

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

Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos

Vanessa Bongalhardo Mortola

São Carlos – SP

2010

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

Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos

Vanessa Bongalhardo Mortola

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, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: José Maria Correa Bueno

São Carlos – SP

2010

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

M889ep

Mortola, Vanessa Bongalhardo.

Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos / Vanessa Bongalhardo Mortola. - São Carlos : UFSCar, 2010.
175 f.

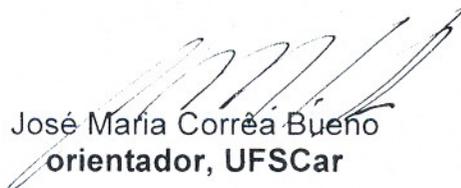
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Catálise. 2. Catalisadores de platina. 3. Óxidos mistos. 4. Oxidação parcial do metano. 5. ZSM-5. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
VANESSA BONGALHARDO MORTOLA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS EM 15 DE JUNHO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



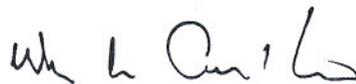
José Maria Corrêa Bueno
orientador, UFSCar



Carla Eponina Hori
UFU



Josemar Fernandes de Morais
UMICORE



Wagner Alves Carvalho
UFABC



Dilson Cardoso
UFSCar

“Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão... que o amor existe, que vale a pena se doar às amizades e às pessoas, que a vida é bela sim, e que eu sempre dei o melhor de mim... e que valeu a pena!”

- Luís Fernando Veríssimo -

*Dedico este trabalho aos meus
maiores mestres e amigos:
Alexandrina B. Mortola, minha mãe e
Jorge da Veiga Mortola, meu pai.
Também dedico ao meu noivo
Cezar.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por sua presença, luz e força que sempre me abençoa e capacita para tudo aquilo que Ele me destina.

Em especial aos meus pais, por me dar a formação moral, o amor, a confiança e o apoio necessários para chegar até aqui.

Ao meu noivo Cezar, por todo o amor, amizade e força dispensados ao longo destes anos.

Ao meu orientador Professor José Maria Correa Bueno pelo os ensinamentos e oportunidades, sempre indicando a direção a ser tomada. Obrigada pela confiança em meu trabalho e amizade

A Professora Clélia Marques pela a amizade e presença constante, sempre contribuindo para o desenvolvimento profissional e pessoal. Agradeço também aos professores do LabCat - UFSCar.

A minha orientadora de mestrado Professora Carla Hori por me apresentar a Catálise, pelo os ensinamentos e amizade.

A Dra. Daniela Zanchet e a equipe do LNLS pelo apoio nas medidas de TEM e XANES.

Aos Professores Harold Kung e Mayfair Kung pela amizade, confiança e oportunidade de crescer profissionalmente e pessoalmente no período de Doutorado Sandwich. Também agradeço aos amigos e alunos do grupo de pesquisa do Prof. Kung: Baosong Fu, Jian Jiang, Sean Lin, Audrey Salazar, Chris Downing, Sean Oxford, Cary Hayner e em especial a Dana.

As grandes e queridas amigas do grupo de pesquisa: Debora, Isabel, Renata Bessa e Renata Uema, as quais sempre me deram muita força e tornaram tudo mais divertido.

Aos colegas do grupo: Lillian, Natália, Cássia, Janete, Cícero, André Sato e Adriano. E em especial, aos amigos Wellington e Paulo. Aos demais amigos do DEQ: Elyzabeth, Léo, Deise, Tati, Demian, Ballu, Tanabe, Renata e Bruna pelo os momentos de descontração, conselhos, confiança e risadas.

Aos amigos de longa data: Vanusa, Simone, Laurita, Renata, Sandra, Fabiano e Aderjane, que embora separados pela distância sempre estiveram presentes. A Marília e ao Luís que me “adotaram” durante o doutorado sandwich.

Ao Rômulo, Espanhol e Oscar pela contribuição para o desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que contribuíram para que este trabalho se realizasse.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
Lista de Figuras – Parte I	v
Lista de Figuras – Parte II	x
Lista de Tabelas – Parte I	xi
Lista de Tabelas – Parte II.....	xi
Lista de Quadros – Parte I	xii
Parte I - Estudos das propriedades estruturais dos catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos para oxidação parcial do metano.....	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
Capítulo 1 – Introdução.....	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	8
2.1 Gás Natural	8
2.2 Produção de gás de síntese e hidrogênio a partir do metano	9
2.3 Reação de oxidação parcial do metano	11
2.4 Mecanismos de desativação de catalisadores durante as reações de reforma do metano.....	15
2.4.1 Degradação Térmica	15
2.4.2 Formação de Coque.....	19
2.5 Utilização dos óxidos de CeO ₂ , ZrO ₂ , La ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ como suportes dos catalisadores aplicados nas reações de reforma do metano	22
2.5.1 Alumina sintetizada pelo método sol-gel	22
2.5.2 Introdução de óxidos promotores de CeO ₂ , La ₂ O ₃ e ZrO ₂ na alumina sol-gel	26
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	35
3.1 Matéria-Prima	35
3.1.1 Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores	35

3.1.2	Reagentes utilizados no tratamento e caracterização das amostras	36
3.1.3	Reagentes utilizados nos testes catalíticos	36
3.2	Preparação dos Catalisadores	36
3.2.1	Preparação dos Catalisadores de Pt/CeO ₂ La ₂ O ₃ em Al ₂ O ₃	36
3.2.2	Preparação dos Catalisadores de Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ em Al ₂ O ₃	37
3.3	Caracterização	38
3.3.1	Análise Térmica	38
3.3.2	Propriedades Texturais	39
3.3.3	Difração de Raios X	39
3.3.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)	40
3.3.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO)	40
3.3.6	Dispersão Metálica determinada pela Reação de Desidrogenação do Cicloexano	41
3.3.7	Redução a Temperatura Programada	42
3.3.8	Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)	42
3.3.9	Microscopia eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	43
3.4	Testes Catalíticos	43
3.4.1	Pré-Tratamento do Catalisador	43
3.4.2	Reação de Reforma a Vapor do Metano	44
3.4.3	Reação de Oxidação Parcial do Metano	45
Capítulo 4 – Investigação das propriedades oxi-redutoras de catalisadores de Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ aplicados nas reações de reforma do metano		47
4.1	Caracterização dos Precursores e Suportes	48
4.1.1	Análise Térmica (TG e DTG)	48
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)	51
4.1.3	Propriedades Texturais	53
4.1.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)	56
4.2	Caracterização dos Catalisadores	57
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	57
4.2.2	Propriedades Texturais	60

4.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS-CO)	62
4.2.4 Dispersão Metálica determinada pela Reação de Desidrogenação do Cicloexano	68
4.2.5 Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM)	69
4.2.6 Redução a Temperatura Programada (TPR)	72
4.3 Ciclos de Oxidação e Redução dos Catalisadores de Pt-CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	73
4.3.1 Redução a Temperatura Programada (TPR)	74
4.3.2 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção (XANES). 76	
4.4 Testes de Atividade Catalítica	82
4.4.1 Atividade Catalítica na Reforma a Vapor do Metano.....	82
4.4.2 Desempenho Catalítico na Reação de Oxidação Parcial do Metano (POM)	85
4.5 Conclusões Parciais	95
Capítulo 5 - Estudo de catalisadores de Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ , preparados por três diferentes rotas de síntese, na atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano	96
5.1 Análise Térmica (TG e DTG).....	97
5.2 Propriedades Texturais.....	100
5.3 Difração de Raios X.....	103
5.4 Redução a Temperatura Programada (TPR).....	108
5.5 Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES).....	111
5.6 Oxidação Parcial do Metano.....	114
5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM.....	121
5.8 Conclusões Parciais	125
Capítulo 6 – Conclusão	126
Capítulo 7 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	127
Referências Bibliográficas.....	129

