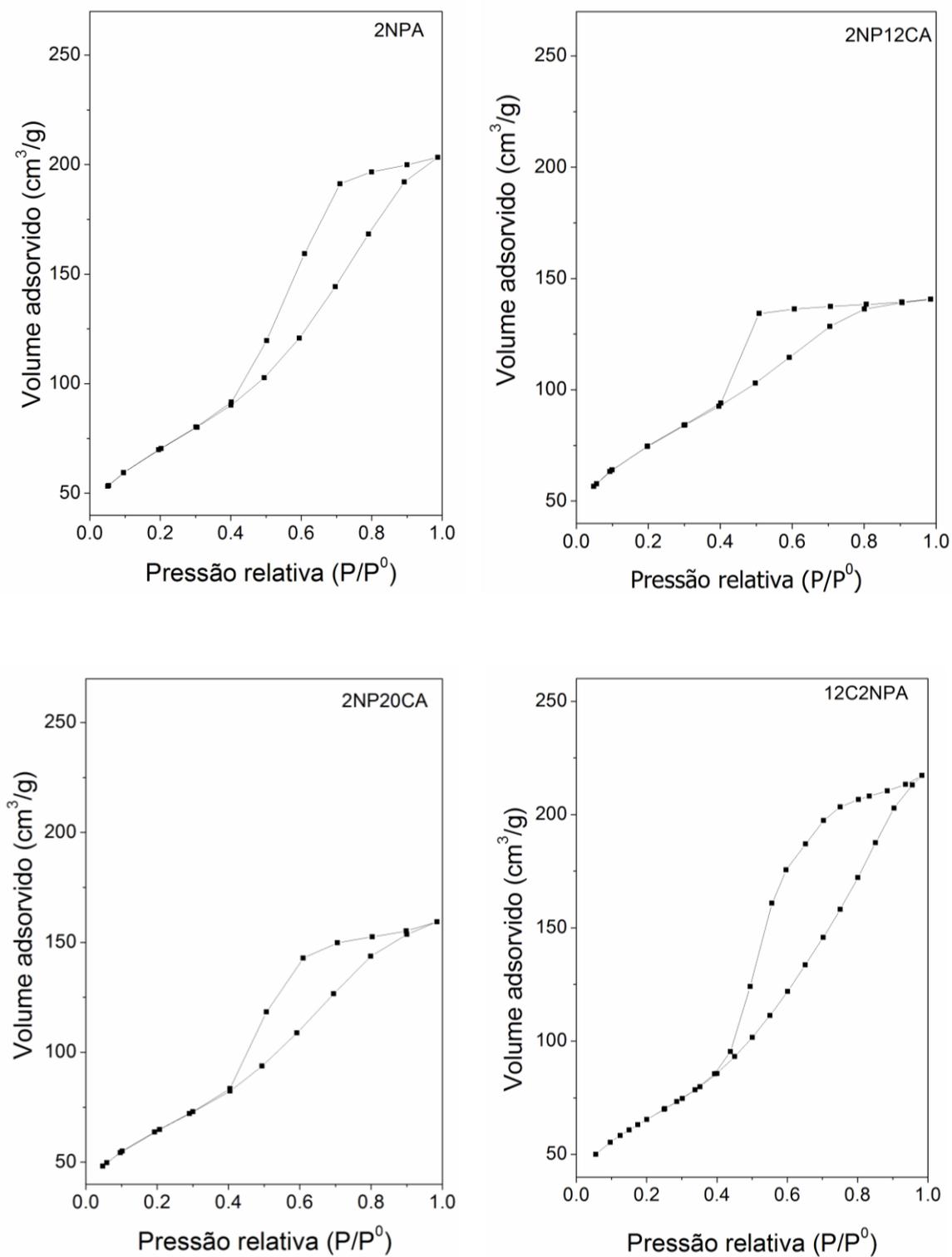
**Tabela 5.3:** Propriedades texturais e estruturais dos suportes e catalisadores.

Catalisador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volume poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro poros (nm)
2NPA	282	0,3	3,8
2NP12CA	251	0,3	3,8
2NP20CA	227	0,3	4,5
12C2NPA	234	0,3	5,7
Pt/CeO <sub>2</sub>	92	0,2	3,3

Observa-se na Tabela 5.3 que há uma diminuição nas áreas superficiais com a adição de cério ao suporte. Vazquez e colaboradores [114] associaram este efeito de diminuição da área superficial à incorporação de óxidos de terras raras ( $\text{CeO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) na rede da alumina durante o processo de síntese sol-gel. Desta maneira, o decréscimo nas propriedades estruturais pode estar relacionado à incorporação de  $\text{CeO}_2$  na rede da alumina. No entanto, o aumento no diâmetro dos poros com o aumento do teor de cério de 12 para 20% pode ser explicado pelo aumento no tamanho das partículas de cério, conforme os resultados de DRX apresentados na Tabela 5.2.

A amostra 12C2NPA apresentou menor área superficial e poros com maior diâmetro quando comparada ao catalisador 2NPA, provavelmente decorrente do método de preparação desta amostra. A adição de cério sobre a uma amostra 2NPA calcinada promoveu então o depósito de pequenas partículas de Ce no interior dos poros do catalisador, o que explica a menor área superficial.

Por intermédio das curvas apresentadas na Figura 5.3 é possível verificar que todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, a qual caracteriza a existência de mesoporos e histerese do tipo H2, associada à presença de poros do tipo tinteiro [144].



**Figura 5.3:** Isothermas de adsorção e dessorção para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA.

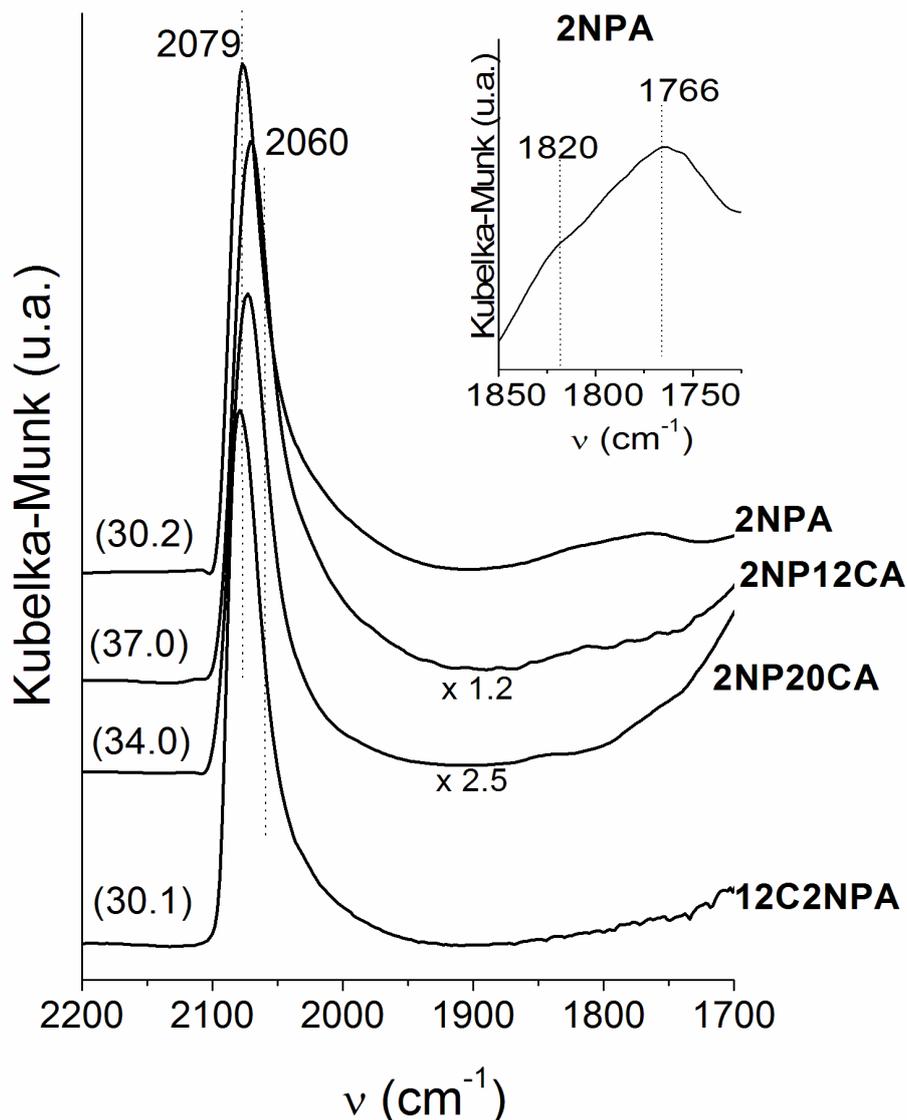
### 5.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

A Figura 5.4 apresenta os espectros de DRIFT do CO adsorvido sobre catalisadores após redução a 500 °C na região entre 2200 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , cujo intervalo em número de onda permite o estudo das interações entre a molécula de CO e os átomos de Pt presentes na superfície do catalisador [136].

Segundo Riguetto e colaboradores [136], a presença de bandas do CO adsorvido na região de alta frequência (2079 e 2060  $\text{cm}^{-1}$ ) em catalisadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  está relacionada com a presença de partículas pequenas de Pt, expostas sobre a superfície do catalisador. A banda em 2079  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao CO linearmente adsorvido (Pt-CO) nos sítios de Pt de maior coordenação [136] e a banda em 2060  $\text{cm}^{-1}$  é comumente associada à adsorção do CO no modo linear em sítios de Pt do tipo cantos e defeitos [136, 137], predominante nas amostras contendo Ce.

A menor intensidade das bandas do CO linear nos catalisadores contendo ceria sugere recobrimento parcial dos sítios de Pt pelo suporte, de acordo com o fator de multiplicação representado em cada espectro. Além disso, o aumento do teor de ceria de 12 para 20% favoreceu o aumento deste recobrimento. Entretanto, este efeito não foi observado para o catalisador 12C2NPA, o que indica acessibilidade destes sítios de Pt ao CO.

A posição da banda do CO adsorvido linearmente nos sítios de Pt (2079  $\text{cm}^{-1}$ ) foi muito similar entre os catalisadores, o que indica densidade eletrônica na superfície similar. Isto sugere que a densidade eletrônica disponível para a retro-doação para o orbital  $2\pi$  da molécula de CO é semelhante entre os catalisadores. Estes dados estão de acordo com os experimentos realizados por Prieto e colaboradores [6].



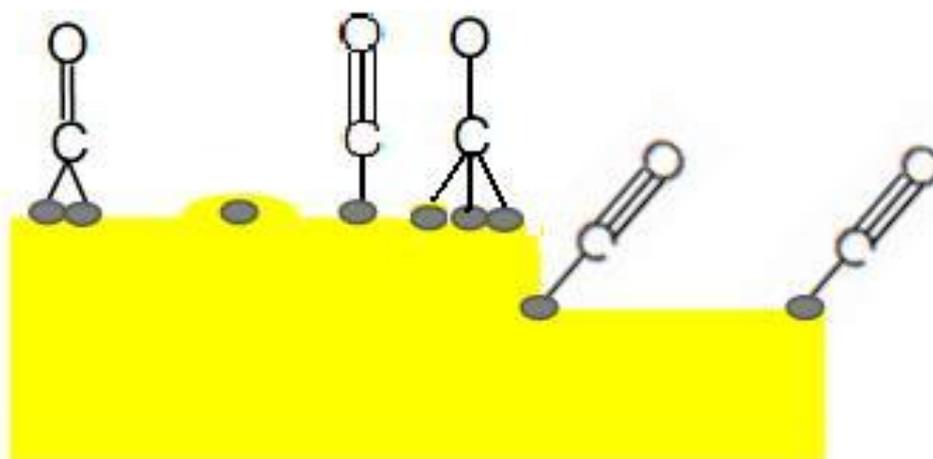
**Figura 5.4:** Espectros de DRIFT do CO adsorvido para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA.

O catalisador 2NPA mostrou, na região de baixa frequência, duas bandas sobrepostas em 1820 e 1766  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser associadas ao CO adsorvido em dois átomos de Pt da superfície, na forma de ponte [135]. A banda em 1820  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao CO adsorvido na forma de ponte em sítios planares de Pt. De acordo com Riguetto e colaboradores [136], a presença desta banda pode estar relacionada com a existência de espécies de Pt com maior densidade eletrônica. Tais bandas foram suprimidas pela presença do cério, de modo que não foram observadas para os catalisadores promovidos. Isto pode estar relacionado a um efeito geométrico do  $\text{CeO}_x$  recobrendo as NPs-Pt. [136].

A banda em  $1766\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada às espécies de CO altamente coordenadas, provavelmente em sítios do tipo tridentado [138, 139]. Esta banda foi também observada em catalisadores de Pt suportados em alumina preparados de maneira similar, recentemente publicados por nosso grupo [6].

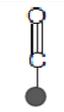
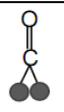
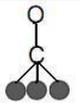
Tendo em vista que o parâmetro largura à meia altura (FWHM) da banda do CO linear é sensível ao tamanho de partícula do *cluster* de Pt, o aumento da FWHM associada à assimetria da banda do CO linear nos catalisadores contendo ceria indica uma distribuição de tamanhos de partículas mais larga em relação aos catalisadores sem ceria como promotor. Catalisadores de Pt suportados em alumina apresentam o fator FWHM de aproximadamente  $50\text{ cm}^{-1}$  e assimétrica. Ao contrário, os catalisadores aqui apresentados foram preparados com tamanho de partícula de Pt muito similar, com distribuição estreita de tamanhos, o que explica menores valores obtidos para o fator FWHM.

Um esquema sobre os modos de ligação do CO em superfícies de Pt e as respectivas posições das bandas está representado na Figura 5.5 e na Tabela 5.4.



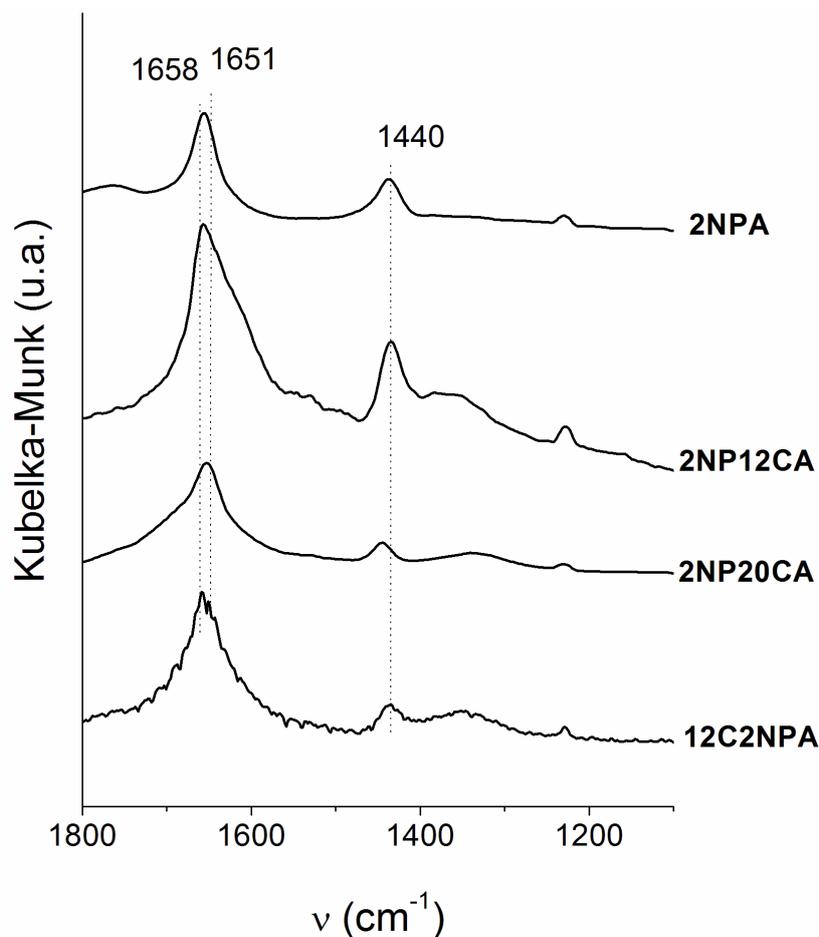
**Figura 5.5:** Diferentes tipos de interações entre a molécula de CO e as partículas de Pt na superfície dos catalisadores.

**Tabela 5.4:** Posições das diferentes interações entre a molécula de CO com átomos de Pt superficiais.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Tipos de ligação	
2079		CO adsorvido na forma linear em superfícies planas ou sítios do tipo terraços
2060		CO adsorvido na forma linear em cantos ou defeitos
1820		CO adsorvido na forma de ponte em sítios planares de Pt
1766		CO adsorvido na forma tridentada em três sítios planares de Pt

Conforme ilustrado na Figura 5.5 e na tabela 5.4 e de acordo com o discutido anteriormente, os catalisadores estudados neste trabalho apresentaram três tipos de interações entre as moléculas de CO e as partículas de Pt superficiais. Tais interações foram ocasionadas, possivelmente, pela presença de espécies de Pt com diferentes densidades eletrônicas.

A Figura 5.6 apresenta os espectros de DRIFT do CO adsorvido na superfície dos catalisadores na região entre 1800 e 1100 cm<sup>-1</sup>. De acordo com a literatura [103, 145], as bandas presentes no intervalo de 1800 e 1100 cm<sup>-1</sup> são características de espécies do tipo carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bicarbonatos (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carboxilatos (COO<sup>-</sup>) e formiatos (HCOO<sup>-</sup>), resultado da quimissorção da molécula de CO na superfície do suporte.

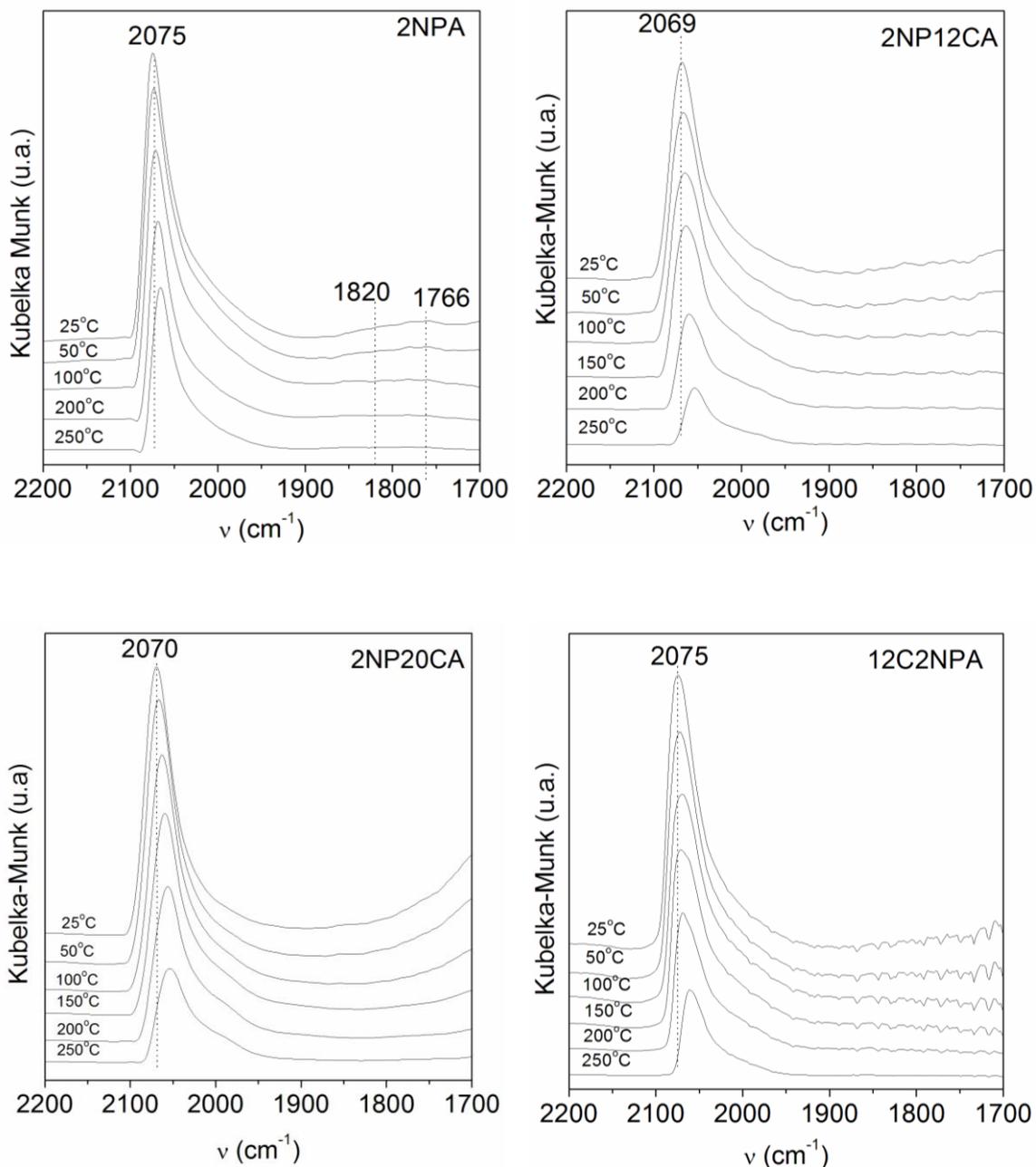


**Figura 5.6:** Espectros de DRIFT do CO adsorvido para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA na região de carbonatos.