Parte II: Doutorado Sandwich - Avaliação do processo de cristalização de ZSM-5 nano-particulada com alto rendimento e elevado teor de alumínio	141
RESUMO	142
ABSTRACT	143
Capítulo 1 - Introdução.....	144
Capítulo 2 – Materiais e Métodos.....	147
2.1 Procedimento de síntese da ZSM-5	147
2.2 Caracterização	148
2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM.....	148
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM	148
2.2.3 Propriedades Texturais	149
2.2.4 Difração de Raios X - DRX.....	149
2.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	150
2.2.6 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – RMN.....	150
Capítulo 3 – Resultados e Discussão	151
3.1 Baixo teor de Cl ⁻ (Cl ⁻ /Al ³⁺ = 0,013).....	151
3.2 Alto teor de Cl ⁻ (Cl ⁻ /Al ³⁺ = 1).....	154
3.3 Caracterização do processo de N/CC	158
Capítulo 4 - Conclusão.....	169
Capítulo 5 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	170
Referências Bibliográficas.....	171

Lista de Figuras – Parte I

Figura 2.1: Esquema da energia livre de reação incluindo as etapas limitantes sobre catalisadores de Ru e Ni proposto por Jones e colaboradores (42).....	14
Figura 2.2: Ilustração do crescimento da partícula metálica.....	16
Figura 2.3: Ilustração do crescimento da partícula metálica, segundo mecanismo de Ostwald-Ripening, proposto por Lai e Goodman [45].....	17
Figura 2.4: Efeitos de atmosferas de H ₂ e O ₂ e de diferentes teores metálicos na taxa de sinterização de catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃ [46].....	17
Figura 2.5: Ilustração da aglomeração do suporte.	18
Figura 2.6: Ilustração do processo de formação de coque em catalisadores de Pt.	20
Figura 2.7: Ilustração das reações que ocorrem no primeiro estágio da síntese sol-gel [53].	24
Figura 2.8: Ilustração do processo sol-gel.....	25
Figura 2.9: Ilustração da interação metal suporte em catalisadores de Ce-Zr-Y, de acordo com o proposto por Nagai e colaboradores [11].....	30
Figura 2.10: Ilustração das mudanças ocorridas nas amostras de CeO ₂ - ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ durante os ciclos de oxi-redução, de acordo com o proposto por Kozlov e colaboradores [24].....	32
Figura 3.1: Esquema da linha de reação.....	46
Figura 4.1: Curvas termogravimétricas dos xerogéis com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃	48
Figura 4.2: Derivada da massa das curvas termogravimétricas dos xerogéis com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃	49
Figura 4.3: Difratogramas de raios X para os xerogéis com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃	52
Figura 4.4: Isotermas de adsorção e dessorção dos suporte de CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂ e La ₂ O ₃	55
Figura 4.5: Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis dos suportes com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃	56

Figura 4.6: Difrátogramas de raios X para os catalisadores de Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ . Os símbolos representam as fases de gama-alumina (γ), theta-alumina (θ) e fase fluorita da céria (\bullet).....	58
Figura 4.7: Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃	61
Figura 4.8: Espectros DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃ na região entre 1800 e 1100 cm ⁻¹	62
Figura 4.9: Espectros DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃ na região entre 2150 e 1900 cm ⁻¹	64
Figura 4.10: Espectros DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores com diferentes teores entre CeO ₂ e La ₂ O ₃ na região entre 1900-1780 cm ⁻¹	66
Figura 4.11: Diferentes tipos de interações da molécula de CO com as partículas de Pt na superfície dos catalisadores.....	67
Figura 4.12: Imagem de microscopia de transmissão eletrônica da amostra de PC _{0,75} L _{0,25} A (A) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a região circulada na imagem (B).	70
Figura 4.13: Microscopia de transmissão eletrônica da amostra de PC _{0,75} L _{0,25} A (A) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a região circulada na imagem (B).	70
Figura 4.14: Imagem de microscopia de transmissão eletrônica (A) e microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) da amostra de PC _{0,50} L _{0,50} A.....	71
Figura 4.15: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores de Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	72
Figura 4.16: Ciclos de oxidação e redução (TPR - OR500 - OR800) para os catalisadores Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	74
Figura 4.17: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção L _{III} da Pt e do Ce para o catalisador PCA durante ciclos de oxidação e redução. (A) e (B) TPR da amostra fresca, (C) e (D) OR500 e (E) e (F) OR800.....	77
Figura 4.18: Difrátograma de raios X para amostra PC _{0,75} L _{0,25} A após (A) TPR, (B) OR500 e (C) OR800.	78

Figura 4.19: Comparação dos espectros das amostras oxidadas e reduzidas em cada um dos ciclos de oxi-redução. (A) amostra fresca, (B) OR500 e (C) OR800.....	79
Figura 4.20: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} do Ce da amostra PCA fresca em diferentes temperaturas durante experimento de redução a temperatura programada.....	80
Figura 4.21: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} do Ce da amostra PCA OR500 em diferentes temperaturas durante experimento de redução a temperatura programada.....	81
Figura 4.22: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} do Ce da amostra PCA OR800 em diferentes temperaturas durante experimento de redução a temperatura programada.....	81
Figura 4.23: Frequência de reação aparente (TOF) obtida por meio da reação de reforma a vapor do metano para os catalisadores de Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	84
Figura 4.24: Teste de estabilidade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores Pt-CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	85
Figura 4.25: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção para o catalisador PCA sob condições de oxidação parcial do metano (A) na borda L_{III} da Pt (B) na borda L_{III} do cério.....	86
Figura 4.26: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção para o catalisador Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ sob condições de oxidação parcial do metano. (A) PA - TPR, (B) PA – POM, (C) PC _{0,50} L _{0,50} A – TPR, (D) PC _{0,50} L _{0,50} A – POM, (E) PC _{0,75} L _{0,25} A – TPR e (F) PC _{0,75} L _{0,25} A – POM.	87
Figura 4.27: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} da Pt para as amostras submetidas a condições de POM durante o aquecimento e resfriamento. (A) PCA, (B) PA, (C) PC _{0,50} L _{0,50} A (D) e PC _{0,75} L _{0,25} A.....	88
Figura 4.28: Seletividade para CO e CO ₂ durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores Pt-CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	90
Figura 4.29: Razão H ₂ /CO durante a reação de oxidação parcial do metano para o catalisador PC _{0,75} L _{0,25} A.	91
Figura 4.30: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de PC _{0,75} L _{0,25} A.....	92

Figura 4.31: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra de $PC_{0,75}L_{0,25}A$	93
Figura 4.32: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (A) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (B) para amostra de $PC_{0,75}L_{0,25}A$	93
Figura 5.1: Curvas termogravimétricas dos xerogéis de CZA preparados por diferentes rotas de preparação.....	97
Figura 5.2: Derivada da massa das curvas termogravimétricas dos xerogéis de CZA preparados por diferentes rotas de preparação.	97
Figura 5.3: Isotermas de adsorção e dessorção das amostras de $Pt/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$	102
Figura 5.4: Difratogramas de raios X para os catalisadores de $Pt/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$. As linhas sólidas representam as posições dos picos característicos da fase cúbica do CeO_2 , enquanto que as linhas tracejadas representam as posições dos picos característicos do ZrO_2 . O símbolo γ representa a fase gama- alumina.....	103
Figura 5.5: Ampliação da região entre $2\theta = 25$ e 33° dos difratogramas de raios X para os catalisadores de $Pt/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$. A linha sólida representa a posição do pico característicos da fase cúbica do CeO_2 , enquanto que a linha tracejada representa a posição do pico característico do ZrO_2	105
Figura 5.6: Ampliação da região entre $2\theta = 25$ e 33° dos difratogramas de raios X para a amostra P/CZA calcinada a 800 e $950^\circ C$. A linha sólida representa a posição do pico característicos da fase cúbica do CeO_2 , enquanto que a linha tracejada representa a posição do pico característico do ZrO_2	106
Figura 5.7: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores de $Pt/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$	108
Figura 5.8: Ciclos de oxidação e redução (TPR - OR500 - OR800) para os catalisadores de $Pt/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$	110
Figura 5.9: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/A durante experimento de redução a temperatura programada.	111
Figura 5.10: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CA durante experimento de redução a temperatura programada.....	112