Comparando os espectros apresentados na Figura 5.6 podem-se notar algumas mudanças na superfície dos catalisadores. A adição de 12%Ce à boehmita durante a síntese sol-gel (catalisador 2NP12CA) levou a um aumento na largura das bandas referentes às espécies bicarbonatos em 1658 e 1651  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, a adsorção de CO sobre o catalisador 2NP20CA não resultou em mudanças significativas em relação a amostra 2NPA. O Ce impregnado sobre o catalisador 2NPA, amostra 12C2NPA, causou um pequeno aumento e alargamento das bandas relativas a espécies bicarbonatos em 1658 e 1651  $\text{cm}^{-1}$ , em comparação ao catalisador 2NPA.

Os perfis de dessorção à temperatura programada de CO (TPD-CO) na região de 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$  para os catalisadores estudados estão apresentados na Figura 5.7. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente (25 °C) após aquecimento em cada temperatura indicada em cada perfil de TPD da Figura 5.7. Os resultados de dessorção

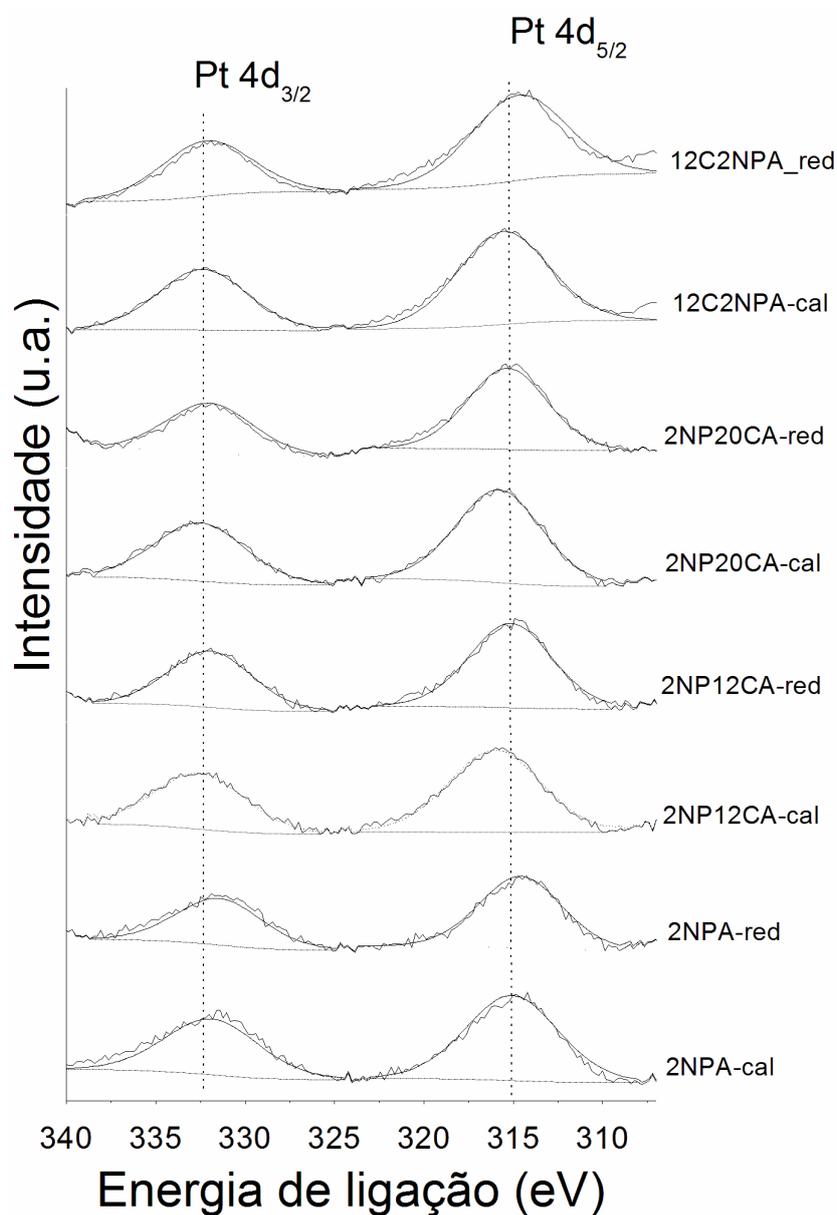
de CO revelam que a banda associada à espécie de CO adsorvido no modo linear, desdormem em temperaturas acima de 100 °C e deslocam para frequências mais baixas para todos os catalisadores, sugerindo a ocorrência do efeito dipolo-dipolo. As bandas em baixa frequência (1820 e 1766  $\text{cm}^{-1}$ ) do catalisador 2NPA são desdormidas em temperaturas próximas a 100 °C.



**Figura 5.7:** Espectros de TPD-CO adsorvido sobre os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA.



De acordo com dados da literatura [146], a Pt metálica apresenta picos na região 4d em 332 e 315 eV, correspondentes a emissão dos fotoelétrons  $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$ , respectivamente conforme demonstrado na Figura 5.8.



**Figura 5.8:** Espectros de XPS na região de Pt 4d das amostras de catalisadores após calcinação e redução a 500 °C.

No entanto, duas componentes podem estar associadas às espécies de Pt na forma oxidada e reduzida [133] sendo a espécie oxidada  $Pt^{\delta+}$  de maior energia de

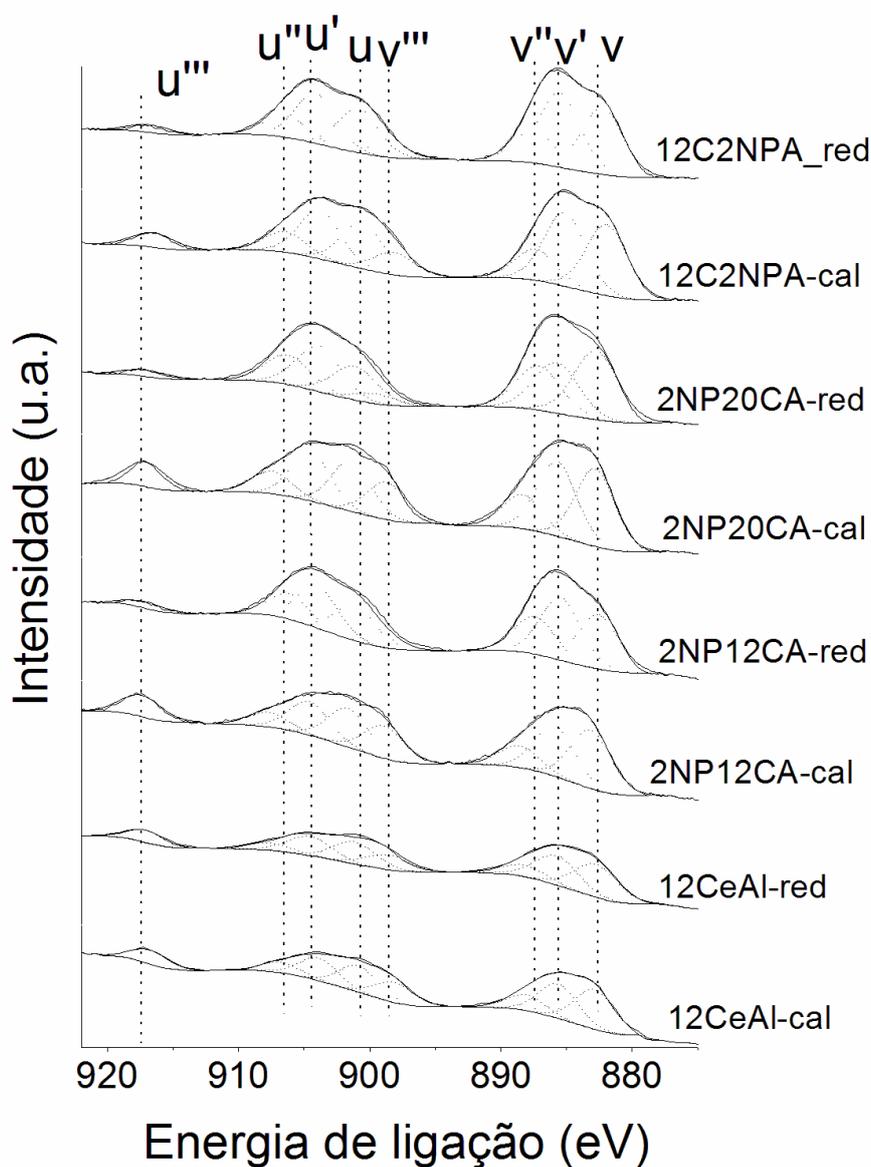
ligação. Medidas foram realizadas para os padrões de folha de Pt e PtO<sub>2</sub>, conforme apresentado na Tabela 5.5, onde se pode observar que os valores de energias de ligação obtidos para a Pt metálica e PtO<sub>2</sub> foram 313,6 e 316,8 eV, linhas que estão de acordo com os dados de Shyu et al [146]. Desta forma, obtiveram-se energias de ligação neste intervalo para a Pt 4d para os catalisadores medidos. Este fato sugere, portanto, que embora nanopartículas de Pt metálicas tenham sido adicionadas à alumina durante a síntese sol-gel, parte da Pt encontra-se oxidada após a etapa de calcinação. Por outro lado, a etapa de tratamento térmico em H<sub>2</sub> dos catalisadores levou à redução parcial da Pt em todos os catalisadores, de modo que um caráter  $\delta^+$  permaneceu na superfície do catalisador. Este caráter foi mais expressivo nos catalisadores 2NP12CA e 2NP20CA, em função da maior energia de ligação encontrada para a Pt 4d. Isto pode estar relacionado a alguma interação entre a Pt e o suporte. Shyu e colaboradores [146] e Tiernan e colaboradores [147] ao estudar catalisadores de Pt suportados em óxidos de ceria observaram efeitos de forte interação da Pt com a ceria após tratamentos térmicos de envelhecimento do suporte a 600 °C. Eles sugeriram a presença de uma camada de óxido de Pt interagindo com a ceria na forma O-Pt-O-Ce-O recobrando a Pt metálica.

Com relação aos ajustes realizados para a região de fotoemissão do Ce 3d, os parâmetros de análise a serem considerados são:  $u''''$  cuja área está relacionada à presença de Ce(IV) na superfície e razão entre as componentes  $v'/v$  cujo aumento se deve à predominância do estado de oxidação Ce(III). As denominações u e v referem-se aos componentes spin-órbita Ce 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente e podem ser melhor visualizadas na Figura 5.9, correspondente aos ajustes dos espectros das amostras e suportes na região do Ce 3d.

A concentração dos elementos O, Pt, Al e Ce obtida por meio dos ajustes dos espectros foi muito similar entre os catalisadores, onde pequenas variações principalmente nas energias de ligação do O e Al, foram observadas após a etapa de redução dos catalisadores. O maior teor de Ce na amostra 2NP20CA foi evidenciado por sua maior concentração na superfície (2%) em relação aos catalisadores contendo 12%Ce em sua composição (1,4 para 2NP12CA e 1,1% para 12C2NPA).

A razão Ce/Al representa a relação entre as intensidades relativas dos picos Ce 3d e Al 2s, que relaciona a proporção entre Ce e Al na superfície do suporte, sugerindo o grau de interação entre elas. As razões Pt/Al e Pt/Ce+Al representam a proporção de sítios de Pt que estão na superfície do suporte. Os resultados destas razões obtidas dos

ajustes dos espectros para os catalisadores estudados sugerem alguma similaridade. Não foram observadas modificações destas razões para cada amostra após o tratamento em  $H_2$ , em relação à amostra calcinada. O mesmo foi verificado para os suportes.



**Figura 5.9:** espectros de XPS na região de Ce3d das amostras de catalisadores e suporte 12CeAl após calcinação e redução a 500 °C.

Uma correlação entre a área do pico  $u'''$  e o teor de Ce presente na amostra permite uma estimativa da porcentagem de Ce(IV) na superfície, conforme estudo realizado por Riguetto e Shyu e colaboradores. Os resultados da porcentagem de  $CeO_2$

na superfície dos catalisadores está apresentado na Tabela 5.5 entre parênteses. Os dados indicam que uma menor porcentagem de Ce(IV) foi encontrada na superfície da amostra 2NP12CA (65%) em relação à amostra 2NP20CA (48%) e um valor ainda menor foi obtido para a amostra 12C2NPA. Conforme os resultados de DRX apresentados na Figura 5.2 e Tabela 5.2 o cério apresenta-se mais segregado nas amostras 2NP20CA e 12C2NPA, portanto, esperava-se uma maior porcentagem de Ce(IV) na superfície em relação ao cerio altamente disperso presente na amostra 2NP12CA. Entretanto, a oxidação de pequenas partículas de cerio presentes na superfície da amostra 2NP12CA parece ter sido facilitada durante a calcinação, em função da maior porcentagem de Ce(IV) encontrada em sua superfície.

Por outro lado, a razão entre a área do pico  $u'''$  e a área de Ce 3d foi muito similar entre as amostras após a redução, indicando que aproximadamente a mesma quantidade de Ce (IV), cerca de 26%, permaneceu na superfície após o tratamento em  $H_2$ .

Em comparação com as amostras de catalisadores, o suporte 12CeAl apresentou maior concentração de Ce(IV) na superfície após a redução. Destaca-se neste ponto, o papel da Pt presente nos catalisadores auxiliando a redução da ceria, provavelmente por *spillover* de  $H_2$  no metal [70, 102].

### **5.5 Dispersão Metálica Aparente determinada pela Reação de Desidrogenação do Cicloexano**

Em geral, técnicas como quimissorção de  $H_2$  ou CO são empregadas para estimar a dispersão metálica de catalisadores. Entretanto, em catalisadores à base de óxidos de cério pode ocorrer adsorção de gases no suporte via *spillover*, o que torna esta medida super estimada [148, 149]. Neste contexto, reações modelo como a desidrogenação do cicloexano representam alternativas para a estimativa da medida indireta da dispersão metálica [64, 148, 150]. A desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura, em outras palavras, a taxa de reação independe do tamanho de partícula ou dos planos cristalográficos expostos, sendo dependente apenas do número de sítios ativos expostos na superfície do catalisador. Os resultados de

dispersão aparente e taxas de reação a 270 °C para a desidrogenação do cicloexano estão apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6:** Taxas de desidrogenação do cicloexano obtidas em 270 °C e dispersão para os catalisadores.

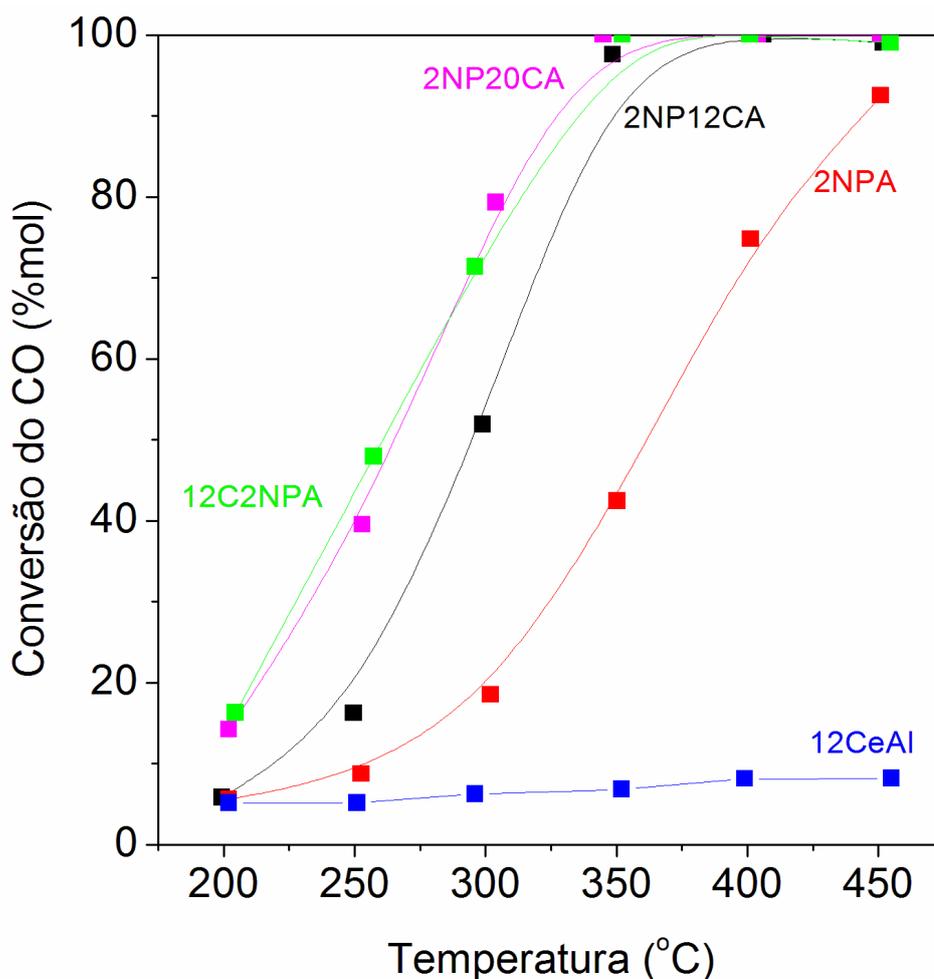
<b>Catalisadores</b>	<b><math>r_{DCE} * 10^{-5}</math> (mol/s.g<sub>cat</sub>)</b>	<b>Dispersão aparente (%)</b>
2NPA	4,44	54
2NP12CA	3,89	48
2NP20CA	2,23	27

Os dados apresentados na Tabela 5.6 indicam que o catalisador 2NPA apresentou maior dispersão metálica aparente (54%) frente aos catalisadores promovidos com ceria. Adicionalmente, observou-se que o aumento do teor de cério na amostra de 12 para 20% levou a uma diminuição da dispersão de 48 para 27%, dados que corroboram com os resultados de área superficial específica apresentados na Tabela 5.2 e com os dados de DRX mostrados na Figura 5.2. Estudos realizados por Araújo e colaboradores [151] utilizando catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos de lantânio-alumina sugerem que a diminuição da dispersão aparente com o aumento do teor de lantânio na amostra está relacionado com um recobrimento das partículas metálicas de Pt pelo óxido de lantânio. Desta maneira, sugere-se que a diminuição da dispersão com o aumento do teor de cério pode ser devido ao recobrimento das nanopartículas de Pt pelo suporte e também decorrente da aglomeração parcial das partículas, conforme confirmado nas medidas de DRX apresentadas na Figura 5.2. Em preparação de catalisadores muito similar, porém utilizando-se menos PVP durante a síntese Meira [113] observou menores valores de dispersão metálica aparente para catalisadores de 2%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%) e 2%Pt/12%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%) do que os valores obtidos para os catalisadores 2NPA (54%) e 2NP12CA (48%) ,respectivamente, de acordo com os dados da Tabela 5.6. A aparente contradição entre estes dados e os dados aqui apresentados pode ser explicada, primeiramente, devido a uma pequena aglomeração das partículas de Pt em ambos os catalisadores, observadas por Meira

[113]. Segundo, a menor dispersão encontrada para o catalisador contendo ceria foi associada a um efeito de recobrimento da fase metálica pelo suporte.