Figura 5.11: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CZA durante experimento de redução a temperatura programada.....	112
Figura 5.12: Comparação entre os espectros de XANES das amostras oxidadas de PA e PCZA. Estes espectros são referentes ao início do experimento de TPR.....	113
Figura 5.13: Comparação entre os espectros de XANES das amostras reduzidas de PA e PCZA. Estes espectros são referentes às amostras a 500 °C em 5% H_2/N_2 ...	114
Figura 5.14: Teste de atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	115
Figura 5.15: Seletividade para CO e CO ₂ durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	116
Figura 4.16: Razão H ₂ /CO durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	117
Figura 5.17: Teste de atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para o catalisador de P/CZA em diferentes temperaturas de calcinação do suporte.	118
Figura 5.18: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/A sob condições de oxidação parcial do metano.	119
Figura 5.19: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CA sob condições de oxidação parcial do metano.	119
Figura 5.20: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CZA sob condições de oxidação parcial do metano.	120
Figura 5.21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra P/CZA reduzida.	121
Figura 5.22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra P/CZA utilizada na reação de oxidação parcial do metano.....	122
Figura 5.23: (A) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra P/CZA utilizada na reação de oxidação parcial do metano. Análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios -X (EDS): (B) região 1 e (C) região 2 indicadas na figura.	124

Lista de Figuras – Parte II

Figura 3.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) e (b) Z(5)-24, e (c) Z(9)-8. A escala representada pela barra denota 500 nm para 1a e 5 μ m 1b e 1c.	151
Figura 3.2: Difratograma de raios X de (a) Z(9)-8, e (b) Z(5)-24.	152
Figura 3.3: Difratograma de raios X da amostra Z(12)-4/24.	153
Figura 3.4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) Z(12)-4/24 e (b, c) pequenos agregados de Z(12)-4/24 após sedimentação das partículas maiores. Barra de escala =1 μ m para 3a e b e 500 nm para 3c.	153
Figura 3.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(40)-4/24. NH ₄ Cl foi adicionado após 4 horas de nucleação.	154
Figura 3.6: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(30)-2. Barra de escala =1 μ m para 4a e 400 nm para 4b.	155
Figure 3.7: Difratograma de raios X de (a) Z(25)-1/24 sedimentada a 3.000 rpm; (b): Z25-CI-1/24 sedimentada a 10.5000 rpm; (c) Z(25)-4/24 sedimentada a 3.000 rpm e (d) Z(25)-4/24 sedimentada a 10.500 rpm.	156
Figura 3.8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(25)-1/24: (a) e (b); Z(25)-4/24: (C) sedimentada a 5.000 rpm e (d) sedimentada a 10.500 rpm. Barra de escala representa 1 μ m para 5a, 300 nm para 5b; 5 μ m para 5c e 500 nm para 5d.	157
Figura 3.9: Espectroscopia de reflectância difusa de (a) Z(41) depois da remoção de álcool a 80 °C (denominado AAR) e aquecido a 165 °C por 1,5 e 2 horas; (b) Z(42) aquecido a 165 °C por diferentes N/CC tempos.	158
Figura 3.10: Ressonância magnética nuclear do ²⁹ Si, ¹³ C e ²⁷ Al para a amostra Z(42); (a) 1,5h, (b) 1,75 h e (c) 2 h a 165 °C.	160
Figure 3.11: Difratograma de raios X para (a) Z(41)-1.5 e (b) Z(41)-2.	162
Figure 3.12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Z(42): (a) e (b) 1,75 h; e (c) e (d) 2h a 165°C. A barra de escala representa 50 nm para (a), (b) e (c); e 20 nm para (d).	162

Lista de Tabelas – Parte I

Tabela 2.1: Reações de reforma do metano para a produção de gás de síntese.....	10
Tabela 2.2: Tipos de carbono e temperatura de formação	20
Tabela 4.1: Regiões de perda de massa dos xerogéis identificadas através dos experimentos de análise térmica.....	50
Tabela 4.2: Tamanho de cristalito de boemita (AlOOH)	52
estimados pela equação de Scherrer.....	52
Tabela 4.3: Propriedades texturais dos suportes de CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	53
Tabela 4.4: Propriedades texturais dos catalisadores de Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	60
Tabela 4.5: Valores de dispersão metálica aparente e taxa de reação, obtidos por meio da desidrogenação do cicloexano para os catalisadores de	68
Pt/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	68
Tabela 4.6: Valores de dispersão aparente, velocidade de reação, energia de ativação aparente e frequência de reação.	82
Tabela 5.1: Regiões de perda de massa dos xerogéis identificadas através dos experimentos de análise térmica.....	99
Tabela 5.2: Propriedades texturais dos suportes de CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	100
Tabela 5.3: Propriedades texturais dos catalisadores de Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	100
Tabela 5.4: Tamanho do cristal de CeO ₂ estimados por meio da equação de Scherrer nos catalisadores a base de CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	104
Tabela 5.5: Estimativa da real composição da solução sólida entre os promotores CeO ₂ -ZrO ₂ nos catalisadores.	107

Lista de Tabelas – Parte II

Tabela 3.1: Características da ZSM-5 sintetizadas.	157
--	-----

Lista de Quadros – Parte I

Quadro 3.1: Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.	35
Quadro 3.2: Reagentes utilizados no tratamento e caracterização dos catalisadores.	36
Quadro 3.3: Reagentes utilizados nos testes catalíticos.	36
Quadro 3.4: Condições utilizadas nos ciclos redox.	42
Quadro 4.1: Posição das diferentes interações da molécula de CO com os átomos de Pt superficiais.	67
Quadro 5.1: Fenômenos ocorridos nas 4 diferentes regiões de perda de massa, identificadas por intermédio de análise térmica.....	98

Parte I

Estudos das propriedades estruturais dos catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos para oxidação parcial do metano

RESUMO

Catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes composições do óxido misto, e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados por três diferentes rotas de adição destes óxidos na alumina, foram sintetizados por meio da técnica sol gel. As amostras tiveram suas propriedades estruturais caracterizadas por meio de técnicas de análise térmica, adsorção de N_2 , difração de raios X, espectroscopia de refletância difusa, espectroscopia no infravermelho do CO adsorvido, medida de dispersão metálica aparente pela reação de desidrogenação do cicloexano e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Com o intuito de um maior esclarecimento dos comportamentos dos catalisadores quando submetidos a condições semelhantes à atmosfera de reação, estudos de oxirredução *in situ* foram realizados para as amostras e monitorados pelas técnicas de redução a temperatura programada e espectroscopia de alta resolução da borda de absorção. O desempenho catalítico dos catalisadores foi avaliado nas reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano. No que se refere às amostras de Pt/ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode-se afirmar que a substituição do La pelo Ce ocasionou a maior estabilidade do Ce^{III} na rede da alumina e a formação de sítios de Pt com maior densidade eletrônica. O tratamento de oxidação em alta temperatura ocasionou a aglomeração da fase ativa, enquanto que sob condições redutoras, os suportes a base de céria apresentaram um comportamento de re-dispersão. Os maiores valores de atividade nas reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano foram evidenciados para as amostras suportadas nos óxidos mistos com o maior teor de céria. Este resultado foi atribuído a maior interface entre metal-suporte o que proporcionou uma maior transferência de O^* para a partícula de Pt, auxiliando na remoção de coque da superfície do catalisador. Para as amostras suportadas nos óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a formação da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio demonstrou-se bastante dependente da temperatura de calcinação do suporte, apresentando segregação de fases após a calcinação a $950\text{ }^\circ\text{C}$, e diminuição na atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano em torno de 15%. Este comportamento foi relacionado à menor mobilidade de O^* desta amostra, ocasionada pela separação das fases em CeO_2 e ZrO_2 .

Palavras Chave: Catalisadores de Pt. Óxidos Mistos. Sol Gel. Ciclo Redox. Reações de Reforma do Metano.

ABSTRACT

Pt catalysts supported on $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, with different mixed oxide compositions, and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, prepared using three different routes, were synthesized by sol gel technique. The samples were characterized using thermal analysis, N_2 adsorption, X-ray diffraction, diffusive reflectance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption and high resolution transmission electronic microscopy. The Pt dispersion was determined from the data of cyclohexane dehydrogenation rate. *In situ* temperature programmed reduction and X-ray absorption near edge structure using redox treatments were performed trying to find a better understanding for the sample behaviors in the reaction conditions. The catalysts were evaluated in the steam reforming and partial oxidation of methane. In the $\text{Pt/CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, the substitution of La for Ce caused a higher stability of Ce^{III} in the alumina structure and higher metal electron density. The oxidation at high temperature caused the Pt agglomeration, on the other hand the reduction treatment lead to a support re-dispersion. The mixed oxides samples with elevated ceria content showed higher activity in the steam reforming and partial oxidation of methane. This behavior was attributed to the ability of promoting the gasification of coke. For the $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples, the solid solution between CeO_2 and ZrO_2 was dependent on the calcination temperature. Phase segregation was observed for the sample calcined at 950°C , which decreased the catalytic activity. It was attributed to a smaller O^* mobility in this sample.

Keywords: Pt Catalysts. Mixed Oxides. Sol Gel. Redox Treatments. Methane Reforming Reactions.

Capítulo 1

1 Introdução

A busca por matrizes energéticas independentes do petróleo, juntamente com a necessidade de diminuição dos gases de exaustão, imposta pela legislação ambiental, torna incessante a procura por novos combustíveis. Neste sentido, o gás natural, composto predominantemente por metano, é apontado como uma matéria prima promissora, uma vez que grandes reservas do mesmo encontram-se disponíveis.

As reações de reforma do metano na presença de catalisadores permitem a produção de compostos de maior interesse comercial. Desta maneira, podem ser obtidos produtos como H_2 , utilizado como fonte de energia em células combustíveis, ou o gás de síntese, que consiste em uma mistura de H_2 e CO , empregado para a posterior transformação em combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch.

A transformação do metano por meio da reforma a vapor é o método mais utilizado industrialmente, no entanto, devido ao fato de ser uma reação endotérmica, os gastos energéticos são bastante elevados [1]. Deste modo, as reações de reforma na presença de O_2 tais como: a reforma autotérmica e a oxidação parcial representam alternativas vantajosas, uma vez que a energia gerada na combustão pode ser reaproveitada no processo, diminuindo os gastos com energia [2]. Além disto, estas reações possibilitam o ajuste da razão H_2/CO de acordo com o valor requerido pela síntese de Fischer-Tropsch ($H_2/CO \approx 2$) ou para a produção de hidrogênio [3].

No entanto, as reações de reforma do metano, que é uma molécula bastante estável, ocorrem em temperaturas elevadas, em torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, os catalisadores empregados nestes sistemas são submetidos a uma série de condições adversas tais como: atmosferas em constante mudança entre condições redutoras e oxidantes, elevadas temperaturas e formação de carbono. Desta maneira, é requerido que os materiais utilizados apresentem elevada resistência à sinterização e paralelo a isto, apresentem mecanismos de limpeza da superfície catalítica contra os depósitos carbonáceos [4,5].

A ativação do metano é considerada como uma reação sensível a estrutura. Desta maneira, o tamanho, a forma e a dispersão da fase ativa afetam diretamente os valores de taxa de reação. Assim, além da escolha de um metal que apresente alta atividade, a utilização de um suporte que proporcione e mantenha uma alta dispersão destas partículas na superfície do catalisador é um fator bastante importante [6,7]. Desta forma, torna-se necessária a escolha de um material com propriedades adequadas para ser empregado como suporte, uma vez que isto se reflete diretamente no desempenho dos catalisadores, exercendo grande influência na atividade e estabilidade catalítica dos mesmos.

Diversos trabalhos afirmam que os suportes utilizados nestes catalisadores também proporcionam efeitos diferenciados na atividade catalítica, o que seria atribuído a diferentes tipos de interações metal-suporte [8-10]. Outro fator, bastante importante, relacionado à presença do suporte, refere-se ao ancoramento da partícula metálica na superfície do catalisador, atenuando a mobilidade da fase óxida e também a sublimação da fase ativa quando submetida a elevadas temperaturas [11,12].

Porém, uma das maiores dificuldades encontradas na pesquisa destes catalisadores, refere-se a caracterização das amostras em condições muito diferentes das utilizadas nas reações. O que leva, na maioria das vezes, a interpretações que não descrevem o que está acontecendo com os catalisadores quando aplicados no sistema reacional de interesse. Neste sentido, as técnicas de caracterização *in situ* tornam-se um desafio interessante a ser desenvolvido

Inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos envolvendo a utilização de metais como Ni, Rh e Ru aplicados as reações de transformação do metano [13-15]. No entanto, pesquisas recentes realizadas em nosso grupo de pesquisa verificaram que catalisadores de Pt suportados em óxidos apresentam-se bastante promissores para as reações de reforma do metano, demonstrando-se muito ativos e estáveis [16-19].

A técnica sol-gel tem se mostrado bastante apropriada para a aplicação em catálise. A alumina, quando preparada por esta técnica, apresenta uma alta área superficial [20], o que como consequência, fornece ao catalisador uma maior dispersão da partícula metálica. A adição de óxidos promotores como: CeO_2 , La_2O_3 e ZrO_2 , ou ainda, dos óxidos mistos destes materiais como: $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-$

ZrO₂ podem fornecer propriedades bastante desejáveis a alumina quando aplicada como suporte em catalisadores [21-25].

O óxido de cério é conhecido pela sua alta capacidade de trocar oxigênio. Assim, este composto apresenta-se como uma boa alternativa para o uso como suporte em catálise, uma vez que uma maior transferência de oxigênio do suporte para o sítio ativo acarreta em uma maior remoção do carbono depositado na superfície do catalisador durante as reações de reforma [26].

A presença do óxido de lantânio fornece uma maior estabilização contra a transição de fases da alumina [27,28], conseqüentemente, se tem uma menor sinterização do suporte, minimizando a queda da dispersão metálica. Além disto, a presença de um elemento trivalente, como é o caso do La₂O₃, forma vacâncias aniônicas na rede do CeO₂, ocasionando uma maior mobilidade do oxigênio [22]. Desta maneira, a capacidade de estocagem de oxigênio das amostras aumenta [21].

O óxido de zircônio, também é responsável por aumentar a capacidade de trocar oxigênio da céria. Isto ocorre pelo fato do átomo de zircônio apresentar um menor raio atômico quando comparado ao átomo de cério. Assim, uma vez introduzido na rede do CeO₂ vacâncias são geradas na estrutura cristalina da mesma. Como conseqüência deste processo, existe um aumento da mobilidade de oxigênio na rede destes materiais [4,29].

Assim, buscando investigar as propriedades destes materiais, para que se torne possível um maior entendimento do comportamento dos mesmos quando aplicados nas reações de reforma do metano, este trabalho foi dividido em duas etapas, conforme exposto abaixo.

✓ Investigação das propriedades oxi-redutoras de catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ aplicados nas reações de reforma do metano

Na qual se tem como objetivo: (i) estudar o efeito de diferentes razões entre cério e lantânio nas propriedades estruturais do sistema CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ preparado pela técnica sol-gel.; (ii) analisar o efeito ocasionado pelo suporte nas propriedades estruturais e catalíticas da partícula de Pt; e (iii) investigar as propriedades oxi-redutoras *in situ* das amostras de Pt/CeO₂-LaO₂-Al₂O₃, buscando um maior entendimento do comportamento destes catalisadores quando aplicados as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano.

✓ Estudo de catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, preparados por três diferentes rotas de síntese, na atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano

Neste estudo se tem como objetivo: (i) investigar as propriedades estruturais de catalisadores de platina suportados em óxidos mistos de cério, zircônio e alumina, sintetizados por três diferentes rotas de preparação sol-gel e; (ii) testar o desempenho catalítico destas amostras na reação de oxidação parcial do metano.