### 5.6 Reação de deslocamento gás-água Shift (WGS)

Os catalisadores preparados à base de nanopartículas tiveram seu comportamento avaliado na reação de deslocamento gás-água na faixa de 200-450 °C e os resultados estão apresentados na Figura 5.10. A Tabela 5.7 reúne os resultados de conversão do CO a 300 °C, taxa de reação obtida para os catalisadores estudados e uma correlação com o diâmetro de cristalito obtido dos difratogramas destas amostras conforme exposto na Figura 5.2 e Tabela 5.2.



**Figura 5.10:** Conversão do CO para catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA e suporte 12CeAl.

A curva de conversão do CO sobre o suporte 12CeAl, apresentada na Figura 5.10, indica atividade praticamente constante de ~5% para WGS durante todo o intervalo de temperatura estudado. Isto também foi verificado por Jacobs e colaboradores para a reação sobre o suporte CeO<sub>2</sub> [152]. Por outro lado, a incorporação de 2 % de NPs-Pt durante a síntese do suporte 12CeAl resultou em um aumento de conversão próxima a 50% a 300 °C, conforme apresentado na Figura 5.10 para o catalisador 2NP12CA. Estes dados corroboram com os resultados de XPS obtidos para o suporte indicando baixa redutibilidade da ceria superficial sem a presença das nanopartículas de Pt. A redução parcial da ceria promovida pela Pt, provavelmente por *spillover* de H<sub>2</sub> no metal, resulta na formação de vacâncias de oxigênio na ceria superficial [67, 152, 153].

O catalisador 2NPA apresentou menor atividade para conversão do CO em temperaturas acima de 200 °C, quando comparados aos catalisadores promovidos com ceria. Deste modo, a adição de 12%CeO<sub>2</sub> durante a síntese do gel de boehmita e posterior incorporação das nanopartículas de Pt, compondo o catalisador 2NP12CA, resultou em um desempenho cerca de 3 vezes maior que o catalisador 2NPA, sem promotor cério, na temperatura de 300 °C. Por outro lado, a modificação da síntese do catalisador, impregnando-se 12%CeO<sub>2</sub> sobre o catalisador 2NPA já calcinado, resultou em atividade catalítica mais pronunciada nesta mesma temperatura, de acordo com a curva de conversão do CO sobre o catalisador 12C2NPA. Desta maneira, a atividade catalítica para conversão do CO sobre o catalisador 2NPA é função exclusivamente dos sítios ativos presentes nas nanopartículas de Pt, já que a alumina não é um óxido com propriedades redutíveis [54]. Entretanto, os dados de reação para os catalisadores promovidos com ceria reforçam a importância da participação do cério no mecanismo da reação, em função de suas propriedades redox [64, 106, 152].

O aumento no teor de CeO<sub>2</sub> nas amostras de 12 para 20% levou a um aumento na atividade catalítica de ~55% para 75% a 300 °C conforme os resultados apresentados na Figura 5.10 para os catalisadores 2NP12CA e 2NP20CA, respectivamente a 300 °C. Em adição, nota-se que o comportamento catalítico para WGS para os catalisadores 2NPA e 2NP12CA é similar na região de baixa temperatura (200 °C), apresentando conversões do CO muito próximas. Com o aumento da temperatura os catalisadores contendo ceria apresentam maiores conversões até 400 °C.

As curvas de conversão do CO para os catalisadores 2NP20CA e 12C2NPA estão praticamente sobrepostas durante todo o intervalo de temperatura da reação, bem como os dados de taxa de reação a 300 °C apresentados na Tabela 5.7. Estes dados confirmam uma atividade catalítica muito similar destas duas amostras. Cálculos de gradiente de temperatura e pressão foram feitos de acordo com as condições reacionais utilizadas, de modo que foi constatado que os efeitos difusivos nas partículas do catalisador foram minimizados. Isto pode estar relacionado à presença de cristais de ceria com tamanho semelhante, conforme mostrado na Tabela 5.7 nos dados de diâmetro de cristalito de ceria obtidos dos dados de DRX.

**Tabela 5.7:** Diâmetro de cristalito de ceria, resultados de conversão do CO para WGS sobre catalisadores preparados à base de nanopartículas coloidais e catalisadores convencionais.

amostra	D <sub>CeO<sub>2</sub></sub> (nm)	Conversão de CO	r <sub>CO</sub>
		a 300° C (%)	(mmol CO/kg cat. s <sup>-1</sup> )
2NPA	-----	20,3	17
2NP12CA	n.d.	54,6	21
2NP20CA	2,0	74,7	32
12C2NPA	2,0	72,5	34
1Pt/CeO <sub>2</sub>	7,6	81,2	36
1Pt/12CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	77,1	35

n.d. = tamanho de cristalito não detectável por DRX.

Existe uma gama imensa de trabalhos da literatura que relatam estudos de atividade para a reação WGS sobre catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub> [43, 56, 61, 67, 68, 102, 103, 112, 153-156]. Desta maneira, uma amostra de 1%Pt/CeO<sub>2</sub> foi utilizada como comparação. O catalisador foi preparado via impregnação úmida do sal precursor de Pt sobre um suporte ceria *bulk*, conforme detalhado no Capítulo 3 deste manuscrito. Outra amostra foi também utilizada como comparativo aos catalisadores contendo nanopartículas coloidais: um catalisador Pt/12CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencional. Esta amostra foi preparada via impregnação úmida do sal precursor de Pt sobre o suporte sol-gel

synthesized following the same methodology of support sol-gel described in this work. These samples had their catalytic activity for the WGS reaction tested under the same conditions used for the catalysts containing colloidal nanoparticles, according to the results shown in Table 5.7. Surprisingly, the conversion rates of CO were close to 35 mmol CO/kg<sub>cat</sub>·s<sup>-1</sup> and were very similar between the catalysts 2NP20CA, 12C2NPA, Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/12CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Similar activity values were found in the literature [54] for catalysts of 0,9%Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27 mmol CO/kg cat. s<sup>-1</sup>), 2%Pt/CeO<sub>2</sub> (15 mmol CO/kg cat. s<sup>-1</sup>) and 1,9%Pt/TiO<sub>2</sub> (39 mmol CO/kg cat. s<sup>-1</sup>), these data suggest catalytic activity for the conversion of CO comparable to catalysts prepared according to conventional impregnation methodologies.

Our previous works and studies carried out by Holmgren and collaborators [75, 134, 136, 157] showed that Pt facilitates the reduction/oxidation of ceria in catalysts of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but with lower efficiency than in samples of Pt/ceria, containing only ceria on the support, because a larger fraction of ceria is in direct contact with Pt when only ceria is present. In this way, this direct Pt-ceria interaction can result in higher CO conversions via a redox mechanism.

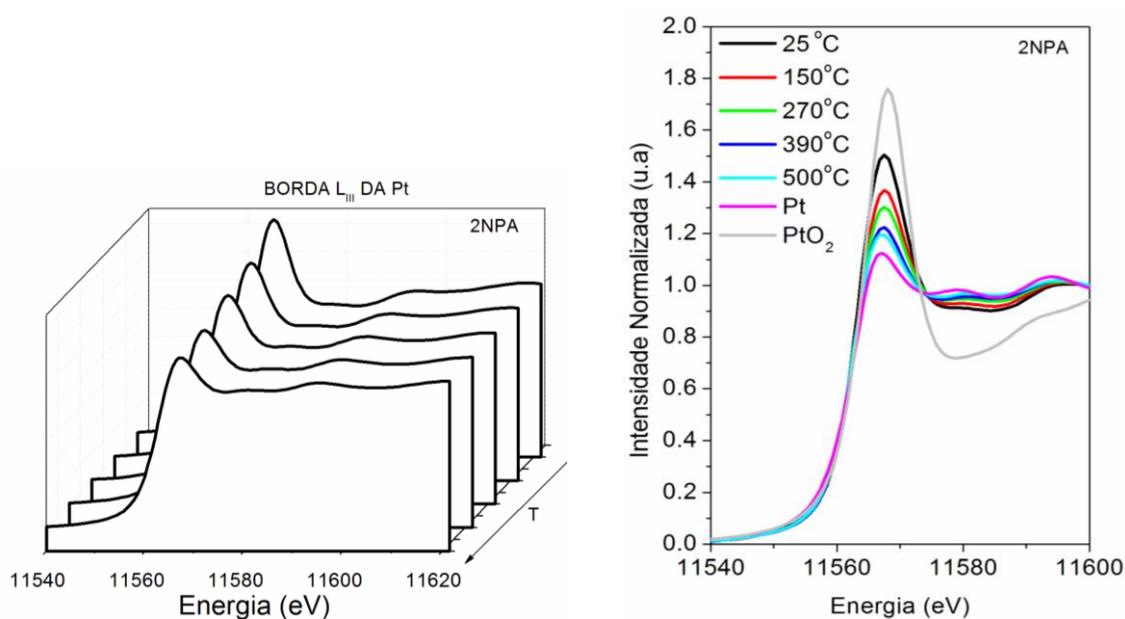
In this context, some recent works reported studies of identification of active sites of Pt catalysts supported on ceria for the shift reaction. Among other factors, the dispersion of the metallic phase [108, 110, 158-161], particle size of ceria [45], partially reduced ceria [106, 152] and the metal-support interface [43, 106] seem to be the main factors responsible for influencing the activity of CO conversion in the WGS reaction. In this work, catalysts containing colloidal Pt nanoparticles show higher dispersion compared to catalysts prepared by impregnation, whose distribution of particle sizes is generally larger as discussed by some authors [1]. On the other hand, the size of the ceria crystallite also seems to influence the activity for WGS [45, 162].

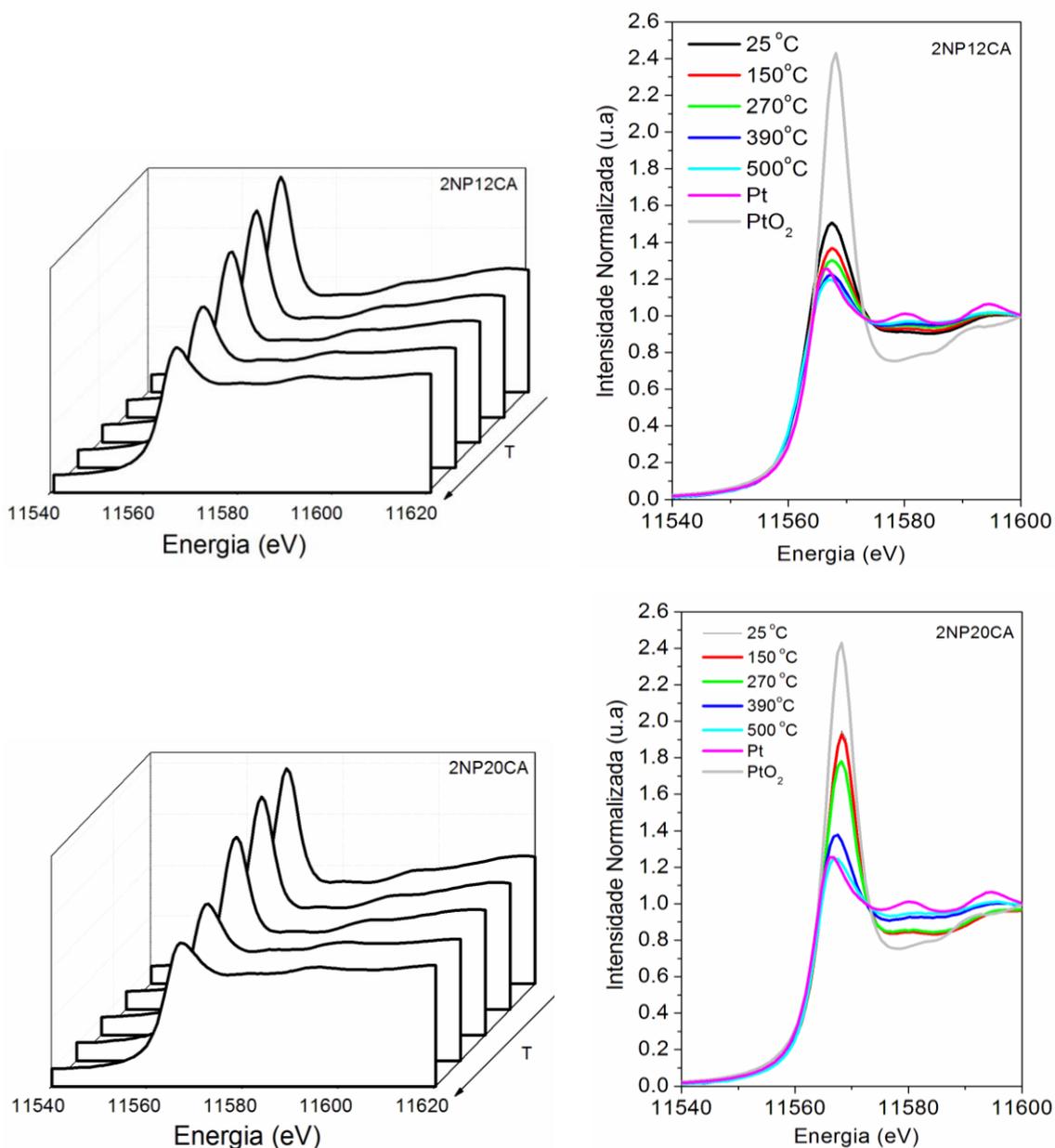
A more rigorous structural analysis of these catalysts is necessary, especially for the understanding of the catalyst behavior in reaction conditions. In the next section, the results of these catalysts during XANES *in situ* and DRIFTS *in situ* measurements, aiming at a better understanding of the structure and surface of the catalyst, respectively, in operational conditions, will be presented.

## 5.7 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) *in situ*

### 5.7.1 Redução a temperatura programada

Em princípio, será avaliado o comportamento das amostras em condições de redução a temperatura programada. Em seguida, serão apresentados os resultados dos catalisadores quando submetidos em condições de reação WGS. A Figura 5.11 apresenta os perfis de XANES *in situ* durante a redução a temperatura programada dos catalisadores estudados na borda da Pt.



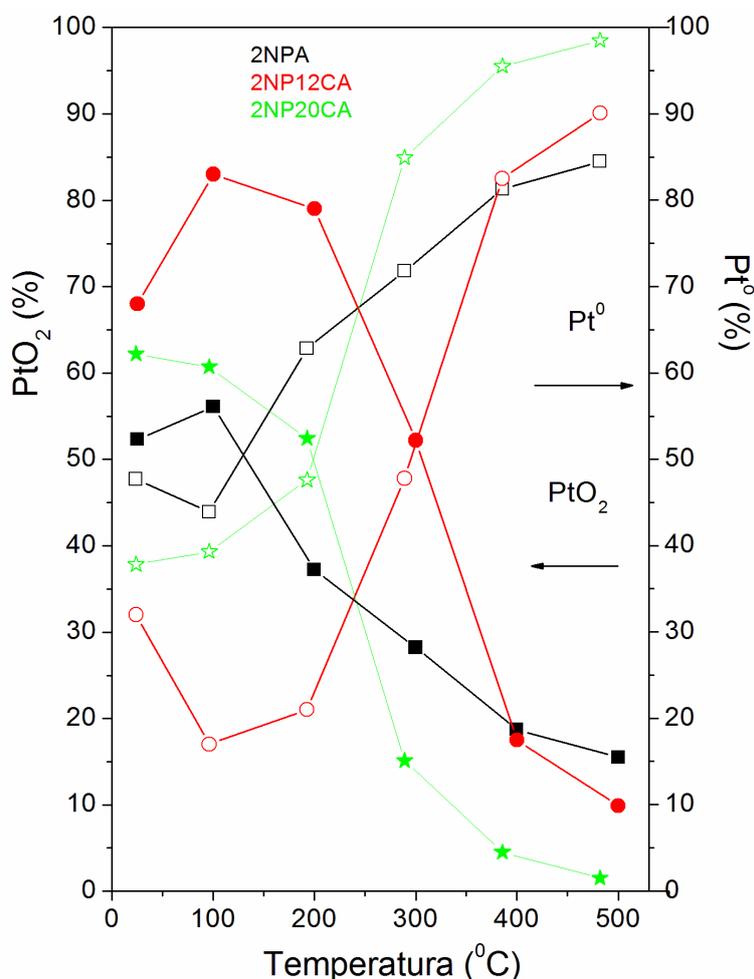


**Figura 5.11:** Espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda da Pt durante a redução a temperatura programada dos catalisadores 2NPA, 2NP12CA e 2NP20CA.

Os espectros na borda da Pt exibem uma intensa linha branca (LB), que se refere ao alto grau de vacância nos orbitais 5d dos átomos de Pt [163], característico da Pt no estado oxidado. Pode-se observar ainda que os espectros de XANES *in situ* na borda da Pt apresentaram um perfil de redução muito similar e uma diminuição gradual na intensidade da LB com o aumento da temperatura. Esta diminuição está relacionada, a redução de espécies de  $\text{PtO}_2$  pelo  $\text{H}_2$ .

Para melhor visualização da redução do óxido de Pt com a temperatura, uma quantificação das espécies de Pt e  $\text{PtO}_2$  é apresentada na Figura 5.12. Esta quantificação foi obtida através de uma combinação linear entre os padrões de Pt e os espectros do perfil de XANES obtidos do TPR.

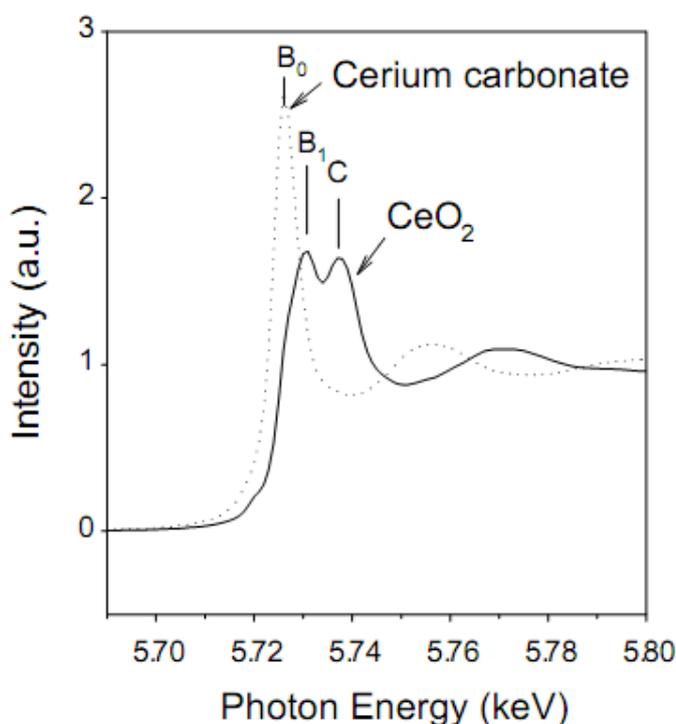
A quantificação das espécies de Pt e  $\text{PtO}_2$  apresentada na Figura 5.12 indica que os catalisadores estão praticamente reduzidos ao final do tratamento térmico em  $\text{H}_2$ . Além disso, é possível observar que um pequeno percentual de  $\text{PtO}_2$  permanece nos catalisadores. Vale lembrar que esta quantificação é feita por uma combinação linear entre os espectros da amostra e os padrões de Pt e  $\text{PtO}_2$ , de modo que existe uma imprecisão de 10% embutida nesta comparação.



**Figura 5.12:** Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda da Pt para os catalisadores: 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA durante tratamento de redução.