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Gás Natural

O gás natural é a designação genérica de um combustível de origem fóssil, formado pela mistura de hidrocarbonetos leves que permanecem no estado gasoso nas condições ambientes de temperatura e pressão. Este combustível é encontrado na natureza normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo [30].

Assim como o petróleo, o gás natural é resultado da decomposição de matéria orgânica originada de grandes quantidades de organismos que existiam nos mares no período pré-histórico. Os movimentos de acomodação da crosta da terra causaram o soterramento dessa matéria orgânica a grandes profundidades e a decomposição se realizou em ausência de ar, a grandes temperaturas e sob altas pressões [30].

Desta maneira, o gás natural como encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos como: metano, etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados, cujo componente preponderante é sempre o metano. Além dos hidrocarbonetos, fazem parte da composição do gás natural bruto outros compostos, tais como o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), hidrogênio sulfurado (H_2S), água (H_2O), ácido clorídrico (HCl) e metanol [31].

A presença e a proporção destes compostos dependem fundamentalmente da localização do reservatório, se em terra ou no mar, da sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório [31].

O gás natural passou a ser utilizado em maior escala nos Estados Unidos na década de 1920, quando gasodutos começaram a ser construídos para a distribuição do mesmo. No Brasil, a utilização do gás natural começou modestamente por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, atendendo a indústrias localizadas no Recôncavo Baiano. Porém, sua primeira aplicação em grande escala para a obtenção de produtos de maior valor agregado foi feita na década de 50 pela empresa Sasol na África do Sul [32].

Devido à preocupação cada vez maior associada à escassez do petróleo, a diversificação da matriz energética e a utilização do gás natural como matéria prima têm sido tema de muitos estudos. A transformação do gás natural em produtos mais valorizados comercialmente pode ser feita através das rotas de conversão química, de maneira direta ou indireta, na presença de catalisadores [33].

Na rota direta, o metano é transformado, em uma única etapa, no produto final de interesse. Enquanto que na rota indireta, o metano é convertido primeiramente em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, denominada gás de síntese e então, os produtos finais são alcançados por meio da tecnologia GTL (gas to liquid) [33]. A rota indireta de obtenção dos produtos é a comercialmente mais utilizada por apresentar uma maior competitividade [34].

Assim, a implementação da tecnologia GTL, que visa à transformação do metano em combustíveis com maior valor agregado, aparece como um processo interessante. Este processo de transformação envolve três etapas: (I) conversão do metano em gás de síntese, obtida por meio de reações de reforma e considerada a etapa mais cara do processo; (II) produção de hidrocarbonetos pesados através da síntese de Fischer-Tropsch e, (III) craqueamento para a obtenção de gasolina e diesel [32,35]. Além disto, a transformação do metano em hidrogênio para posterior aplicação industrial e em células combustíveis também se mostra como um caminho bastante atrativo.

Em vista disto, as reações de reforma do metano, que fazem a transformação do metano em gás de síntese e H_2 na presença de catalisadores, aparecem como uma etapa bastante desafiadora do processo.

2.2 Produção de gás de síntese e hidrogênio a partir do metano

O gás de síntese pode ser obtido através de inúmeras matérias-primas, tais como: hidrocarbonetos, carvão, coque proveniente do petróleo e biomassa. No entanto, uma das rotas de menor custo para obtenção deste gás é a que tem por base o gás natural [36].

As principais reações de transformação do metano em gás de síntese encontram-se listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Reações de reforma do metano para a produção de gás de síntese.

Reação		ΔH_{298}^0 (KJ/mol)
Reforma a vapor		
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	(2.1)	206
Reforma Seca		
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	(2.2)	247
Oxidação Parcial		
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	(2.3)	-38
Reforma Autotérmica		
$CH_4 + \frac{x}{2}O_2 + (1-x)H_2O \leftrightarrow CO + (3-x)H_2$	(2.4)	-273

Fonte: Rostrup-Nielsen (1)

A tecnologia mais utilizada para a produção comercial de gás de síntese a partir do metano é a reação de reforma a vapor do metano (Equação 2.1). Nesta reação, metano e vapor d'água são cataliticamente e endotermicamente convertidos em hidrogênio e monóxido de carbono. Por intermédio desta reação se tem como resultado uma alta razão H_2/CO , o que representaria uma grande vantagem quando o objetivo é a transformação do gás de síntese para a produção de hidrogênio. Por outro lado, por ser uma reação endotérmica, esta rota apresenta desvantagens do ponto de vista econômico, uma vez que se têm uma grande despesa em energia no processo [33,36].

A reação de reforma seca do metano (Equação 2.2) também é uma reação endotérmica, representando elevados gastos com energia. Além disto, nesta reação existe o problema de desativação dos catalisadores devido ao grande potencial de formação de coque.

Assim, as reações de oxidação parcial (Equação 2.3) e reforma autotérmica do metano (Equação 2.4), as quais ocorrem na presença de oxigênio, apresentam-se como opções promissoras. Estas reações têm como vantagem o fato de serem processos exotérmicos o que representa uma diminuição nos custos operacionais relacionados à energia requerida para funcionamento dos mesmos [1]. Desta maneira, o calor gerado na reação exotérmica pode ser reaproveitado para as reações endotérmicas.

2.3 Reação de oxidação parcial do metano

A obtenção do gás de síntese utilizando metano como matéria prima, através da reação de oxidação parcial, é descrita na literatura por duas diferentes maneiras: através do mecanismo direto ou do mecanismo indireto de reação. Normalmente, a ocorrência de um determinado mecanismo é relacionada a uma série de fatores, tais como: a técnica de amostragem, o tipo de reator e condições de operação utilizadas e a diferente distribuição dos produtos [37].

No mecanismo direto, o hidrogênio e o monóxido de carbono são obtidos como produtos primários. A maior evidência relatada para a existência deste mecanismo é observação da presença de gás de síntese, em tempos de residência extremamente pequenos, na presença de oxigênio não reagido [38].

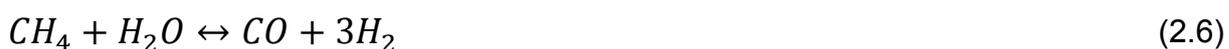
No que diz respeito ao mecanismo indireto de transformação do metano em gás de síntese, este postula que, primeiramente, o metano é totalmente oxidado a CO_2 e H_2O (reação exotérmica) e então, reformado por meio das reações de reforma a vapor e com monóxido de carbono (reações endotérmicas) para a obtenção de H_2 e CO . A maior evidência da existência desta seqüência de processos, exotérmico e endotérmico, é a presença de pontos quentes na entrada do reator [39].

As equações que representam o mecanismo indireto de oxidação parcial do metano estão apresentadas nas Equações de 2.5 a 2.7.

- Primeiro passo:



- Segundo Passo:



A ativação do metano, que é uma molécula bastante estável, é a etapa limitante destas reações de reforma a altas temperaturas. Além disto, esta reação demonstra-se sensível a estrutura [40]. Assim, a maneira como os átomos metálicos encontram-se expostos na superfície do catalisador afeta diretamente nos valores de taxa de reação. De acordo com a literatura [7], de uma maneira geral, sítios do tipo cantos e defeitos e uma maior dispersão metálica são favoráveis para a ativação da molécula de metano.

Wei e Iglesia [7] propuseram um mecanismo para a ativação do metano na superfície de catalisadores de ródio suportado em óxidos de alumínio e zircônio (Equações 2.8 a 2.17). Os autores propõem que o CH₄ decompõe-se em C* através de uma série de subtrações de H elementares. Este processo em seqüência levaria a uma baixa cobertura de espécies do tipo CH₄* na superfície e uma grande quantidade de C*, o qual seria o reagente intermediário. Assim, os passos de ativação da ligação C-H seriam seguidos pela remoção do C* e H* via dessorção ou reação com o O* derivado do CO₂ ou H₂O.



Onde:

*: representa o sítio ativo;

→ : simboliza um passo irreversível;

↔ : simboliza um estado de quase-equilíbrio;

K_1 : é o coeficiente de taxa;

K_i : é a constante de equilíbrio para o passo i .

Além disto, Wei e Iglesia [7,41] afirmaram que a ativação do metano é a única etapa limitante destas reações de reforma, não sofrendo nenhuma influência da concentração ou identidade dos outros reagentes. Nestes trabalhos, os catalisadores de Rh e Ni suportados em Al_2O_3 ou ZrO_2 foram aplicados nas reações de reforma seca e a vapor do metano. Estas reações foram conduzidas em temperaturas elevadas na faixa entre 550 a 750 °C.

Por outro lado, Jones e colaboradores [42], utilizando cálculos computacionais de primeiros princípios, através da teoria da densidade funcional (DFT), para a reação de reforma a vapor do metano, na temperatura de 500 °C, afirmaram que sob estas condições existem duas etapas termodinamicamente desfavoráveis. Neste trabalho, catalisadores de diferentes metais (Ru, Rh, Ir, Pt, Ni e Pd), impregnados sobre suportes de ZrO_2 e Al_2O_3 , foram analisados e verificou-se que a atividade na reação de reforma a vapor foi altamente dependente da dispersão metálica, aumentando com a mesma.

Os autores afirmaram [42] que, para condições de temperaturas baixas e quando metais nobres são aplicados como fase ativa na reação de reforma a vapor, a formação do CO apresenta-se como uma das etapas energeticamente desfavoráveis para a reação (Figura 2.1). Por outro lado, quando a temperatura e a reatividade do metal aumentam, ou seja, o metal se torna menos nobre, a etapa determinante da taxa de reação torna-se a adsorção dissociativa do metano. Segundo os autores, isto explicaria o fato de diferentes estudos, executados em condições distintas, apresentarem diferentes etapas como limitante.

A Figura 2.1 apresenta o esquema da energia livre de reação incluindo as barreiras de reação para a reforma a vapor sobre catalisadores de Ru e Ni, proposta por Jones e colaboradores [42]. As curvas foram construídas utilizando-se

a teoria da densidade funcional e a análise no modo normal para energias livres totais a 500 °C.

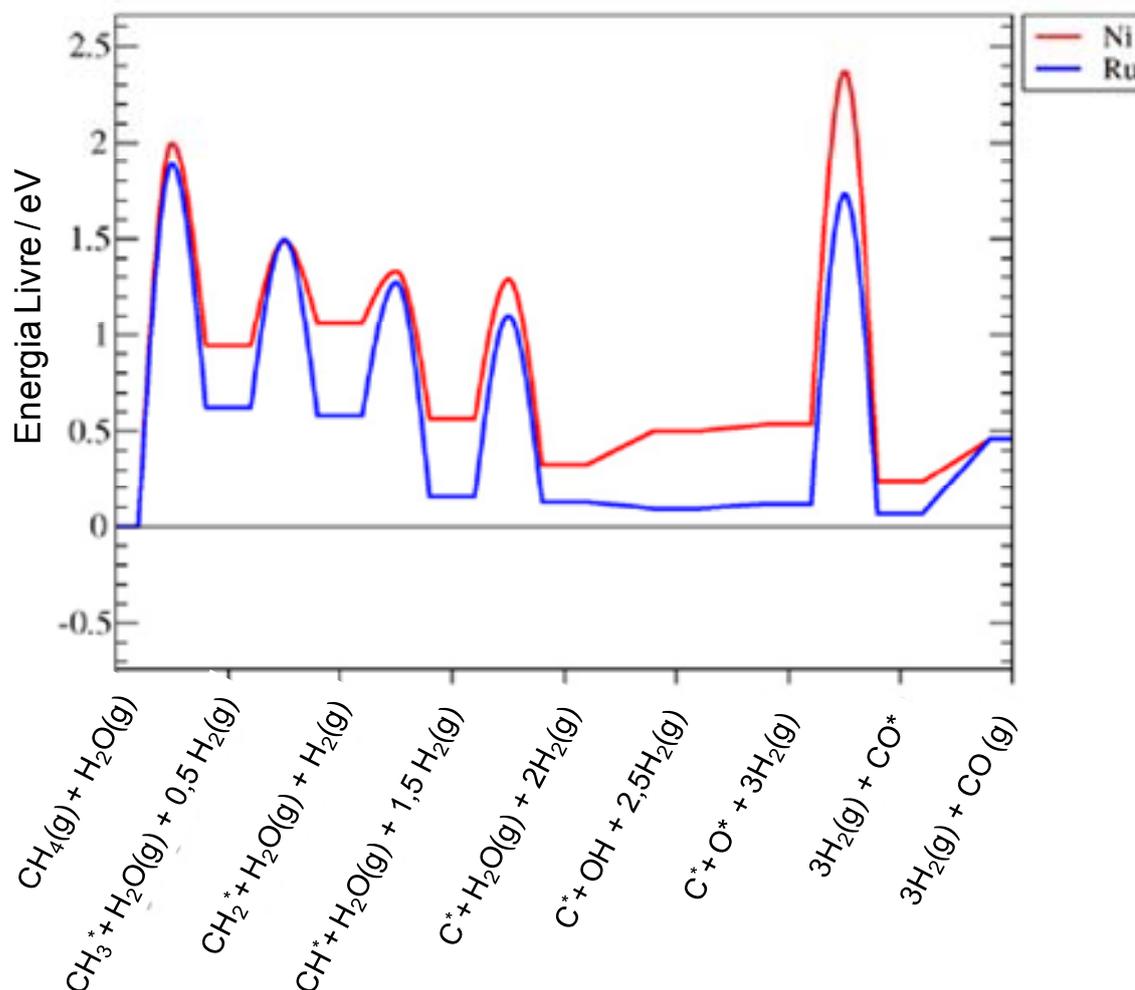


Figura 2.1: Esquema da energia livre de reação incluindo as etapas limitantes sobre catalisadores de Ru e Ni proposto por Jones e colaboradores (42).

Segundo os autores [42], sugerir que um único passo é o limitante desta reação seria uma simplificação do processo. Assim, analisando-se a Figura 2.1, que apresenta o diagrama para a energia livre de reação, sobre catalisadores de Ni e Ru, verifica-se que para a amostra de Ni a formação do CO também representa uma etapa energeticamente limitante da reação, enquanto que quando Ru é aplicado como catalisador, as duas etapas apresentam limitações energéticas para processo de reforma do metano na temperatura de 500 °C. Neste sentido, qualquer um destes dois processos (quebra da molécula de metano ou formação de CO), poderia ser a etapa limitante da taxa de reação sob estas condições.

2.4 Mecanismos de desativação de catalisadores durante as reações de reforma do metano

As reações de reforma do metano ocorrem frente a inúmeras condições adversas, tais como: elevadas temperaturas, mudanças na atmosfera de reação (oxidante/redutora) e grande potencial de formação de coque devido à presença de compostos a base de carbono. Assim, os materiais utilizados como catalisadores são expostos a processos de desativação. Nesta seção serão resumidos os principais mecanismos de desativação evidenciados durante as reações de transformação do metano.

2.4.1 Degradação Térmica

A desativação termicamente induzida dos catalisadores é resultado da perda de área superficial devido ao crescimento dos cristais da fase ativa ou ainda, do colapso do suporte. Estas perdas de área devidas à exposição a elevadas temperaturas são denominadas de processo de sinterização. Além disto, outro efeito indesejável que pode ocorrer como consequência da exposição do catalisador a altas temperaturas é a transformação de uma fase ativa em uma fase não ativa, como por exemplo, a reação do óxido de cério com alumina formando aluminato de cério [43].

Os processos de desativação normalmente ocorrem em temperaturas acima de 500 °C e, geralmente são acelerados pela presença de vapor d'água. Dois mecanismos são apontados como os principais causadores dos processos de sinterização:

1) a migração do cristalito – quando cristais inteiros se movem sobre o suporte, colidem com outros cristais e coalescem;

2) a migração atômica – quando átomos metálicos se soltam dos cristais, migram sobre a superfície do suporte (ou são transportados na fase gasosa) e são capturados por cristais maiores. Assim, como estes cristais maiores são mais estáveis, devido à energia de ligação metal-metal ser normalmente maior do que a energia de ligação entre metal-suporte, os pequenos cristais diminuem em tamanho em função do crescimento dos maiores [43,44].