Uma análise conjunta com os dados de XPS pós etapa de pré-tratamento destes catalisadores indicou a presença de espécies do tipo  $Pt^{\delta+}$  na superfície, o que indica que um mais alto grau de vacância nos orbitais 5d da Pt, característico na Pt oxidada. Estas espécies obtidas dos ajustes dos espectros de XPS foram predominantes nos catalisadores contendo ceria, de modo que a Pt apresentou-se mais oxidada com o aumento do teor de cério na amostra. Estudos de XPS realizados por Araujo e colaboradores [151] utilizando catalisadores de Pt suportados em alumina promovida com lantania confirmaram a presença de uma camada de  $PtO_x$  na superfície dos catalisadores. Desta forma, sugere-se a presença de uma pequena camada de óxido de Pt sobre as partículas metálicas após a etapa de redução.

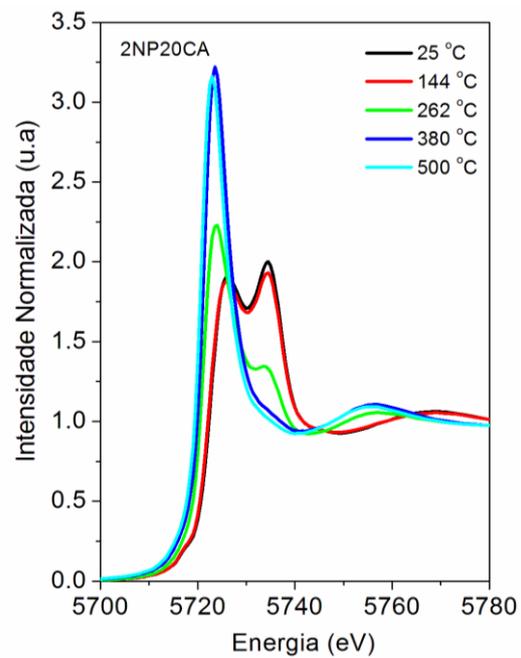
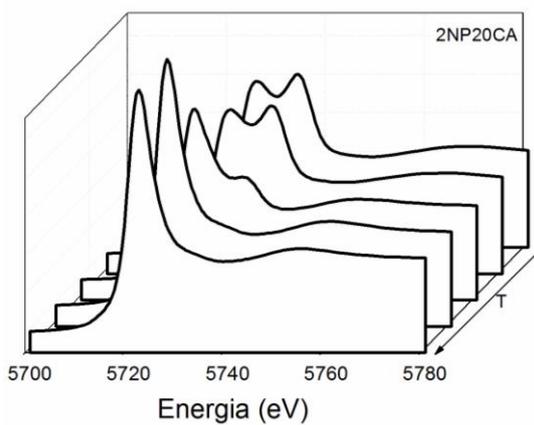
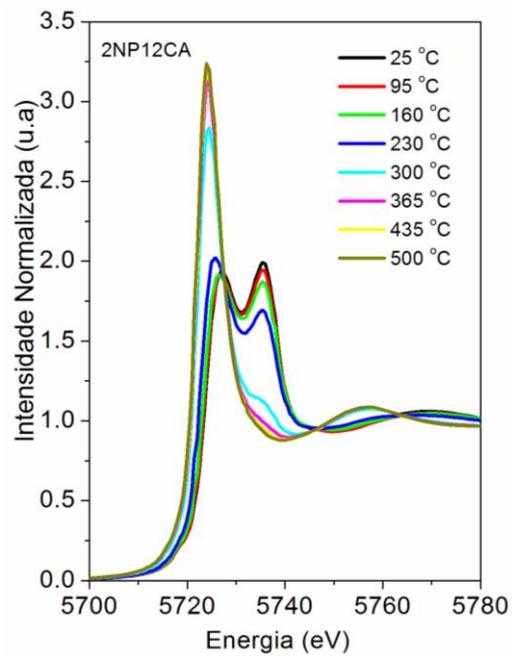
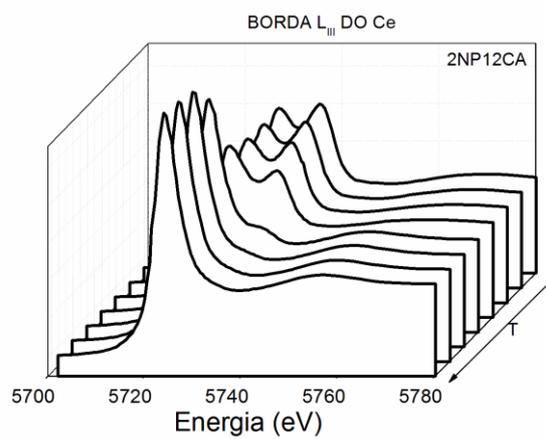
Com a finalidade de um maior entendimento da variação dos estados de oxidação do Ce nestas amostras, medidas de XANES *in situ* na borda LIII do Ce durante o tratamento de redução destas amostras foram realizadas. Na Figura 5.13 estão representados espectros de XANES de padrões de Ce(III) e Ce(IV), conforme elucidado por Jacobs e colaboradores. [67].

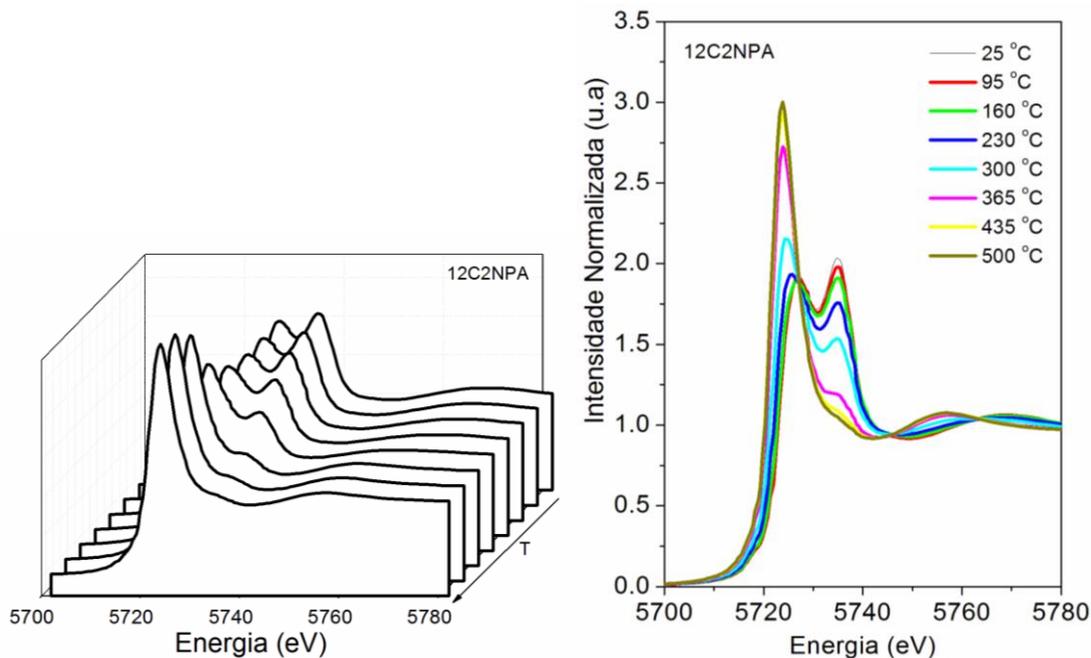


**Figura 5.13:** Espectros de XANES na borda LIII do Ce do padrão de carbonato de cerio (Ce(III)) e óxido de cerio (Ce(IV)) [67].

Conforme demonstrado na Figura 5.13, o espectro de XANES na borda LIII do Ce do padrão de carbonato de Ce exibe uma única linha a 5725 eV, 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 [101]. No entanto, três linhas podem ser identificadas nos espectros de XANES do padrão CeO<sub>2</sub> a 5727 (visível como um ombro), 5729 e 5736 eV [67, 101]. Tais linhas estão relacionadas a diferentes estados finais originadas da transferência de carga dos estados localizados O 2p e Ce 4f [164].

Os dados de XANES *in situ* na borda do Ce após a redução dos catalisadores mostraram que a ceria se apresentou totalmente reduzida nas amostras 2NP12CA e 12C2NPA ao final do tratamento térmico de redução a 500 °C. No entanto, a redução do Ce(IV) na amostra 2NP12CA pareceu ocorrer em temperaturas mais baixas, conforme observado no perfil de XANES para esta amostra em relação a amostra 12C2NPA. Isto pode estar relacionado à redução de pequenas partículas de Ce altamente dispersas na alumina. Ao contrário, a amostra 12C2NPA apresenta o Ce parcialmente segregado, com diâmetro de cristalito aparente de 2 nm, conforme apresentado no DRX das amostras após a calcinação, de acordo com a Tabela 5.2. Adicionalmente, os perfis de XANES apresentados na Figura 5.14 revelaram que houve uma redução mais lenta do Ce(IV) nas amostras contendo 12%CeO<sub>2</sub>. Isto pode estar relacionado à uma maior interação entre a Pt e pequenas partículas de CeO<sub>2</sub>. Por outro lado, a redução do Ce(IV) parece ter sido facilitada pela presença de partículas maiores de Pt, conforme demonstrado nos resultados de DRX apresentados na Figura 5.2, cuja amostra mostrou uma pequena segregação das partículas de Pt após a etapa de calcinação. Já o Ce nas amostras 2NP12CA e 2NP20CA apresentou comportamento de redução muito similar.

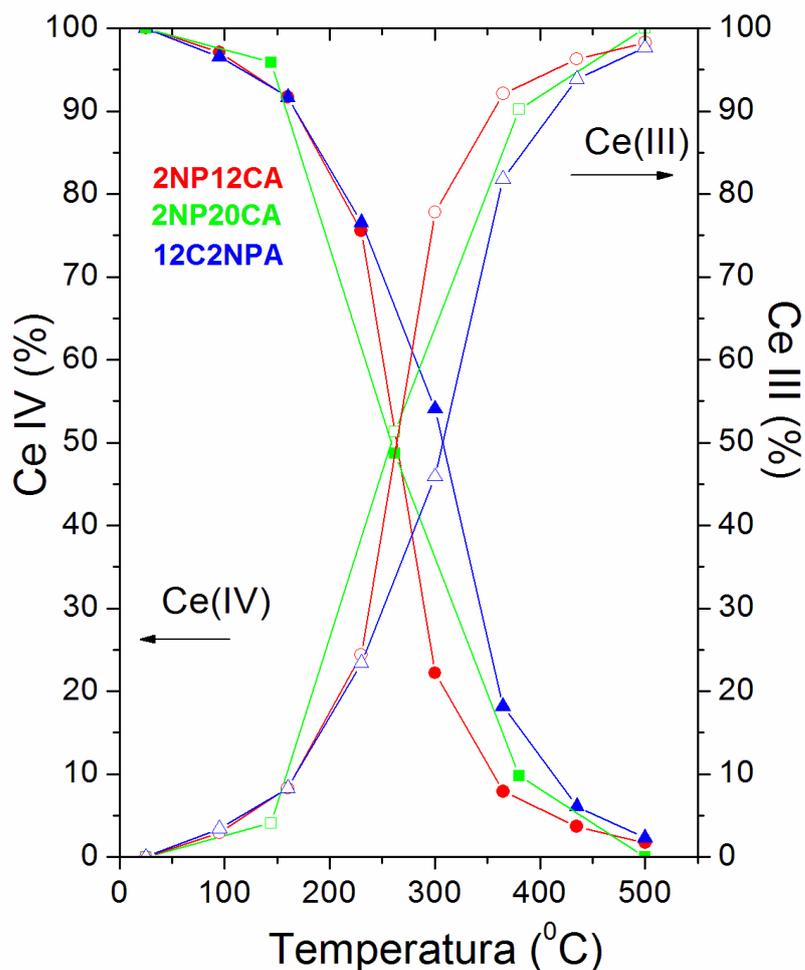




**Figura 5.14:** Espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura durante a redução a temperatura programada dos catalisadores 2NP12CA e 12C2NPA na borda do Ce.

Dados de quantificação de espécies Ce(III) e Ce(IV) são apresentados na Figura 5.15, obtidos através de uma combinação linear entre os espectros da amostra durante a redução e os padrões de Ce (III) e (IV).

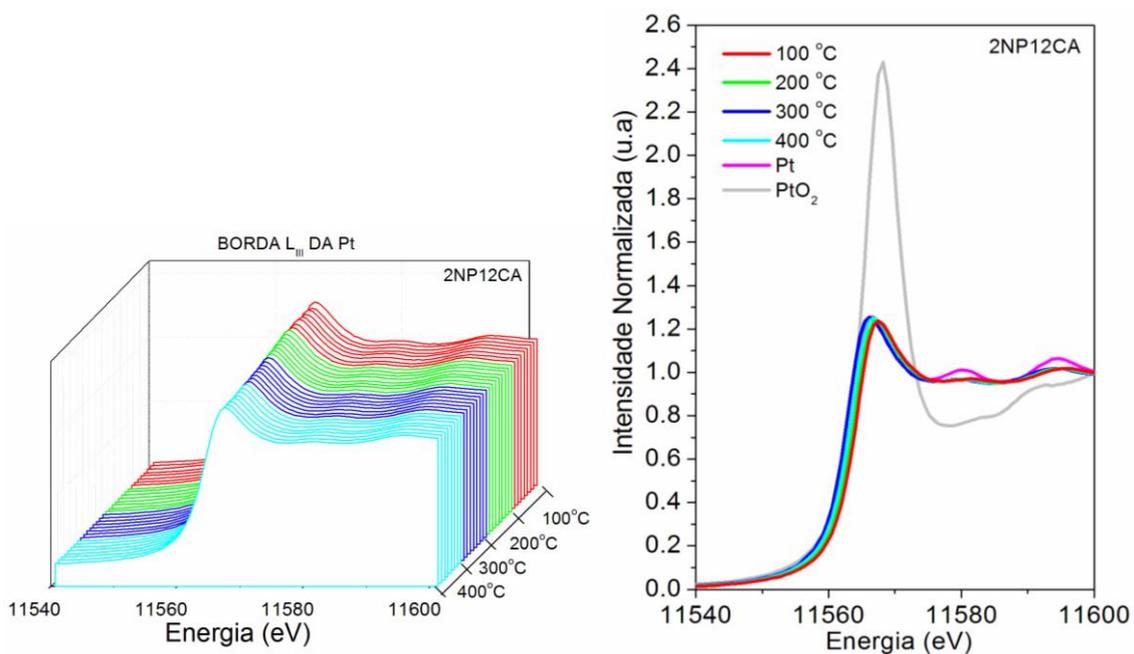
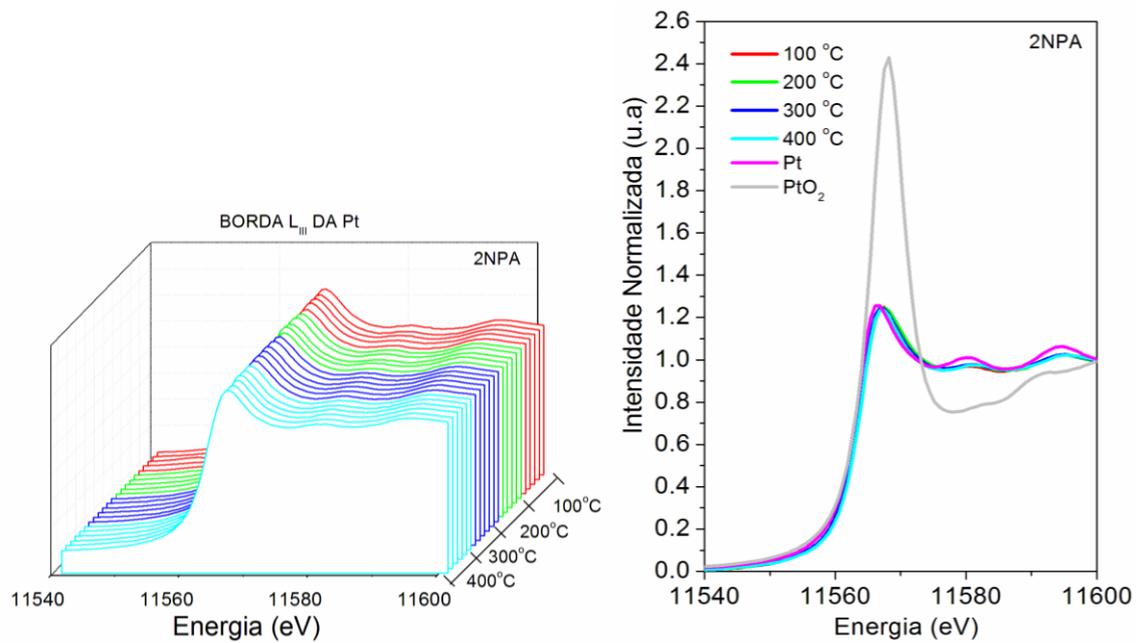
Segundo os resultados de XANES *in situ* durante a redução das amostras, os catalisadores apresentam-se completamente reduzidos ao final da etapa de pré-tratamento. Em contrapartida, medidas de XPS identificaram a presença de uma pequena fração de Ce(IV) na superfície após o tratamento de redução dos catalisadores. Neste ponto, destaca-se que esta técnica XPS mede somente a superfície e os espectros obtidos por meio da técnica de XANES *in situ* é o resultado de uma média do comportamento do catalisador como um todo (*bulk*+ superfície). Pode-se inferir portanto, que há uma pequena camada de óxido de cerio e óxido de Pt sobre estes catalisadores após a redução a 500 °C.

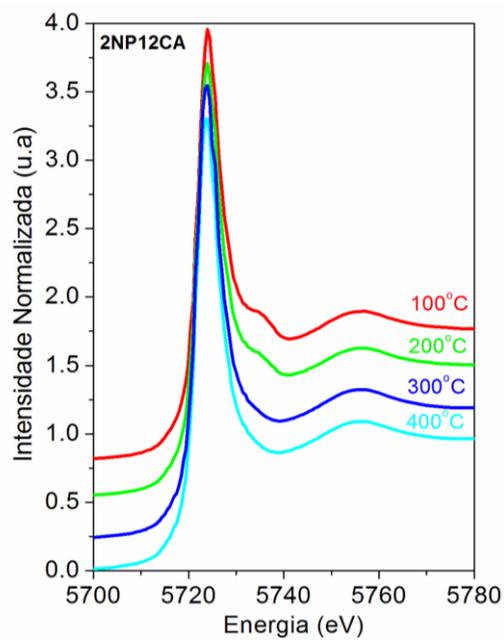
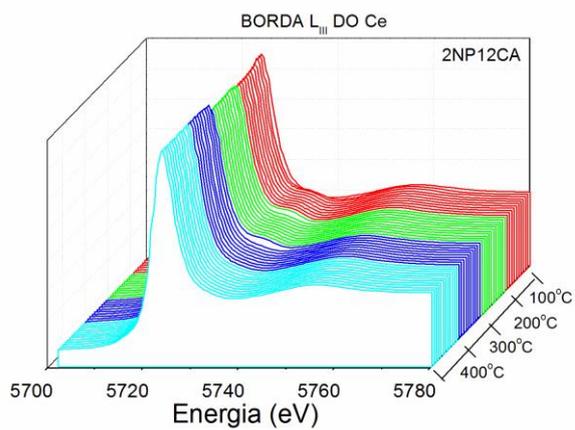
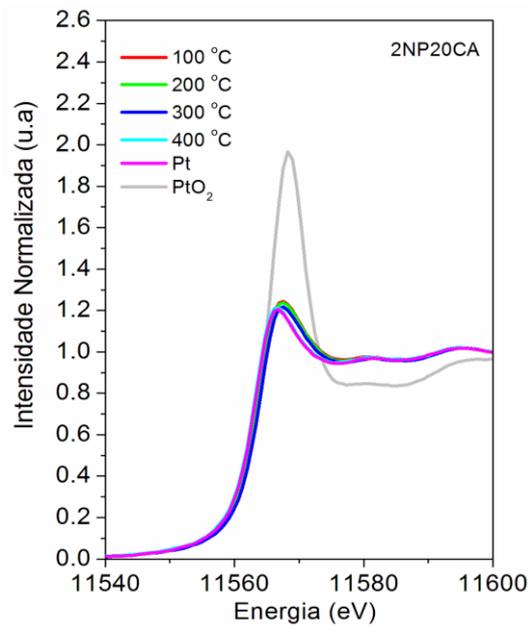
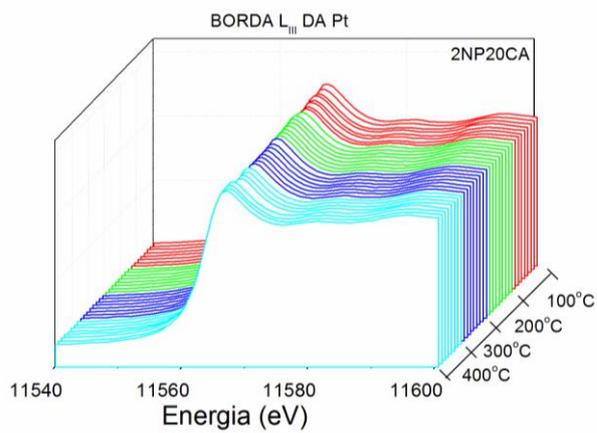


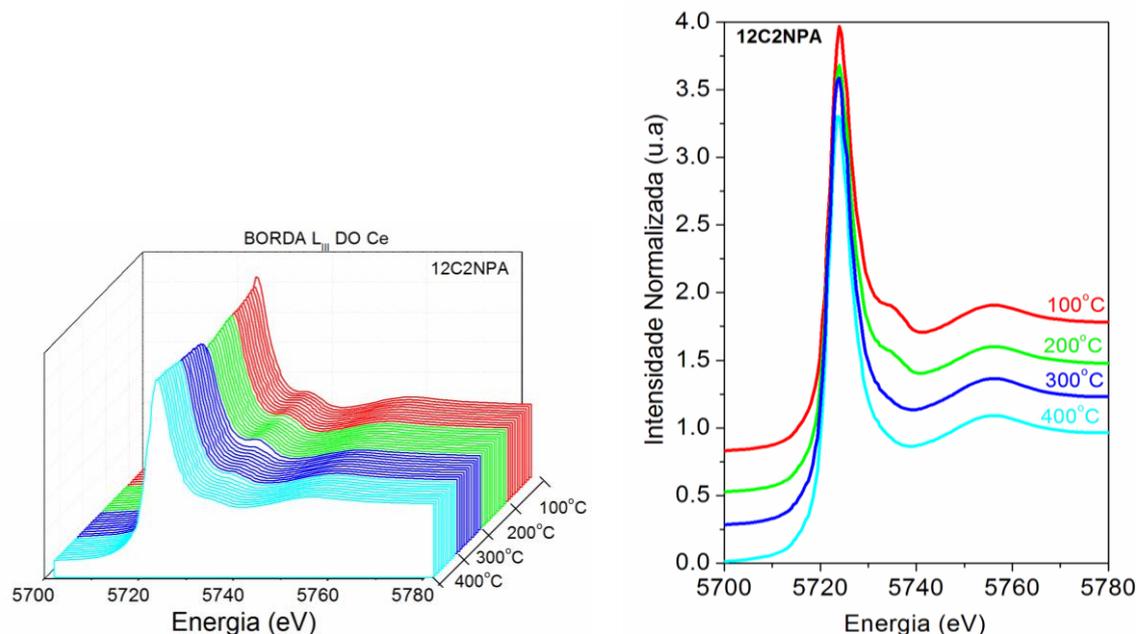
**Figura 5.15:** Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda do Ce para os catalisadores: 2NP12CA e 12C2NPA durante tratamento de redução.

### 5.7.2 Reação de deslocamento gás-água (WGS)

Os resultados dos experimentos de reação WGS sobre os catalisadores foram monitorados pela técnica de XANES na borda  $L_{III}$  da Pt e  $L_{III}$  do Ce e encontram-se expostos na Figura 5.16. Os espectros de XANES foram coletados em cada patamar de temperatura de 100 a 400 °C, variando-se a temperatura de 100 °C, permanecendo em cada patamar por um período de 1 h.





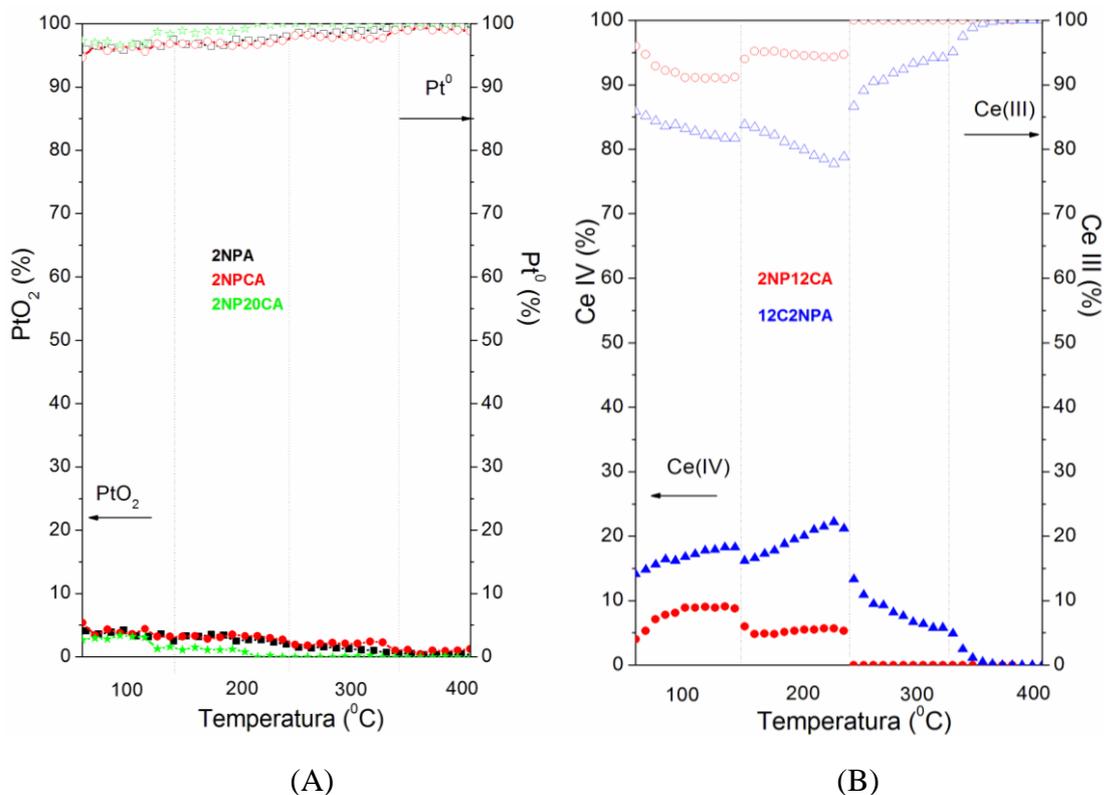


**Figura 5.16:** Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda da Pt e na borda do Ce durante a reação WGS dos catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA

A Pt na amostra 2NPA permaneceu praticamente reduzida durante todo o curso da reação. A transferência do oxigênio da Pt para o CO adsorvido nas vizinhanças de outro átomo de Pt metálica possibilita a oxidação do mesmo, restabelecendo o estado de oxidação 0 à Pt. Recentemente, alguns autores mostraram que espécies de Pt oxidada suportada em ceria são sítios ativos para a reação de WGS já que tais espécies envolvem grupos OH vizinhos [158]. O fato de a gama alumina ser um óxido irreduzível nas condições de reação WGS é menos provável a ocorrência do mecanismo redox envolvendo vacâncias iônicas do suporte, condições que são extensivamente discutidas para os catalisadores metálicos suportados em óxidos parcialmente redutíveis [54]. A alumina não apresenta capacidade de estocagem de oxigênio significativa [157]. Neste contexto, os óxidos mistos de Ce-Al parecem ser a opção adequada a esta transferência de oxigênio, em função das propriedades redox do cério [59, 67].

A quantificação das espécies  $PtO_2$  e Pt obtida dos espectros de XANES *in situ* na borda da Pt para os catalisadores: 2NPA, 2NP12CA e 2NP20CA está representada na Figura 5.17 (A). A Figura 5.17 (B) contém a quantificação para os dados de XANES

para as amostras 2NP12CA e 12C2NPA na borda do Ce. O estudo foi feito em cada patamar de temperatura de reação WGS: 100, 200, 300 e 400 °C.



**Figura 5.17:** Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda (A) da Pt e (B) na borda do Ce para os catalisadores: 2NPA, 2NPCA, 2NP20CA e 12C2NPA estudados em cada patamar de temperatura de reação WGS.

Na Figura 5.17 (A) podemos observar que a Pt permaneceu predominantemente reduzida também nas amostras contendo cerio durante todo o curso da reação de WGS. Resultados de XANES *in situ* publicados recentemente por Wang e colaboradores [109] utilizando catalisadores de Au/ceria e Cu/ceria aplicados a reação WGS confirmaram a presença de espécies metálicas de Cu e Au de 2 nm, exclusivamente, no intervalo de temperatura de 200-450 °C em atmosfera reacional.

Quando o mesmo experimento foi realizado na borda do Ce podemos verificar uma variação mais significativa no estado de oxidação do cério nas amostras estudadas. Isto pode ser observado na Figura 5.17 (B), que apresenta uma comparação entre as

amostras das concentrações de espécies Ce(III) e Ce(IV) obtidas dos dados de XANES durante a reação WGS. Comparando os dois catalisadores na Figura 5.17 (B) podemos verificar que o cério na amostra 12C2NPA se encontra mais susceptível às mudanças de estado de oxidação com a atmosfera reacional. Fu e colaboradores [45] mostraram que o tamanho e morfologia da partícula de cério influenciam na atividade da reação. No entanto, os catalisadores que apresentaram mais altas conversões apresentam a ceria com tamanho de cristalito muito similar (~2 nm). Já a amostra 2NPCA se apresentou mais dispersa, de modo que picos referentes à fase fluorita da ceria não puderam ser observados nos difratogramas de raios X desta amostra.

A maior variação no estado de oxidação do cério verificada para 12C2NPA se deve em particular ao método utilizado na preparação desta amostra. A concentração dos sítios ativos do catalisador é dependente não somente das condições de reação, mas também do método de preparação dos catalisadores [54]. O fato de impregnar o cério sobre um catalisador 2NPA já calcinado implica na inserção de pequenas partículas de Ce nos poros do catalisador e maior mobilidade da ceria superficial. Espera-se um perfil de variação do estado de oxidação do Ce para a amostra 2NP20CA similar em comparação ao catalisador 12C2NPA e uma razão para isto se deve ao tamanho de cristalito aparente ser muito similar assim como a atividade catalítica para a conversão do CO.

Diante do exposto acima, a variação do estado de oxidação da ceria sugere a participação deste óxido no mecanismo redox da reação WGS, conforme representado no esquema de equações 6.1 a 6.3.



Em geral, catalisadores de Pt suportados em óxidos parcialmente redutíveis, como o caso da ceria, operam em rotas bifuncionais, em que tanto metal como suporte participam da reação [165]. No mecanismo redox bifuncional o CO atua nos átomos de Pt e é oxidado nas vizinhanças da ceria parcialmente oxidada. A água da alimentação reacional é ativada nas vacâncias da ceria ( $\text{Ce}^{3+}$ ) e o estado de oxidação inicial é

restabelecido ( $\text{Ce}^{4+}$ ). Assim, é essencial que haja uma interface Pt-O-Ce para que este mecanismo seja favorecido com o CO ativando em um átomo de Pt vizinho a uma vacância de Ce. A proximidade destes sítios favorece a mobilidade do oxigênio da superfície para que haja a oxidação do CO.

Considerando o mecanismo bifuncional acima, a baixa atividade para o suporte 12%CeAl na reação WGS apresentada na Figura 5.10 se deve em parte à baixa redutibilidade da ceria na ausência de Pt. Além disso, é mais provável a adsorção de CO em sítios metálicos de Pt em relação à ceria. Adicionalmente, a ceria apresenta alta capacidade de estocagem de oxigênio, entretanto a presença da Pt é necessária para facilitar a difusão do oxigênio [157].

As alterações mais significativas nos estados de oxidação do Ce para as amostras estudadas foram encontradas em mais baixas temperaturas (100 e 200 °C), embora algumas pequenas variações no estado de oxidação sejam observadas em 300 e 400 °C. Isto sugere que a ativação da  $\text{H}_2\text{O}$  nas vacâncias da Ce e posterior oxidação do Ce (III) a Ce(IV) ocorre predominantemente em temperaturas mais baixas. Em temperaturas acima de 300 °C sob condições de reação WGS, observa-se o aumento da concentração de espécies do tipo Ce(III), indicando a ocorrência do mecanismo redox, com oxidação do CO, concomitante à redução do Ce(IV) a Ce(III). Estes dados estão de acordo com os resultados de conversão do CO para os catalisadores promovidos com Ce, em que na faixa entre 300 e 400 °C tem-se conversões de CO mais elevadas (>60%), de acordo com os resultados apresentados na Figura 5.10.

Wang e colaboradores [109] também observaram oxidação da ceria pela água em atmosfera de reação WGS sobre catalisadores de Cu/ceria, assim como Hilaire e colaboradores [106] em estudos com catalisadores de Pd/ceria. Ao contrário, este efeito de reoxidação da ceria com a adição da mistura reacional não foi verificado por Jacobs e colaboradores [67] em seus experimentos utilizando XANES *in situ*. Os autores administraram vapor de água sobre catalisadores de 1%Pt/ceria e 1%Au/ceria após redução e não observaram reoxidação da ceria. Vale lembrar que isto depende das condições de reação como fluxo de reagentes e razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  empregada nos testes catalíticos.

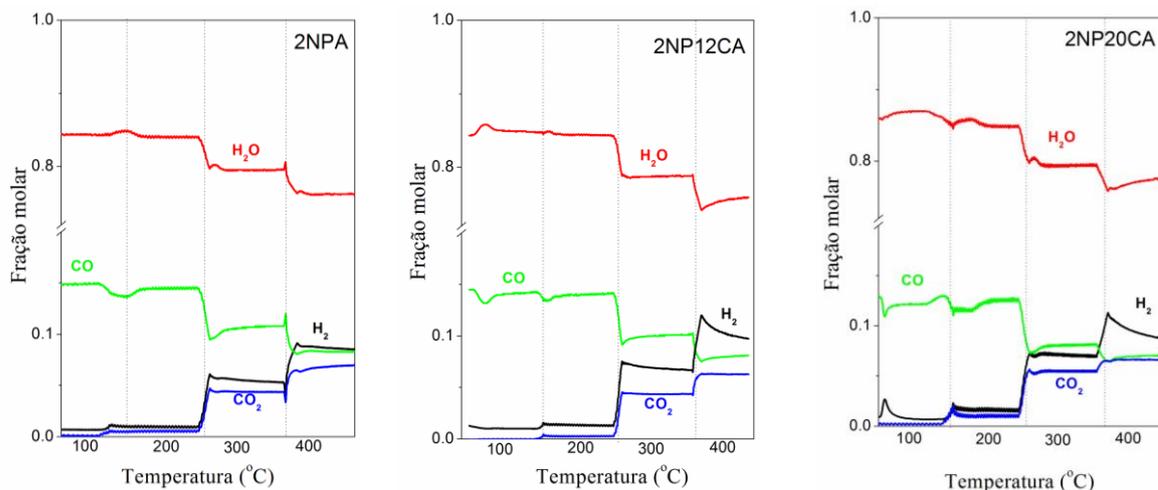
Segundo Ratnasamy e colaboradores [54], para altas temperaturas de reação, a etapa limitante da reação são os processos redox. Segundo os autores, particularmente,

isto é válido na presença de altas concentrações de água e quando a superfície é recoberta por grupamentos funcionais do tipo OH.

Os resultados de XANES *in situ* confirmaram a ocorrência do mecanismo redox mediado pela ceria em que foi observada reoxidação da ceria em cerca de até 20% na presença de vapor em baixa temperatura e mistura reacional. Esta reoxidação é necessária no mecanismo redox para que haja o transporte do oxigênio lábil da ceria para oxidar o CO adsorvido em um sítio de Pt metálica vicinal. Neste contexto, a presença de uma interface metal-suporte é importante para que o mecanismo da reação seja favorecido. A importância de ter uma alta área de contato entre a Pt e CeO<sub>2</sub> foi investigada por Nunan e colaboradores [166]. Os autores correlacionaram a atividade catalítica para a reação de oxidação do CO com a redução sinérgica da Pt e ceria e grau de interação entre metal e suporte e concluíram que a interação varia com o teor de cério e tamanho de partícula de cério [166]. Nesta tese, o emprego de ceria nanométrica e nanopartículas de Pt favorece esta interação, o que pode explicar a alta atividade destas amostras para a reação estudada.

## 5.8 Espectrometria de Massas

Os efluentes da reação WGS realizada durante as medidas de XANES foram analisados por espectrometria de massas, cujos dados estão apresentados na Figura 5.18. Os dados de espectrometria de massas obtidos em conjunto às medidas de XANES para o catalisador 2NP12CA indicam que, a 200 °C inicia-se a formação de H<sub>2</sub> que é formado possivelmente pela ativação da H<sub>2</sub>O nas vacâncias da ceria. Além disso, comparando estes resultados com os obtidos para 2NPA é possível evidenciar que a adição de ceria ao suporte alumina sol-gel promoveu um aumento na concentração de produtos de reação. Na Figura 5.18 é possível verificar que nos patamares de 300 e 400 °C há um aumento na concentração de espécies CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na saída do reator, indicando a ocorrência da reação WGS. Este aumento foi mais pronunciado para os catalisadores promovidos com ceria.



**Figura 5.18:** Dados obtidos por espectrometria de massas durante as medidas de XANES em atmosfera de reação WGS para os catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA.

Os dados obtidos no espectrômetro de massas apresentam uma tendência para a conversão do CO a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, favorecida com a presença e com o aumento do teor de Ce na amostra. A partir de 300 °C para o catalisador 2NP20CA observou-se um aumento na produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em relação aos catalisadores 2NP12CA e 2NPA, sugerindo que nesta faixa de temperatura a reação é favorecida sobre 2NP20CA. Estes dados estão de acordo com os resultados de reação apresentados na Figura 5.10 e indicam fortemente a participação da ceria, provavelmente por um mecanismo redox, conforme exposto nos dados de XANES.