A Figura 2.2 apresenta uma ilustração dos efeitos ocasionados pela degradação térmica na partícula metálica.

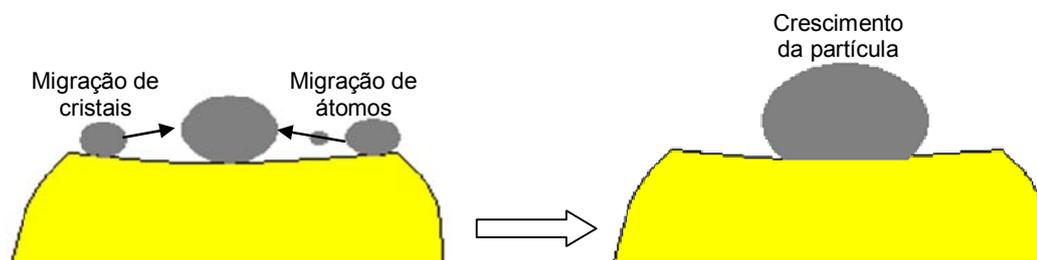


Figura 2.2: Ilustração do crescimento da partícula metálica.

A Figura 2.2 representa o mecanismo de crescimento da partícula metálica por ambos os mecanismos: migração de átomos e migração de cristais. Segundo Forzatti e Lietti [44], a sinterização de metais suportados envolve fenômenos químicos e físicos bastante complexos, o que torna difícil o entendimento destes mecanismos. No entanto, alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura.

Wynblatt [12] estudou o modelo de crescimento de partículas de Pt suportadas em alumina, comparando resultados experimentais e teóricos. Os autores sugeriram que, sob condições oxidantes, o crescimento das partículas de Pt ocorre principalmente através do mecanismo de transporte a vapor, devido a formação da fase volátil PtO_2 , a qual seria termodinamicamente favorável (Equação 2.18). A migração desta fase acontece porque o óxido de platina tem uma energia de sublimação menor do que a Pt metálica. Desta maneira, este composto serve como um intermediário para que este transporte na fase vapor possa ocorrer.



Lai e Goodman [45] investigaram o crescimento de partículas de Au e Ag suportadas em TiO_2 . Os autores utilizaram como base a mesma teoria usada por Wynblatt [12] e propuseram um mecanismo para o crescimento das partículas suportadas, conforme ilustrado na Figura 2.3.



Figura 2.3: Ilustração do crescimento da partícula metálica, segundo mecanismo de Ostwald-Ripening, proposto por Lai e Goodman [45].

De acordo com o exposto na Figura 2.3, os autores deste trabalho [45] afirmaram que a mudança de uma distribuição estreita de tamanho de partícula, para uma distribuição bimodal, com a presença de partículas maiores nos catalisadores de Ag, ocorreu devido ao processo de crescimento segundo o mecanismo de Ostwald-Ripening. Assim, segundo este mecanismo, alguns aglomerados de partículas cresceriam em função de outros aglomerados menores. Além disto, os autores afirmaram que o suporte exerce uma importância fundamental no ancoramento destes metais, ajudando a evitar o transporte dos mesmos.

Estudos experimentais [46] mostram que as taxas de sinterização seriam afetadas mais fortemente pela temperatura e, em menor proporção, pela atmosfera a que o catalisador encontra-se exposto, conforme apresentado na Figura 2.4.

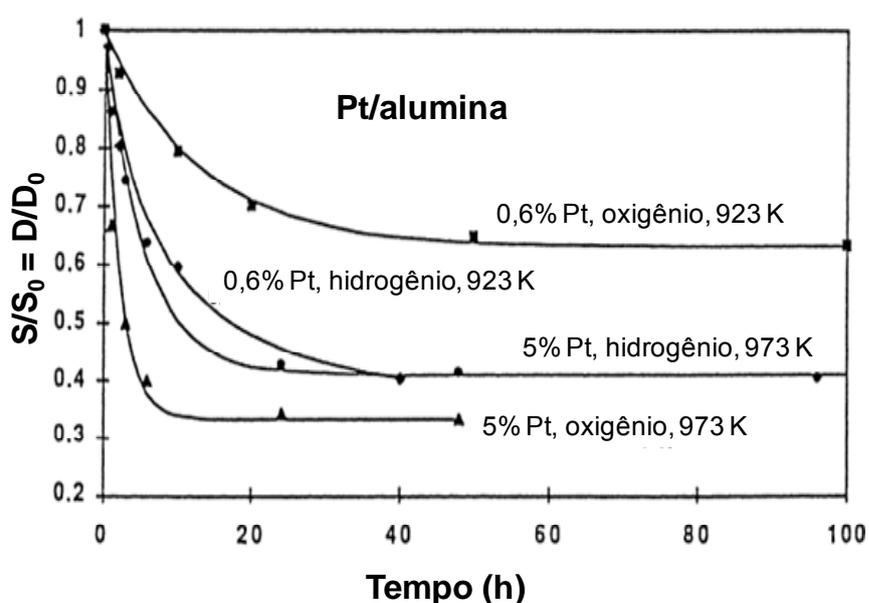


Figura 2.4: Efeitos de atmosferas de H₂ e O₂ e de diferentes teores metálicos na taxa de sinterização de catalisadores de Pt/Al₂O₃ [46].

A Figura 2.4 apresenta dois diferentes estágios de desativação para as amostras de Pt/Al₂O₃. O primeiro, marcado pela rápida, quase exponencial, perda de área superficial durante o estágio inicial e o segundo, marcado por uma perda quase linear. É possível perceber que quanto maior a carga de platina, mais afetado é o catalisador pela atmosfera de O₂. Segundo Bartholomew [46], isto não é um caso geral, desde que se alterando a carga metálica, ocasionam-se mudanças na superfície do catalisador. Assim, as reações superficiais podem ocorrer de maneiras diferentes. Além disto, o tipo de interação entre metal-suporte pode afetar o mecanismo de dispersão e sinterização dos metais na superfície do catalisador.

Ainda, alguns íons presentes nos precursores dos catalisadores podem influenciar na sinterização destes materiais, como é o caso dos íons cloreto presentes no precursor de platina (H₂PtCl₆). De acordo com alguns autores [47], este íon favorece a aglomeração das partículas de Pt. Por outro lado, Lietz e colaboradores [48] constataram, por meio de medidas de redução a temperatura programada e espectroscopia na região do uv-vis, que a presença de halogênios é indispensável para o processo de re-dispersão das partículas de Pt na superfície do catalisador.

Outro problema ocasionado pela degradação térmica em catalisadores é o colapso do suporte. Isto pode ocasionar a perda da área superficial específica, o bloqueio dos poros e o aprisionamento da fase ativa. Como consequência, o catalisador perde dispersão e diminui a quantidade de sítios ativos expostos o que se reflete diretamente na diminuição da atividade catalítica destes materiais.

A Figura 2.5 apresenta uma ilustração do mecanismo de aglomeração do suporte.

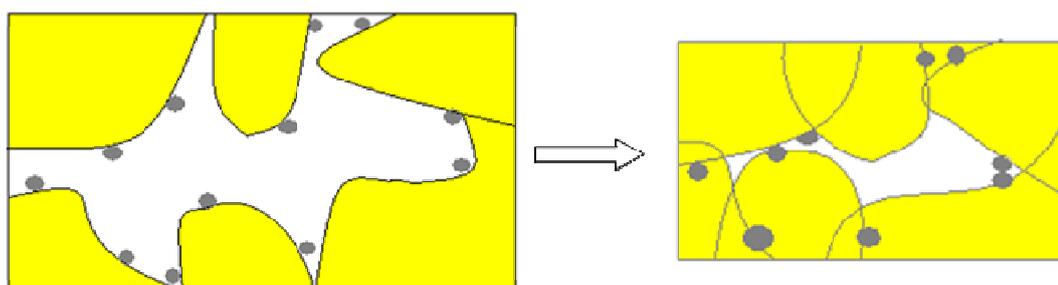


Figura 2.5: Ilustração da aglomeração do suporte.