Interessante que o H<sub>2</sub> produzido no último patamar de reação (400 °C) sobre os catalisadores contendo ceria sofre um leve decréscimo na concentração, de acordo com o exposto nos dados de espectrometria de massas na Figura 5.18. Este decréscimo pareceu ser mais acentuado no catalisador contendo maior porcentagem de cério em sua composição. Estas observações indicam que o consumo de H<sub>2</sub> se deve provavelmente a redução do Ce(IV) a Ce(III). Estes dados corroboram com os resultados das concentrações de espécies Ce(III) e Ce(IV) obtidas dos dados de XANES *in situ* na borda do Ce, apresentados na Figura 5.17 (B). Desta maneira, a maior concentração final de Ce(III) em temperaturas mais elevadas de reação se deve a ocorrência do mecanismo redox da reação WGS, em que o Ce(IV) transfere oxigênio lábil para a

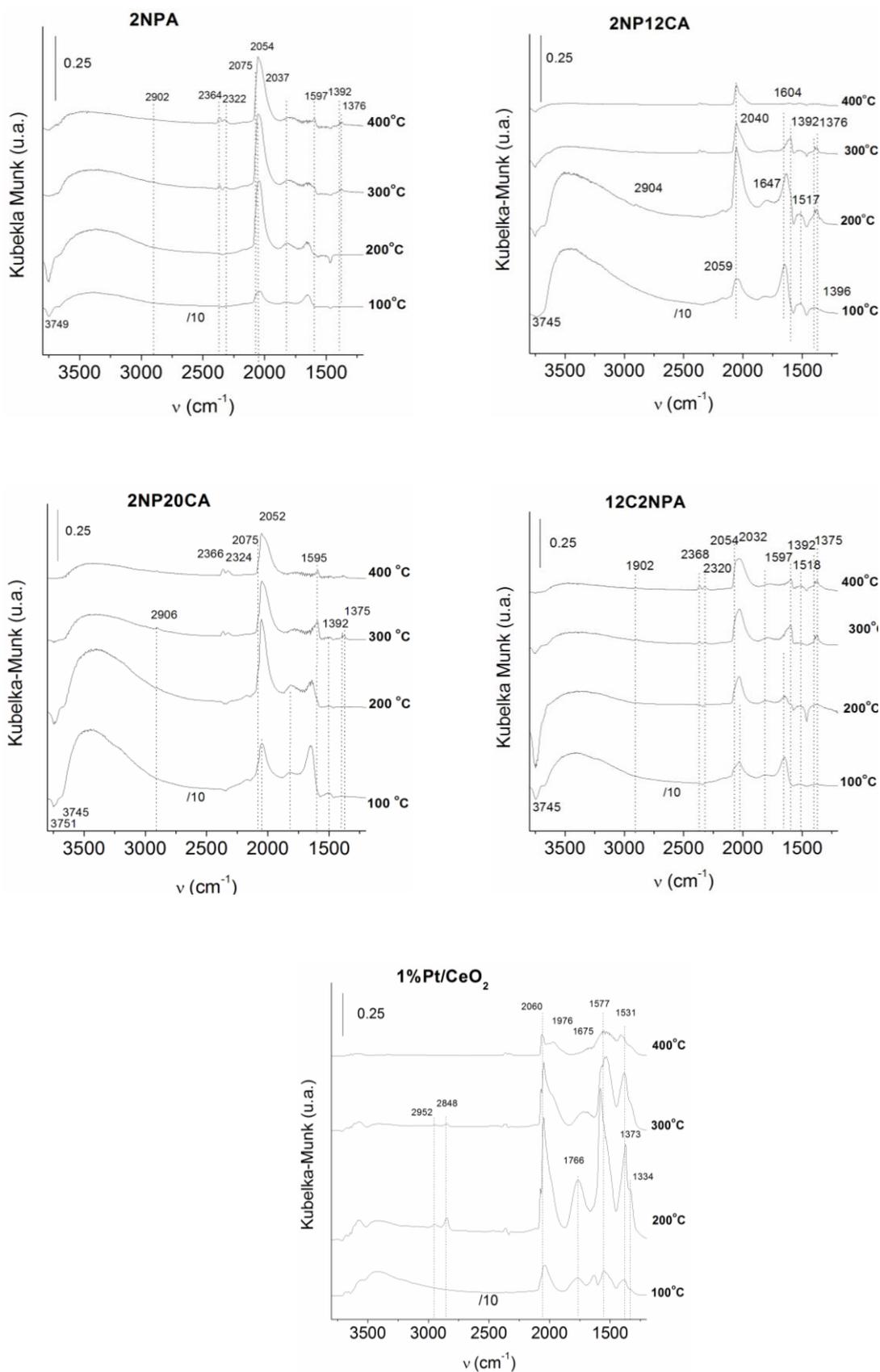
oxidação do CO. Em adição, o consumo de H<sub>2</sub> produzido da reação foi verificado nos dados de espectrometria de massas, o que indica um provável consumo na redução de espécies de Ce(IV) remanescentes.

### **5.9 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) *in situ***

Uma investigação com base em estudos de DRIFTS *in situ* foi realizada com o objetivo de verificar a presença e a evolução das espécies de superfície no decorrer da reação. A Figura 5.19 representa os resultados de DRIFTS *in situ* dos catalisadores estudados sob condições WGS. Os espectros foram coletados em cada patamar de temperatura de 100 a 400 °C, variando-se a temperatura de 100 °C, permanecendo em cada patamar por um período de 1 h.

As medidas de DRIFTS *in situ* realizadas para as amostras em geral, após um pré-tratamento de redução do catalisador, possibilitaram o estudo de algumas bandas durante o curso da reação WGS. Os espectros foram normalizados em todos os patamares com base na banda do CO adsorvido na Pt e a intensidade do espectro a 100 °C foi dividida por um fator de 10 para melhor visualização do conjunto de espectros.

Os espectros coletados em 100 °C mostraram bandas na região entre 2145 e 1700 cm<sup>-1</sup> associadas à interação entre a Pt e o CO. Uma banda em aproximadamente 2065 cm<sup>-1</sup> com um ombro em 2083 cm<sup>-1</sup> puderam ser observadas e se devem à adsorção do CO em sítios de Pt no modo linear. O formato assimétrico desta banda está associado à distribuição de sítios que ligam o CO em uma conformação do tipo ponte [159]. A banda do CO adsorvido em baixa frequência (~1766 cm<sup>-1</sup>) está associada ao CO adsorvido em sítios de Pt do tipo tridentado [138, 139]. Com aumento na temperatura as bandas do CO linearmente adsorvido na Pt são deslocadas para menor número de onda em função da diminuição do recobrimento dos sítios de Pt pelo CO, levando a um menor acoplamento dipolo-dipolo e, conseqüentemente um deslocamento para menor frequência.



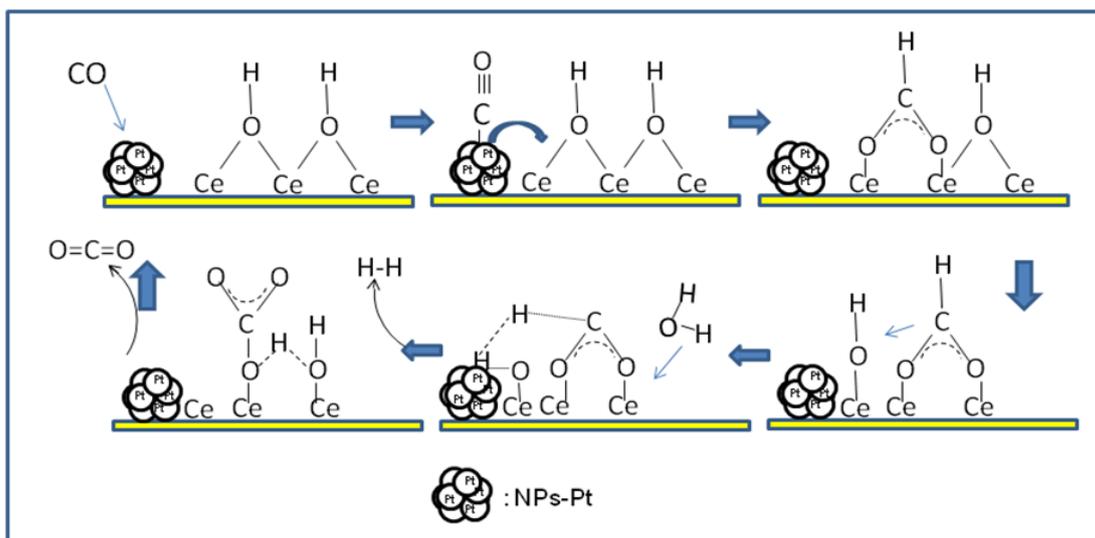
**Figura 5.19:** DRIFTS *in situ* dos catalisadores 2NPA, 2NP12CA, 2NP20CA, 12C2NPA e Pt/CeO<sub>2</sub> sob condições WGS.

Na temperatura de reação de 100 °C bandas do CO adsorvido na Pt foram observadas na região de 2075 e 2064  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a adsorção do CO na forma linear em sítios de Pt de alta densidade eletrônica. Bandas na região de 1800  $\text{cm}^{-1}$  também foram observadas sugerindo a coordenação do CO em sítios de Pt do tipo bidentado. Uma banda larga na região de 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada confirmando a presença de estiramentos simétricos e assimétricos da ligação OH da molécula de H<sub>2</sub>O. Adicionalmente, uma banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  pode ser verificada e associada ao modo deformação angular do modo de vibração OH das moléculas de água não dissociadas na superfície. Os mesmos modos vibracionais puderam ser observados no espectro na temperatura de 200 °C. A presença de bandas na região de 3750  $\text{cm}^{-1}$  no espectro a 100 e 200 °C implicam na presença de moléculas de H<sub>2</sub>O no estado vapor adsorvidas na superfície do catalisador [67]. Bandas de baixa intensidade na região acerca de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , particularmente presente na superfície de catalisadores contendo cério, puderam ser observadas em baixa temperatura (100 e 200 °C).

Nas temperaturas de 200 e 300 °C bandas associadas à espécies formiatos puderam ser observadas na região de 1597, 1392 e 1376  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos OCO assimétricos  $\nu_{\text{asOCO}}$  entre 1620-1550  $\text{cm}^{-1}$  e simétricos  $\nu_{\text{sOCO}}$  entre 1400-1340  $\text{cm}^{-1}$  [69, 105, 153]. Além disso, uma banda de baixa intensidade foi observada em cerca de 2900  $\text{cm}^{-1}$  confirmando a presença do modo C-H presente nos formiatos. Nesta faixa de temperatura iniciou-se o aparecimento dos modos de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> em 2364 e 2322  $\text{cm}^{-1}$  confirmando o progresso da reação WGS. Também a partir desta faixa de temperatura observou-se a diminuição na intensidade dos modos estiramento simétrico e assimétrico da água, assim como do modo de deformação angular da água, sugerindo a dessorção destas espécies em mais alta temperatura de reação.

O esquema de reação WGS via intermediário formiato está apresentado na Figura 5.20 e representa uma adaptação do mecanismo apresentado por Jacobs e colaboradores [152]. A reação inicia-se com a adsorção preferencial do CO em sítios de Pt de alta densidade eletrônica, especialmente no modo linear. Alguma adsorção de CO em sítios do tipo bidentado também pode ser verificada. Em seguida ocorre o *spillover* de CO para um sítio de Ce-O vizinho à nanopartícula de Pt e o formiato pode ser formado diretamente da reação entre o CO e os sítios de hidroxila da ceria parcialmente reduzida [103]. Posteriormente, a difusão do formiato para a interface ocorre e a

decomposição do formiato assistida por vapor, produzindo  $H_2$ . A Pt catalisa a etapa de quebra da ligação C-H do formiato via *spillover* de  $H_2$  no metal. Esta é considerada a etapa limitante da velocidade deste mecanismo (Jacobs 2010). A decomposição do formiato na presença de vapor gera o carbonato unidentado adsorvido que posteriormente decompõe em  $CO_2$ .



**Figura 5.20:** Esquema representativo para mecanismo associativo.

Para os catalisadores contendo ceria, o aumento de temperatura para  $400\text{ }^\circ\text{C}$  revelou a diminuição de intensidade das bandas características das espécies de formiatos, assim como a presença de uma banda larga a cerca de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , associada à espécies do tipo carbonatos. Em adição, o aumento da intensidade das bandas referentes ao  $CO_2$  adsorvido também foi constatado, o que implica que a reação de WGS pode estar ocorrendo via decomposição das espécies formiato e carbonato na superfície. Isto significa que mecanismos associativo mediado por formiatos e redox pode ocorrer simultaneamente para a conversão de CO a  $CO_2$  e  $H_2$  na presença de vapor de água.

A medida de DRIFTS *in situ* sobre o catalisador preparado via impregnação Pt/CeO<sub>2</sub> revelou bandas de formiatos em  $200\text{ }^\circ\text{C}$  muito mais intensas em relação aos catalisadores preparados à base de nanopartículas de Pt suportadas em matrizes de alumina e ceria-alumina. Com o aumento de temperatura para  $300\text{ }^\circ\text{C}$  estas bandas diminuiram de intensidade e uma banda larga na região de  $1577\text{ cm}^{-1}$ , característica de espécies do tipo carbonatos, se destacou no espectro desta amostra. Isto sugere que a

oxidação dos formiatos na superfície da ceria pode ter dado origem a estas espécies. Jacobs e colaboradores [67] observaram o aparecimento destas espécies na superfície sobre catalisadores de 1%Pt/ceria, cujo diâmetro de cristalito da ceria (8,4 nm) foi similar ao obtido para a amostra Pt/ceria apresentada na Figura 5.19 (7,6 nm). Ao contrário, para os catalisadores 2NP12CA, 2NP20CA e 12C2NPA estudados nesta tese, foram verificados formiatos de baixa intensidade, quase imperceptíveis para os catalisadores contendo ceria altamente dispersa e ceria com ~2 nm que, além disso, estão dispersos em uma matriz de alumina. Estes dados sugerem que são necessários cristais de ceria com diâmetros de partícula maiores (da ordem de 7-8 nm) para que os formiatos sejam formados e estabilizados na superfície.

Nos espectros de DRIFT *in situ* do catalisador 2NPA foram identificadas algumas bandas características de espécies formiatos, embora de baixa intensidade. A água da mistura reacional pode ficar adsorvida na superfície da alumina. Para que haja a formação do formiato, o CO adsorvido na Pt deve reagir com um grupamento OH adsorvido, provavelmente na alumina. A formação do formiato, que nestes casos pode ocorrer por difusão do CO da superfície da Pt para os sítios de Al-OH ou mesmo pela difusão de grupamentos OH da alumina para o CO adsorvido por meio de uma interface metal-suporte, ainda não foi totalmente esclarecida [167].

## 5.10 Discussão sobre o mecanismo

O espectro de XANES na borda LIII da Pt corresponde à transição eletrônica permitida dos níveis  $2p \rightarrow 5d$  e é geralmente utilizado para determinar o estado de oxidação do metal. Entretanto, a intensidade da linha branca de absorção caracteriza os estados de densidade eletrônica dos orbitais d [8]. Estudos realizados por Guo e colaboradores [159] relataram um deslocamento de ~3 eV para maior energia da borda de absorção da Pt e um aumento na intensidade de até 20 eV acima da borda, em catalisadores de 4,3%Pt/SiO<sub>2</sub> durante adsorção de CO, o que foi associado a um recobrimento dos sítios de Pt pelo CO adsorvido e os autores associaram este fato à baixa atividade do metal para a reação WGS. Contudo, o aumento na temperatura até 280 °C favorece a diminuição na intensidade, sugerindo dessorção do CO. Os nossos

dados mostram que a Pt permaneceu predominantemente reduzida durante o curso da reação WGS de modo que mudanças na intensidade da linha branca e deslocamento em energia da linha branca não foram observados. Além disso, estes catalisadores apresentaram atividade para conversão do CO com a temperatura. Os dados de DRIFTS *in situ* sugerem diminuição do recobrimento dos sítios da Pt com o aumento da temperatura de reação. Isto significa que uma pequena porção de sítios de Pt está recoberta pelo CO não foi detectada nos espectros de XANES. Sabe-se que a técnica de XANES é uma técnica *bulk*, cujo resultado obtido do ajuste do espectro é uma média do resultado de todos os átomos presentes na amostra, porém não estima a concentração de espécies na superfície, que são os sítios que efetivamente participam da reação, como na técnica de DRIFTS.

Sabe-se que a reação catalítica se processa com participação dos orbitais *d* do metal e os orbitais do adsorbato. A ausência de mudanças significativas no estado de oxidação da Pt durante a reação de WGS, conforme apresentado nos dados de XANES *in situ* na borda da Pt, nos leva à conclusão de que o grau de ocupação dos orbitais *d* na Pt destes catalisadores permaneceu praticamente constante. A pequena concentração de PtO<sub>2</sub> (~5%) pode estar contida dentro do erro experimental da quantificação das espécies PtO<sub>2</sub> e Pt obtida dos espectros de XANES. Desta maneira, não é possível afirmar se ocorre algum mecanismo redox na Pt. No entanto, pode-se afirmar que os sítios ativos de Pt de elevada densidade eletrônica presente na superfície das nanopartículas de Pt foram efetivos para a ativação do CO, conforme demonstrado nos resultados de DRIFTS *in situ*. Neste contexto, a densidade eletrônica disponível para a retro-doação para o orbital  $2\pi$  da molécula de CO nos experimentos de DRIFTS-CO depende do tamanho de partícula de Pt. A diminuição do tamanho de partícula leva à diminuição da força de ligação C-O e conseqüente diminuição da frequência da banda do CO adsorvido. A posição da banda do CO adsorvido foi muito similar entre os catalisadores, o que sugere densidade eletrônica na superfície similar, conforme verificado nos dados de XANES durante experimento de redução a temperatura programada na borda da Pt.

Por outro lado, os resultados apresentados neste estudo mostraram que foi observada reoxidação da ceria em cerca de 20% na presença da mistura reacional CO e vapor. Esta reoxidação é necessária no mecanismo redox bifuncional. Nossos dados de caracterização *in situ* através de XANES sugerem a ocorrência deste mecanismo. Isto

pode ser explicado por meio da ocupação dos orbitais d nos estados de oxidação do par redox Ce(IV) e Ce(III). No processo de redução de Ce(IV), a adição de um elétron excitado do nível Ce 2p para o nível 5d leva à excitação de um outro elétron oriundo da banda de valência (nível O 2p) para o nível Ce 4f, levando à uma vacância na banda de valência. A alternância nos estados de oxidação Ce(IV)→ Ce(III) resultam do grau de ocupação da banda d do Ce. Estas mudanças no estado de oxidação da ceria podem estar associadas ao mecanismo redox bifuncional em uma interface Pt-ceria. Neste mecanismo, a H<sub>2</sub>O é ativada nas vacâncias da ceria parcialmente reduzida, resultando na oxidação do Ce(III) a Ce(IV). Em seguida, ocorre o transporte do oxigênio lábil da ceria para oxidar o CO adsorvido em um sítio de Pt metálica vicinal, originando novamente uma vacância de Ce(III). Em temperaturas mais elevadas (300 e 400 °C) os dados de XANES *in situ* constataram predominantemente espécies de Ce(III) no catalisador e nesta faixa de temperatura os resultados de atividade catalítica apresentaram a conversão total do CO, confirmando a ocorrência do mecanismo redox mediado pela ceria.

No entanto, as medidas de DRIFTS *in situ* sobre os catalisadores à base de nanopartículas de Pt realizadas e apresentadas na Figura 5.19 confirmaram a presença de uma pequena concentração de formiatos na superfície. Isto indica que estas espécies estão presentes, embora não seja confirmada a sua participação no mecanismo. Grabow e colaboradores [112] realizaram estudos utilizando cálculos de DFT de um catalisador 3%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicado à reação de WGS. Segundo os autores, a geometria de adsorção do CO e OH sobre sítios de Pt (111) indica que não é energeticamente favorável a formação de formiatos de CO e OH em uma única etapa elementar: CO é ligado através do átomo de C à superfície, mas os formiatos ligam por meio de dois átomos de O. Desta maneira o CO deve mudar a orientação antes que o formiato seja formado. Além disso, a ligação da hidroxila OH deve ser quebrada e novas ligações C-O e C-H devem ser feitas. É pouco provável que todas estas etapas ocorram simultaneamente. Entretanto, os autores concluíram que os formiatos podem ser formados de uma reação entre CO<sub>2</sub> e H, ou CO<sub>2</sub> e OH, ou ainda CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e sugeriram que os formiatos são espécies espectadoras e não intermediários envolvidos na produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Os autores sugerem uma etapa de decomposição de carboxilatos (COOH) que se decompõem em CO<sub>2</sub> como sendo a etapa de baixa barreira de energia. Estudos utilizando cálculos de DTF não foram ainda encontrados na literatura para a ceria

possivelmente em função da sua complexidade estrutural. Sendo assim, a participação ou não das espécies formiatos no mecanismo WGS nas condições de reação utilizadas sobre catalisadores de Pt suportados em ceria é incerta.

Entretanto, nas medidas de DRIFTS *in situ* realizadas sobre os nanocatalisadores estudados durante a reação WGS foram observadas pequenas concentrações de espécies carbonatos na superfície e CO<sub>2</sub> adsorvido. Estes fatores sugerem que o mecanismo associativo mediado por formiatos não pode ser descartado neste caso. Estudos utilizando DRIFTS *in situ* realizados por Jacobs e colaboradores [67] observaram a presença de formiatos na superfície que apresentavam decomposição com o tempo sob fluxo de vapor de água. Os autores reportaram a participação destas espécies no mecanismo associativo e concluíram que elas são responsáveis pela produção de carbonatos e, por sua vez, desorvem na forma de CO<sub>2</sub>, produto da reação WGS. Logo, existe a possibilidade de ocorrência de mais de um mecanismo de reação, simultaneamente, para a conversão de CO a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na presença de vapor de água. Porém, nossos dados de caracterização *in situ* sugerem que o mecanismo redox mediado pela ceria é predominante.

Para a transferência de oxigênio no mecanismo redox a ceria deve apresentar estrutura do tipo fluorita. Os formiatos são estabilizados na estrutura fluorita, porém podem ser espécies espectadoras no mecanismo da reação. Nanocatalisadores de Pt suportados em ceria-alumina apresentam maior concentração de Ce(III) com o aumento da temperatura, o que não favorece a estabilização de formiatos e o mecanismo mais provável para a reação WGS sobre eles é o redox.

### 5.11 Conclusões parciais

Catalisadores preparados à base de nanopartículas de Pt suportadas resultaram em um material ativo para a reação de WGS. A adição de Ce ao catalisador contendo NPS-Pt suportadas em alumina provocou aumento na atividade para WGS. Isto foi observado com o aumento no teor de 12 para 20% CeO<sub>2</sub>.

Os dados de caracterização *in situ* mostraram que a Pt permanece reduzida em atmosfera reacional WGS. Ao contrário, o Ce apresentou variações no estado de

oxidação no decorrer da reação, sugerindo a participação da ceria no mecanismo redox. Entretanto, o mecanismo associativo mediado por formiatos não pode ser descartado, já que espécies do tipo formiatos foram confirmadas na superfície em condições reacionais. Ambos os mecanismos podem ocorrer na superfície, porém o mecanismo predominante é o redox, em função das propriedades redox estruturais da ceria, confirmadas nas medidas de XANES *in situ*. A utilização de nanopartículas metálicas com tamanho controlado permitiu o estudo do efeito do suporte na reação WGS e a investigação estrutural do catalisador por meio de caracterização em condições reacionais.

## Capítulo 6

### Conclusões

Nanocatalisadores de Pt/alumina foram preparados pela incorporação das soluções coloidais de nanopartículas de Pt, contendo diferentes concentrações de PVP, em uma alumina sintetizada via metodologia sol-gel. A razão PVP/Pt utilizada na síntese das partículas foi o fator determinante na estabilidade das partículas no suporte. Uma menor razão PVP/Pt foi utilizada durante a síntese das nanopartículas levou à formação de aglomerados de Pt após a calcinação, possivelmente devido à maior mobilidade das partículas no suporte. Por outro lado, a adição de um excesso de PVP não causou aglomeração das partículas, em função de uma interação entre as nanopartículas protegidas pelo PVP e a alumina, o que proporcionou maior estabilidade térmica das partículas.

Catalisadores preparados à base de nanopartículas de Pt suportadas resultaram em um material ativo para a reação de WGS. As NPS-Pt adicionadas a um suporte contendo ceria-alumina resultou em um aumento na atividade para WGS em comparação ao catalisador contendo somente as NPS-Pt suportadas em alumina. A atividade também aumentou com o aumento do teor de ceria de 12 para 20%. A Pt permanece reduzida em atmosfera reacional WGS. Ao contrário, o Ce apresentou variações no estado de oxidação no decorrer da reação, permanecendo completamente reduzido em temperaturas mais altas de reação, sugerindo a participação da ceria no mecanismo redox. A utilização de nanopartículas metálicas com tamanho controlado permitiu o estudo do efeito do suporte na reação WGS e a investigação estrutural do catalisador por meio de caracterização em condições reacionais.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Realizar medidas de EXAFS dos catalisadores na borda do Ce e da Pt para estimar número de coordenação e investigar possíveis interações metal-suporte;
- 2) Realizar medidas cinéticas em condições reais de reação WGS contendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , variar a razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  e os fluxos de reagentes/massa de catalisador;
- 3) Realizar testes de estabilidade dos catalisadores estudados durante a reação WGS.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] SONG, H., RIOUX, R. M., HOEFELMEYER, J. D., KOMOR, R., NIESZ, K., GRASS, M., YANG, P. ; SOMORJAI, G. A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, p.3027-3037, 2006.
- [2] AHMADI, T. S., WANG, Z. L., GREEN, T. C., HENGLEIN, A. ; EL-SAYED, M. A. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. **Science**, v.272, p.1924-1925, 1996.
- [3] HERRICKS, T., CHEN, J. ; XIA, Y. Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Shape Control of Morphology with Sodium Nitrate. **Nano Letters**, v.4, p.2367-2371, 2004.
- [4] PUNTES, V. F., KRISHNAN, K. M. ; ALIVISATOS, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. **Science**, v.291, p.2115-2117, 2001.
- [5] PUNTES, V. F., KRISHNAN, K. M. ; ALIVISATOS, P. Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal epsilon-Co nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v.78, p.2187-2189, 2001.
- [6] PRIETO, P. J. S., FERREIRA, A. P., HADDAD, P. S., ZANCHET, D. ; BUENO, J. M. C. Designing Pt nanoparticles supported on CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Synthesis, characterization and catalytic properties in the steam reforming and partial oxidation of methane. **Journal of Catalysis**, v.276, p.351-359, 2010.
- [7] RIBEIRO, R. U., LIBERATORI, J. W. C., WINNISHOFER, H., BUENO, J. M. C. ; ZANCHET, D. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.91, p.670-678, 2009.
- [8] FRENKEL, A. I., HILLS, C. W. ; NUZZO, R. G. A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p.12689-12703, 2001.

- [9] TOPSØE, H. Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. **Journal of Catalysis**, v.216, p.155-164, 2003.
- [10] SINFELT, J. H., VIA, G. H. ; LYTTLE, F. W. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) of supported platinum catalysts. **The Journal of Chemical Physics**, v.68, p.2009-2010, 1978.
- [11] ASTRUC, D. Nanoparticles in catalysis. Wiley - VCH, v.1, 640p, 2008.
- [12] RAO, C. N. R., KULKARNI, G. U., THOMAS, P. J. ; EDWARDS, P. P. Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals. **Chemistry – A European Journal**, v.8, p.28-35, 2002.
- [13] BELYAKOVA, O. A. ; SLOVOKHOTOV, Y. L. Structures of large transition metal clusters. **Russian Chemical Bulletin**, v.52, p.2299-2327, 2003.
- [14] BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R. ; EL-SAYED, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v.105, p.1025-1102, 2005.
- [15] LI, Y., BOONE, E. ; EL-SAYED, M. A. Size Effects of PVP@Pd Nanoparticles on the Catalytic Suzuki Reactions in Aqueous Solution. **Langmuir**, v.18, p.4921-4925, 2002.
- [16] WILSON, O. M., KNECHT, M. R., GARCIA-MARTINEZ, J. C. ; CROOKS, R. M. Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, p.4510-4511, 2006.
- [17] LAMER, V. K. ; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v.72, p.4847-4854, 1950.

- [18] TURKEVICH, J., STEVENSON, P. C. ; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v.11, p.55-75, 1951.
- [19] TURKEVICH, J. ; KIM, G. Palladium: Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size. **Science**, v.169, p.873-879, 1970.
- [20] PUGH, R. J. Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing, Dispersion and Stability of Ceramic Powders in Liquids. New York: Marcel Dekker Inc., p.127-192, 1994.
- [21] LEITE, E. R. Nanocrystals Assembled from the Bottom Up. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. v.6, p.537-554. 2004.
- [22] TERANISHI, T. ; MIYAKE, M. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures. **Chemistry of Materials**, v.10, p.594-600, 1998.
- [23] TERANISHI, T., HOSOE, M., TANAKA, T. ; MIYAKE, M. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.3818-3827, 1999.
- [24] BRATLIE, K. M., LEE, H., KOMVOPOULOS, K., YANG, P. ; SOMORJAI, G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. **Nano Letters**, v.7, p.3097-3101, 2007.
- [25] RIOUX, R., SONG, H., GRASS, M., HABAS, S., NIESZ, K., HOEFELMEYER, J., YANG, P. ; SOMORJAI, G. Monodisperse platinum nanoparticles of well-defined shape: synthesis, characterization, catalytic properties and future prospects. **Topics in Catalysis**, v.39, p.167-174, 2006.
- [26] VAN SANTEN, R. A. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships. **Accounts of Chemical Research**, v.42, p.57-66, 2008.

- [27] HENRY, C. R. Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters. **Applied Surface Science**, v.164, p.252-259, 2000.
- [28] BENNETT, C. O. ; CHE, M. Some geometric aspects of structure sensitivity. **Journal of Catalysis**, v.120, p.293-302, 1989.
- [29] MOLNÁR, Á., SÁRKÁNY, A. ; VARGA, M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.173, p.185-221, 2001.
- [30] COQ, B. ; FIGUERAS, F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.173, p.117-134, 2001.
- [31] ZAERA, F. Probing catalytic reactions at surfaces. **Progress in Surface Science**, v.69, p.1-98, 2001.
- [32] BOUDART, M., ALDAG, A., BENSON, J. E., DOUGHARTY, N. A. ; GIRVIN HARKINS, C. On the specific activity of platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v.6, p.92-99, 1966.
- [33] CARTER, J. L., CUSUMANO, J. A. ; SINFELT, J. H. Catalysis over Supported Metals. V. The Effect of Crystallite Size on the Catalytic Activity of Nickel. **The Journal of Physical Chemistry**, v.70, p.2257-2263, 1966.
- [34] YATES, D. J. C. ; SINFELT, J. H. The catalytic activity of rhodium in relation to its state of dispersion. **Journal of Catalysis**, v.8, p.348-358, 1967.
- [35] JACOBS, G., JI, Y., DAVIS, B. H., CRONAUER, D., KROPF, A. J. ; MARSHALL, C. L. Fischer-Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles. **Applied Catalysis A: General**, v.333, p.177-191, 2007.

- [36] ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v.176, p.159-176, 1999.
- [37] MOHAMED, M. M., SALAMA, T. M. ; ICHIKAWA, M. Spectroscopic Identification of Adsorbed Intermediates Derived from the CO+H<sub>2</sub>O Reaction on Zeolite-Encapsulated Gold Catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.224, p.366-371, 2000.
- [38] WHITTINGTON, B. I., JIANG, C. J. ; TRIMM, D. L. Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. **Catalysis Today**, v.26, p.41-45, 1995.
- [39] TRIMM, D. L. ; ÅNSAN, Z. I. ONBOARD FUEL CONVERSION FOR HYDROGEN-FUEL-CELL-DRIVEN VEHICLES. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v.43, p.31 - 84, 2001.
- [40] FAUR GHENCIU, A. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.6, p.389-399, 2002.
- [41] CHAN, S. H. ; DING, O. L. Simulation of a solid oxide fuel cell power system fed by methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p.167-179, 2005.
- [42] QI, A., PEPPLEY, B. ; KARAN, K. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review. **Fuel Processing Technology**, v.88, p.3-22, 2007.
- [43] BUNLUESIN, T., GORTE, R. J. ; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.15, p.107-114, 1998.
- [44] TABAKOVA, T., IDAKIEV, V., ANDREEVA, D. ; MITOV, I. Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the WGS reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.202, p.91-97, 2000.

- [45] FU, Q., WEBER, A. ; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Nanostructured Au–CeO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature Water–Gas Shift. **Catalysis Letters**, v.77, p.87-95, 2001.
- [46] HARUTA, M., YAMADA, N., KOBAYASHI, T. ; IJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis**, v.115, p.301-309, 1989.
- [47] UEDA, A. ; HARUTA, M. Nitric Oxide Reduction with Hydrogen, Carbon Monoxide, and Hydrocarbons over Gold Catalysts. **Gold Bulletin**, v.32, p.3-11, 1999.
- [48] UPHADE, B. S., YAMADA, Y., AKITA, T., NAKAMURA, T. ; HARUTA, M. Synthesis and characterization of Ti-MCM-41 and vapor-phase epoxidation of propylene using H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Au/Ti-MCM-41. **Applied Catalysis A: General**, v.215, p.137-148, 2001.
- [49] BETHKE, G. K. ; KUNG, H. H. Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.194-195, p.43-53, 2000.
- [50] GRISEL, R. J. H., KOOYMAN, P. J. ; NIEUWENHUYIS, B. E. Influence of the Preparation of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CH<sub>4</sub> Oxidation Activity. **Journal of Catalysis**, v.191, p.430-437, 2000.
- [51] BURCH, R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.8, p.5483-5500, 2006.
- [52] PANAGIOTOPOULOU, P. ; KONDARIDES, D. I. Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, v.112, p.49-52, 2006.
- [53] JACOBS, G., RICOTE, S. ; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift: Type and loading of metal impacts decomposition and hydrogen exchange rates of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.302, p.14-21, 2006.

- [54] RATNASAMY, C. ; WAGNER, J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v.51, p.325 - 440, 2009.
- [55] HASHMI, A. S. K. ; HUTCHINGS, G. J. Gold catalysis. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v.45, p.7896-7936, 2006.
- [56] LUENGNARUEMITCHAI, A., OSUWAN, S. ; GULARI, E. Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v.4, p.215-221, 2003.
- [57] GONZÁLEZ, I. D., NAVARRO, R. M., ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C., ROSA, F. ; FIERRO, J. L. G. Performance enhancement in the water-gas shift reaction of platinum deposited over a cerium-modified TiO<sub>2</sub> support. **Catalysis Communications**, v.9, p.1759-1765, 2008.
- [58] PANAGIOTOPOULOU, P. ; KONDARIDES, D. I. Effect of morphological characteristics of TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v.225, p.327-336, 2004.
- [59] TIBILETTI, D., MEUNIER, F. C., GOGUET, A., REID, D., BURCH, R., BOARO, M., VICARIO, M. ; TROVARELLI, A. An investigation of possible mechanisms for the water-gas shift reaction over a ZrO<sub>2</sub>-supported Pt catalyst. **Journal of Catalysis**, v.244, p.183-191, 2006.
- [60] GRAF, P. O., DE VLIEGER, D. J. M., MOJET, B. L. ; LEFFERTS, L. New insights in reactivity of hydroxyl groups in water gas shift reaction on Pt/ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v.262, p.181-187, 2009.
- [61] RICOTE, S., JACOBS, G., MILLING, M., JI, Y., PATTERSON, P. M. ; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt. **Applied Catalysis A: General**, v.303, p.35-47, 2006.

- [62] RADHAKRISHNAN, R., WILLIGAN, R. R., DARDAS, Z. ; VANDERSPURT, T. H. Water gas shift activity of noble metals supported on ceria-zirconia oxides. **AIChE Journal**, v.52, p.1888-1894, 2006.
- [63] QUERINO, P. S., BISPO, J. R. C. ; RANGEL, M. D. C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the WGS. **Catalysis Today**, v.107-108, p.920-925, 2005.
- [64] DUARTE DE FARIAS, A. M., NGUYEN-THANH, D. ; FRAGA, M. A. Discussing the use of modified ceria as support for Pt catalysts on water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.93, p.250-258, 2010.
- [65] GRENOBLE, D. C., ESTADT, M. M. ; OLLIS, D. F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction : 1. The kinetics over supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v.67, p.90-102, 1981.
- [66] LEI, Y., CANT, N. W. ; TRIMM, D. L. Activity Patterns for the “Water Gas Shift Reaction Over Supported Precious Metal Catalysts”. **Catalysis Letters**, v.103, p.133-136, 2005.
- [67] JACOBS, G., PATTERSON, P. M., WILLIAMS, L., CHENU, E., SPARKS, D., THOMAS, G. ; DAVIS, B. H. Water-gas shift: in situ spectroscopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications. **Applied Catalysis A: General**, v.262, p.177-187, 2004.
- [68] PANAGIOTOPOULOU, P., PAPAVALIIOU, J., AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T. ; KONDARIDES, D. I. Water-gas shift activity of doped Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.16-22, 2007.
- [69] SHIDO, T. ; IWASAWA, Y. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO<sub>2</sub>, in relation to reactant-promoted mechanism. **Journal of Catalysis**, v.136, p.493-503, 1992.
- [70] JACOBS, G., GRAHAM, U. M., CHENU, E., PATTERSON, P. M., DOZIER, A. ; DAVIS, B. H. Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the

partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. **Journal of Catalysis**, v.229, p.499-512, 2005.

- [71] KHAIRULIN, S., BEGUIN, B., GARBOWSKI, E. ; PRIMET, M. Catalytic properties of chromium-palladium loaded alumina in the combustion of methane in the presence of hydrogen sulfide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.93, p.2217-2223, 1997.
- [72] GRISEL, R. J. H. ; NIEUWENHUYS, B. E. A comparative study of the oxidation of CO and CH<sub>4</sub> over Au/MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v.64, p.69-81, 2001.
- [73] UEDA, A. ; HARUTA, M. Reduction of nitrogen monoxide with propene over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed mechanically with Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.18, p.115-121, 1998.
- [74] GLUHOI, A. C., DEKKERS, M. A. P. ; NIEUWENHUYS, B. E. Comparative studies of the N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O/CO, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and CO/O<sub>2</sub> reactions on supported gold catalysts: effect of the addition of various oxides. **Journal of Catalysis**, v.219, p.197-205, 2003.
- [75] DAMYANOVA, S. ; BUENO, J. M. C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.253, p.135-150, 2003.
- [76] WANG, D., HAO, Z., CHENG, D., SHI, X. ; HU, C. Influence of pretreatment conditions on low-temperature CO oxidation over Au/MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.200, p.229-238, 2003.
- [77] MERGLER, Y. J., VAN AALST, A., VAN DELFT, J. ; NIEUWENHUYS, B. E. CO oxidation over promoted Pt catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.10, p.245-261, 1996.
- [78] SKOGLUNDH, M., JOHANSSON, H., LÖWENDAHL, L., JANSSON, K., DAHL, L. ; HIRSCHAUER, B. Cobalt-promoted palladium as a three-way catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.7, p.299-319, 1996.

- [79] WIDJAJA, H., SEKIZAWA, K., EGUCHI, K. ; ARAI, H. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion. **Catalysis Today**, v.47, p.95-101, 1999.
- [80] MERGLER, Y. J., HOEBINK, J. ; NIEUWENHUYS, B. E. CO Oxidation over a Pt/CoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst: A Study Using Temporal Analysis of Products. **Journal of Catalysis**, v.167, p.305-313, 1997.
- [81] GITZEN, W. H. Alumina as a Ceramic Material. **The American Ceramic Society Publication**, v.1145, p.121-199, 1970.
- [82] OBERLANDER, R. K. Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. New York: Academic Press, v.3, p.63, 1984.
- [83] RODRIGUES, J. A. J. ; ZACHARIAS, M. A. A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. **Química Nova**, v.16, p.10-16, 1993.
- [84] SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.100, p.77-92, 1988.
- [85] BARRERA, A., VINIEGRA, M., BOSCH, P., LARA, V. H. ; FUENTES, S. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.34, p.97-111, 2001.
- [86] WARD, D. A. ; KO, E. I. ChemInform Abstract: Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. **ChemInform**, v.26, p.no-no, 1995.
- [87] FERREIRA, A. P. Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método sol-gel: efeito do cerio na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 298p, 2009.
- [88] 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.

- [89] WEFERS, K. ; MISRA, C. Oxide and Hydroxides of Aluminum. **Alcoa Laboratories**, 1987.
- [90] CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação (Mestrado). UNICAMP, Campinas, 2004.
- [91] TSUKADA, T., SEGAWA, H., YASUMORI, A. ; OKADA, K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, p.549-553, 1999.
- [92] TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v.38, p.439 - 520, 1996.
- [93] WEY, M.-Y., TSENG, H.-H., LIANG, Y.-S., CHANG, Y.-C. ; LU, C.-Y. Effects of metal precursor in the sol-gel synthesis on the physicochemical properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst: CO oxidation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, p.2166-2172, 2006.
- [94] MARTINEZ-ARIAS, A., SORIA, J., CONESA, J. C., SEOANE, X. L., ARCOYA, A. ; CATALUNA, R. NO reaction at surface oxygen vacancies generated in cerium oxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.91, p.1679-1687, 1995.
- [95] 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.L77-L81, 2000.
- [96] SINEV, M. Y., GRAHAM, G. W., HAACK, L. P. ; SHELEF, M. Kinetic and structural studies of oxygen availability of the mixed oxides Pr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Ce, Zr). **Journal of Materials Research**, v.11, p.1960-1971, 1996.
- [97] NARULA, C. K., HAACK, L. P., CHUN, W., JEN, H. W. ; GRAHAM, G. W. Single-Phase PrO-ZrO<sub>2</sub> Materials and Their Oxygen Storage Capacity: A Comparison with Single-Phase CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, PrO<sub>y</sub>-CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.3634-3639, 1999.