A Figura 2.5 apresenta um tipo de sinterização que pode ser característica de uma transformação de estado sólido. Este tipo de transformação envolve a mudança de fase do cristal e pode ocorrer de duas maneiras diferentes: através da transformação da fase ativa ou do suporte. No primeiro caso, existe a incorporação do metal na fase óxida, o qual normalmente se torna inativo para a reação, como por exemplo, a reação do níquel com alumina formando aluminato de níquel. Já no segundo caso, há uma mudança de fase do suporte, como por exemplo, as transições de fase que ocorrem na alumina ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$) quando submetida a temperaturas elevadas [44].

Estes processos de sinterização podem ser prevenidos ou retardados através da introdução de outros materiais na rede do suporte. Neste sentido, alguns trabalhos relatam os óxidos de terras raras como o CeO_2 e o La_2O_3 e ainda, o ZrO_2 como boas alternativas na melhoria da estabilidade térmica de catalisadores suportados [5,49].

2.4.2 Formação de Coque

Em reações catalíticas que envolvem hidrocarbonetos ou mesmo óxidos de carbono, reações secundárias podem ocorrer na superfície do catalisador levando a formação de resíduos carbonáceos. Estes resíduos são normalmente denominados de coque ou carbono e tendem a fisicamente cobrir a superfície ativa e bloquear os poros dos catalisadores, fazendo com que estes materiais sofram o processo de desativação [44].

As definições de carbono e coque são um pouco arbitrárias, estando relacionadas à origem do material. Assim, carbono é definido como o produto da reação de desproporcionamento de CO ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), enquanto que o coque é o produto da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos [43].

A Figura 2.6 apresenta uma ilustração da formação de carbono amorfo na superfície de catalisadores.

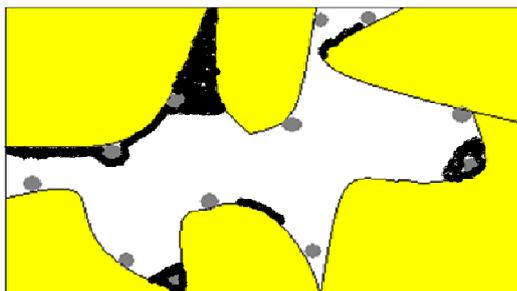


Figura 2.6: Ilustração do processo de formação de coque em catalisadores de Pt.

A etapa determinante para a formação de carbono é a dissociação do CO levando a formação de vários tipos de espécies carbonáceas. Estas diferentes espécies de carbono que podem ser formadas nas superfícies dos catalisadores são dependentes das condições operacionais utilizadas e também do tipo de material aplicado como catalisador.

A Tabela 2.2 apresenta os principais tipos de carbono formado e a temperatura de ocorrência dos mesmos.

Tabela 2.2: Tipos de carbono e temperatura de formação

Tipo de Estrutura	Denominação	T formação (°C)
Adsorvido, atômico (disperso, carbeto na superfície).	C_{α}	200-400
Polimérico, filme amorfo ou filamentos.	C_{β}	250-500
Filamentos (polimérico, amorfo), fibras	C_{ν}	300-1000
Carbeto de Níquel (bulk)	C_{γ}	150-250
Cristalina (grafite), plaquetas e filmes.	C_C	500-550

Fonte: Bartholomew [43]

A formação de coque é um pouco difícil de ser explicada, no entanto, pode ser visualizada como um tipo de condensação-polimerização na superfície resultando em macromoléculas. A natureza química do coque, assim como ocorre para os depósitos de carbono, depende de como ele é formado, das condições de temperatura e pressão, do tempo de uso do catalisador, da natureza química da corrente de entrada e dos produtos formados [44].

A distribuição do coque ou carbono pode não ser uniforme sobre a superfície do catalisador. Assim, em alguns casos ocorre a deposição na parte externa das partículas, enquanto que em outros pode ocorrer a deposição no interior

das mesmas, fato este identificado por limitações difusionais [50]. Desta maneira, a deposição constante destes compostos dentro dos poros leva a uma diminuição dos mesmos, ocasionando um aumento da resistência ao transporte de reagentes e produtos. Além disto, se o coque formado concentra-se próximo a boca do poro, este será mais efetivo como uma barreira do que a mesma quantidade distribuída na parede do poro e, eventualmente pode vir a ocorrer o bloqueio completo do poro [51].

O controle da formação de coque pode ser feito até certo ponto utilizando-se catalisadores com composições otimizadas e apropriadas condições de processo. Durante as reações, um equilíbrio é atingido entre a taxa de formação e a taxa de remoção de coque por agentes gaseificantes (como por exemplo, H_2 , H_2O e O_2 que removem o coque na forma de CH_4 , CO e CO_x). Este estado estacionário é alcançado quando uma determinada quantidade de coque na superfície do catalisador é alcançada. No entanto, se a taxa de deposição é maior do que a taxa de remoção um processo de regeneração deve ser aplicado [44,52].

A utilização de um catalisador com uma composição apropriada pode ter um efeito significativo na prevenção da formação de coque. A aplicação de promotores ou aditivos que melhorem a taxa de gaseificação do carbono adsorvido ou dos precursores de coque na superfície catalítica pode minimizar significativamente este mecanismo de desativação.

Os óxidos de cério, lantânio e zircônio ou os óxidos mistos destes materiais, os quais possuem elevada capacidade de trocar oxigênio e assim ajudar na gaseificação dos depósitos de carbono, têm sido muito utilizados na composição de catalisadores aplicados nas reações de reforma do metano [16,19,25].

2.5 Utilização dos óxidos de CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 e Al_2O_3 como suportes dos catalisadores aplicados nas reações de reforma do metano

2.5.1 Alumina sintetizada pelo método sol-gel

De acordo com o exposto anteriormente, as reações de reforma do metano exigem catalisadores que sejam capazes de resistir a processos de degradação (sinterização e formação de coque). Desta maneira, os materiais utilizados como suporte necessitam de uma série de propriedades que os mantenham ativos e estáveis durante as reações.

A síntese da alumina pelo método sol-gel aparece como uma alternativa bastante promissora. As principais vantagens da preparação de suportes por este método incluem [53,54]:

- superior homogeneidade e pureza quando comparada aos métodos tradicionais;
- melhor controle microestrutural das partículas metálicas;
- maior área superficial específica;
- melhor estabilidade térmica dos metais suportados;
- distribuição de poros bem definida;
- facilidade de adicionar outros elementos;
- cadeias de estruturas inorgânicas podem ser geradas em solução;
- maior controle sobre a síntese.

A síntese sol-gel é o processo no qual precursores organometálicos são misturados com precursores metálicos para formar uma solução homogênea. O precursor organometálico é hidrolisado através da adição de água, enquanto o pH é cuidadosamente controlado, bem como a temperatura de reação [55].

A hidrólise e a polimerização ocorrem e partículas coloidais ou micelas com aproximadamente 10 nm de diâmetro são formadas. Estas partículas continuam crescendo em tamanho até o óxido metálico ser formado. O solvente pode ser eliminado em ar para que se forme um xerogel ou em autoclave sobre condições supercríticas formando um aerogel [54].

A síntese dos xerogéis e aerogéis é dividida em duas etapas [53].

- *Estágio inicial ou de “pré-gelatinização”*

Os reagentes (alcóxidos e precursores metálicos) sofrem processos de hidrólise e condensação para a formação do gel. A hidrólise ocorre quando água é adicionada ao alcóxido, o qual normalmente encontra-se dissolvido em álcool ou outro solvente apropriado. Como produtos intermediários destas reações são formados oligômeros, estas unidades são finalmente transformadas em gel com uma grande quantidade de água [53].

Uma microestrutura cristalina encapsulada e não homogênea é formada dentro do sólido amorfo inicial (gel). Nas reações de condensação e polimerização, grupos alcóxidos (M-OR) reagem com grupos hidroxilas (M-OH), formados durante a hidrólise, para dar origem a grupos do tipo (M