- [98] ROSSIGNOL, S., DESCORME, C., KAPPENSTEIN, C. ; DUPREZ, D. Synthesis, structure and catalytic properties of Zr-Ce-Pr-O mixed oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v.11, p.2587-2592, 2001.
- [99] 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.
- [100] RHODES, C., HUTCHINGS, G. J. ; WARD, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. **Catalysis Today**, v.23, p.43-58, 1995.
- [101] EL FALLAH, J., BOUJANA, S., DEXPERT, H., KIENNEMANN, A., MAJERUS, J., TOURET, O., VILLAIN, F. ; LE NORMAND, F. Redox Processes on Pure Ceria and on Rh/CeO<sub>2</sub> Catalyst Monitored by X-Ray Absorption (Fast Acquisition Mode). **The Journal of Physical Chemistry**, v.98, p.5522-5533, 1994.
- [102] JACOBS, G., PATTERSON, P. M., GRAHAM, U. M., SPARKS, D. E. ; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift: kinetic isotope effect observed for decomposition of surface formates for Pt/ceria catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.269, p.63-73, 2004.
- [103] JACOBS, G., RICOTE, S., GRAHAM, U. M., PATTERSON, P. M. ; DAVIS, B. H. Low temperature water gas shift: Type and loading of metal impacts forward decomposition of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts. **Catalysis Today**, v.106, p.259-264, 2005.
- [104] PIGOS, J. M., BROOKS, C. J., JACOBS, G. ; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift: Characterization of Pt-based ZrO<sub>2</sub> catalyst promoted with Na discovered by combinatorial methods. **Applied Catalysis A: General**, v.319, p.47-57, 2007.
- [105] VIGNATTI, C., AVILA, M. S., APESTEGUÍA, C. R. ; GARETTO, T. F. Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.7302-7312, 2010.

- [106] HILAIRE, S., WANG, X., LUO, T., GORTE, R. J. ; WAGNER, J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.258, p.271-276, 2004.
- [107] KALAMARAS, C. M., PANAGIOTOPOULOU, P., KONDAKIDES, D. I. ; EFSTATHIOU, A. M. Kinetic and mechanistic studies of the water-gas shift reaction on Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v.264, p.117-129, 2009.
- [108] SANDOVAL, A., GÓMEZ-CORTÉS, A., ZANELLA, R., DÍAZ, G. ; SANIGER, J. M. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.278, p.200-208, 2007.
- [109] WANG, X., RODRIGUEZ, J., HANSON, J., GAMARRA, D., MARTÍNEZ-ARIAS, A. ; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Ceria-based Catalysts for the Production of H<sub>2</sub> Through the Water-gas-shift Reaction: Time-resolved XRD and XAFS Studies. **Topics in Catalysis**, v.49, p.81-88, 2008.
- [110] LIU, P. ; RODRIGUEZ, J. A. Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v.126, p.164705-164708, 2007.
- [111] GOKHALE, A. A., DUMESIC, J. A. ; MAVRIKAKIS, M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, p.1402-1414, 2008.
- [112] GRABOW, L. C., GOKHALE, A. A., EVANS, S. T., DUMESIC, J. A. ; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p.4608-4617, 2008.
- [113] MEIRA, D. M. Síntese e caracterização de nanocatalisadores de Pt aplicados à reação de reforma do metano (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos - SP, 107p, 2010.
- [114] VAZQUEZ, A., LOPEZ, T., GOMEZ, R. ; BOKHIMI, X. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.167, p.91-99, 2001.

- [115] SING, K. S. W. E., D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIERONTTI, R. A. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.
- [116] SCOFIELD, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.8, p.129-137, 1976.
- [117] ARAUJO, E. C. C. Discriminação sequencial de modelos cinéticos para a reforma a vapor do metano (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos - SP, 185p, 1997.
- [118] 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/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v.316, p.107-116, 2007.
- [119] ARAÚJO, J. C. S. Efeito do teor de Pt e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no desempenho catalítico de catalisadores de Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor e oxidação parcial do metano (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos - SP, 2008.
- [120] DUFF, D. G., EDWARDS, P. P. ; JOHNSON, B. F. G. Formation of a Polymer-Protected Platinum Sol: A New Understanding of the Parameters Controlling Morphology. **The Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.15934-15944, 1995.
- [121] KOEBEL, M., JONES, L. ; SOMORJAI, G. Preparation of size-tunable, highly monodisperse PVP-protected Pt-nanoparticles by seed-mediated growth. **Journal of Nanoparticle Research**, v.10, p.1063-1069, 2008.
- [122] CASWELL, K. K., BENDER, C. M. ; MURPHY, C. J. Seedless, Surfactantless Wet Chemical Synthesis of Silver Nanowires. **Nano Letters**, v.3, p.667-669, 2003.

- [123] BORODKO, Y., HUMPHREY, S. M., TILLEY, T. D., FREI, H. ; SOMORJAI, G. A. Charge-Transfer Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum and Rhodium Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.111, p.6288-6295, 2007.
- [124] BORODKO, Y., HABAS, S. E., KOEBEL, M., YANG, P., FREI, H. ; SOMORJAI, G. A. Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.23052-23059, 2006.
- [125] WAGNER, C. D., RIGGS, W. M., DAVIS, L. E., MOULDER, J. F. ; MULLENBERG, C. E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer/Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn., 1979.
- [126] MILLER, J. B. ; KO, E. I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. **Catalysis Today**, v.35, p.269-292, 1997.
- [127] GONZALEZ, R. D., LOPEZ, T. ; GOMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v.35, p.293-317, 1997.
- [128] ALPHONSE, P. ; COURTY, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. **Thermochimica Acta**, v.425, p.75-89, 2005.
- [129] KUHN, J. N., TSUNG, C.-K., HUANG, W. ; SOMORJAI, G. A. Effect of organic capping layers over monodisperse platinum nanoparticles upon activity for ethylene hydrogenation and carbon monoxide oxidation. **Journal of Catalysis**, v.265, p.209-215, 2009.
- [130] NIESZ, K., KOEBEL, M. M. ; SOMORJAI, G. A. Fabrication of two- and three-dimensional model catalyst systems with monodispersed platinum nanoparticles as active metal building blocks. **Inorganica Chimica Acta**, v.359, p.2683-2689, 2006.
- [131] RIOUX, R., HSU, B., GRASS, M., SONG, H. ; SOMORJAI, G. Influence of Particle Size on Reaction Selectivity in Cyclohexene Hydrogenation and Dehydrogenation over Silica-Supported Monodisperse Pt Particles. **Catalysis Letters**, v.126, p.10-19, 2008.

- [132] DIGNE, M., SAUTET, P., RAYBAUD, P., EUZEN, P. ; TOULHOAT, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. **Journal of Catalysis**, v.226, p.54-68, 2004.
- [133] SHYU, J. Z. ; OTTO, K. Identification of platinum phases on  $\gamma$ -alumina by XPS. **Applied Surface Science**, v.32, p.246-252, 1988.
- [134] 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<sub>2</sub> 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.
- [135] DULAURENT, O. ; BIANCHI, D. Adsorption isobars for CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at high temperatures using FTIR spectroscopy: isosteric heat of adsorption and adsorption model. **Applied Catalysis A: General**, v.196, p.271-280, 2000.
- [136] RIGUETTO, B. A., DAMYANOVA, S., GOULIEV, G., MARQUES, C. M. P., PETROV, L. ; 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. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p.5349-5358, 2004.
- [137] XU, J. ; YATES, J. T. Terrace width effect on adsorbate vibrations: a comparison of Pt(335) and Pt(112) for chemisorption of CO. **Surface Science**, v.327, p.193-201, 1995.
- [138] FANSON, P. T., DELGASS, W. N. ; LAUTERBACH, J. Island Formation during Kinetic Rate Oscillations in the Oxidation of CO over Pt/SiO<sub>2</sub>: A Transient Fourier Transform Infrared Spectrometry Study. **Journal of Catalysis**, v.204, p.35-52, 2001.
- [139] HAYDEN, B. E. ; BRADSHAW, A. M. The adsorption of CO on Pt(111) studied by infrared reflection-adsorption spectroscopy. **Surface Science Letters**, v.125, p.A71-A71, 1983.

- [140] RINALDI, R. ; SCHUCHARDT, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v.227, p.109-116, 2004.
- [141] 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.
- [142] PAPEE, D., TERTIAN, R. ; BIAIS, R. Studies of the constitution of gels and crystalline hydrates of alumina. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v.5, p.1301-1310, 1958.
- [143] FERREIRA, A. P., ZANCHET, D., RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., DAMYANOVA, S. ; BUENO, J. M. C. Effect of the CeO<sub>2</sub> content on the surface and structural properties of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides prepared by sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, v.388, p.45-56, 2010.
- [144] Catalysis, IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Rure and Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.
- [145] MEUNIER, F. C., REID, D., GOGUET, A., SHEKHTMAN, S., HARDACRE, C., BURCH, R., DENG, W. ; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by DRIFTS over a Au/Ce(La)O<sub>2</sub> water-gas shift catalyst: First unambiguous evidence of the minority role of formates as reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v.247, p.277-287, 2007.
- [146] SHYU, J. Z. ; OTTO, K. Characterization of Pt/ $\gamma$ -alumina catalysts containing ceria. **Journal of Catalysis**, v.115, p.16-23, 1989.
- [147] TIERNAN, M. J. ; FINLAYSON, O. E. Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.19, p.23-35, 1998.
- [148] PASSOS, F. B., DE OLIVEIRA, E. R., MATTOS, L. V. ; NORONHA, F. B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 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.

- [149] ROGEMOND, E., ESSAYEM, N., FRETY, R., PERRICHON, V., PRIMET, M. ; MATHIS, F. Characterization of Model Three-Way Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.166, p.229-235, 1997.
- [150] PANTU, P. ; GAVALAS, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.223, p.253-260, 2002.
- [151] ARAUJO, J. C. S., ZANCHET, D., RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., HORI, C. E., FIERRO, J. L. G. ; BUENO, J. M. C. The effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structural properties of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> towards steam reforming and partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p.552-562, 2008.
- [152] JACOBS, G. ; DAVIS, B. H. Surface interfaces in low temperature water-gas shift: The metal oxide synergy, the assistance of co-adsorbed water, and alkali doping. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.3522-3536, 2010.
- [153] JACOBS, G., WILLIAMS, L., GRAHAM, U., THOMAS, G. A., SPARKS, D. E. ; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift: in situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/CeO<sub>2</sub> fuel processing catalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v.252, p.107-118, 2003.
- [154] JACOBS, G., WILLIAMS, L., GRAHAM, U., SPARKS, D. ; DAVIS, B. H. Low-Temperature Water-Gas Shift: In-Situ DRIFTS Reaction Study of a Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst for Fuel Cell Reformer Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p.10398-10404, 2003.
- [155] GOGUET, A., SHEKHTMAN, S. O., BURCH, R., HARDACRE, C., MEUNIER, F. C. ; YABLONSKY, G. S. Pulse-response TAP studies of the reverse water-gas shift reaction over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v.237, p.102-110, 2006.

- [156] DUARTE DE FARIAS, A. M., BARGIELA, P., ROCHA, M. D. G. C. ; FRAGA, M. A. Vanadium-promoted Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for water-gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v.260, p.93-102, 2008.
- [157] HOLMGREN, A. ; ANDERSSON, B. Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.178, p.14-25, 1998.
- [158] FU, Q., SALTSBURG, H. ; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. **Science**, v.301, p.935-938, 2003.
- [159] GUO, N., FINGLAND, B. R., WILLIAMS, W. D., KISPERSKY, V. F., JELIC, J., DELGASS, W. N., RIBEIRO, F. H., MEYER, R. J. ; MILLER, J. T. Determination of CO, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> coverage by XANES and EXAFS on Pt and Au during water gas shift reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.12, p.5678-5693, 2010.
- [160] BOISEN, A., JANSSENS, T. V. W., SCHUMACHER, N., CHORKENDORFF, I. ; DAHL, S. Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.315, p.163-170, 2010.
- [161] SINGH, J. ; VAN BOKHOVEN, J. A. Structure of alumina supported platinum catalysts of different particle size during CO oxidation using in situ IR and HERFD XAS. **Catalysis Today**, v.155, p.199-205, 2010.
- [162] GAWADE, P., MIRKELAMOGLU, B. ; OZKAN, U. S. The Role of Support Morphology and Impregnation Medium on the Water Gas Shift Activity of Ceria-Supported Copper Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.114, p.18173-18181, 2010.
- [163] BROWN, M., PEIERLS, R. E. ; STERN, E. A. White lines in x-ray absorption. **Physical Review B**, v.15, p.738, 1977.
- [164] DEXPERT, H., KARNATAK, R. C., ESTEVA, J. M., CONNERADE, J. P., GASGNIER, M., CARO, P. E. ; ALBERT, L. X-ray absorption studies of CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, and TbO<sub>2</sub>. II. Rare-earth valence state by L<sub>III</sub> absorption edges. **Physical Review B**, v.36, p.1750, 1987.

- [165] AZZAM, K. G., BABICH, I. V., SESHAN, K. ; LEFFERTS, L. A bifunctional catalyst for the single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications. Part 2. Roles of the support and promoter on catalyst activity and stability. **Journal of Catalysis**, v.251, p.163-171, 2007.
- [166] NUNAN, J. G., ROBOTA, H. J., COHN, M. J. ; BRADLEY, S. A. Physicochemical properties of Ce-containing three-way catalysts and the effect of Ce on catalyst activity. **Journal of Catalysis**, v.133, p.309-324, 1992.
- [167] DUPREZ, D. Study of surface reaction mechanisms by  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  and H/D isotopic exchange. **Catalysis Today**, v.112, p.17-22, 2006.

www.celulaacombustivel.com.br

[www.lutano.net/drawlat/images/fluorite.gif](http://www.lutano.net/drawlat/images/fluorite.gif)

## ANEXO

No início do doutorado foram preparadas nanopartículas de Pt seguindo várias metodologias da literatura [1, 2, 6, 23], visando-se obter partículas monodispersas e com uma variedade de tamanhos e morfologias. Na Figura A1 são apresentadas imagens de TEM e histogramas de algumas destas preparações.

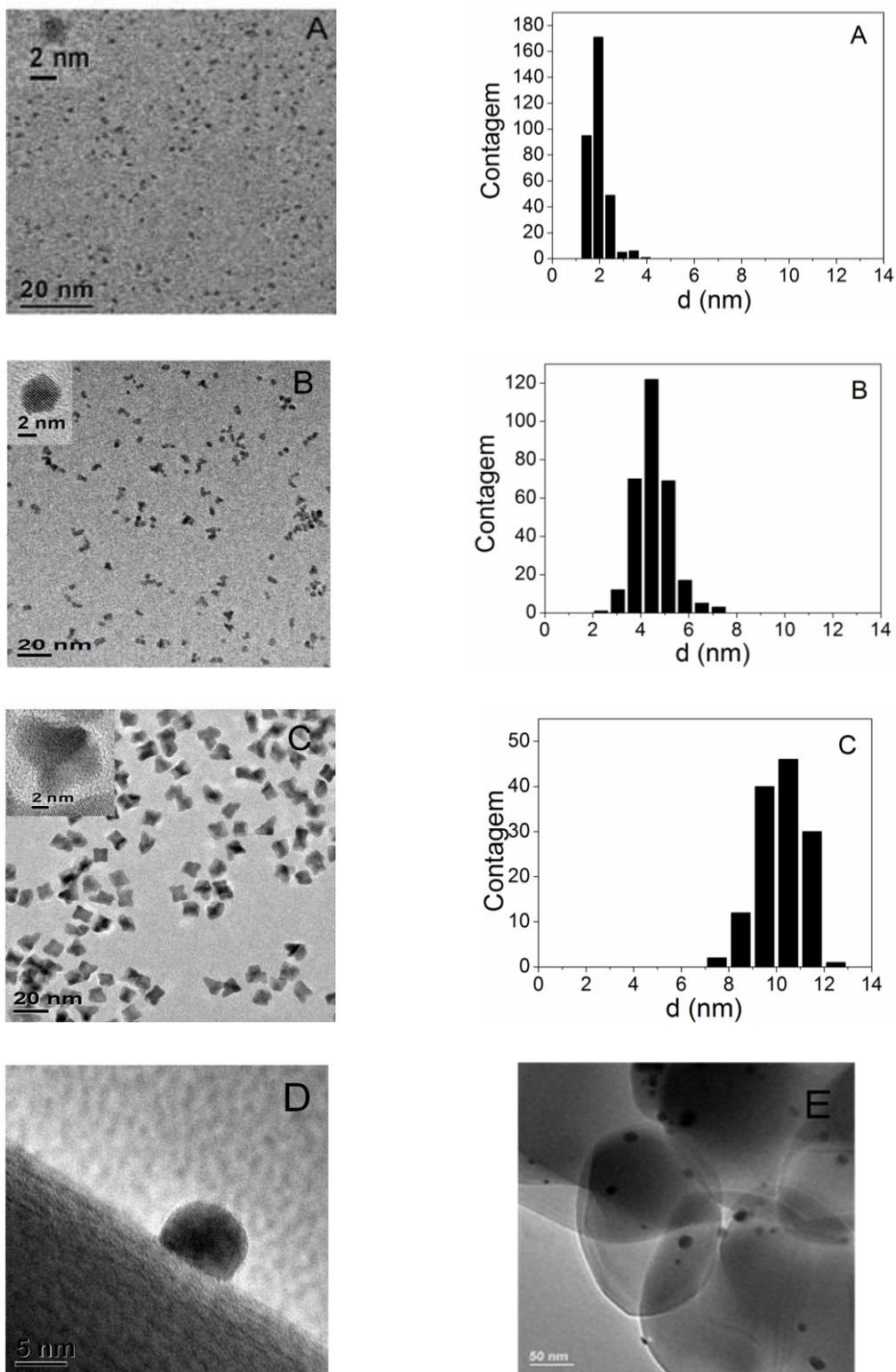
As imagens de TEM mostradas na Figura A1 (A) e (B) indicam a formação de nanopartículas com formato esférico. No entanto, houve a formação de pequenos agregados formados por duas ou três partículas interconectadas (dímeros e trímeros), conforme apresentado na Figura A1 (B). Estes agregados podem ter sido formados durante a síntese como também na posterior precipitação devido à remoção de uma parte da camada protetora de PVP ou mesmo a durante a secagem da solução na grade de TEM.

A adição alternada de alíquotas de soluções tanto do precursor ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) como do PVP em etilenoglicol, (Figura A1 (C)), resultou na formação de partículas de morfologias cúbicas e tetraédricas. Estas nanopartículas foram impregnadas à uma alumina e posteriormente calcinadas a 673 K. Este procedimento promoveu a mudança de morfologia das partículas para o formato esférico, de maior estabilidade. (Figura A1 (D)).

Pode-se observar que para cada uma das imagens de microscopia, uma imagem em destaque de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução é apresentada. Através dessas imagens, é possível observar os planos constituintes das partículas. Para os três métodos de síntese utilizados observamos partículas monocristalinas.

Uma análise de distribuição de tamanho de partículas foi realizada para cada um dos métodos de síntese, considerando-se partículas individuais e esféricas. O tamanho médio a partir dos histogramas para cada uma das sínteses é de:  $2,0 \pm 0,4$  (A),  $4,6 \pm 0,9$  (B) e  $10,4 \pm 1,3$  (C).

O uso de nanopartículas de Pt com tamanhos e morfologias distintas aqui apresentado pode permitir novos estudos em outras reações sensíveis à estrutura, possibilitando a avaliação da influência dos sítios ativos de Pt em uma determinada reação catalítica.



**Figura A1.** Imagens de TEM e histogramas de (A) NPs-Pt-I; (B) NPs-Pt-II; (C) NPs-Pt-III; (D) e (E) NPs-Pt-III suportadas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .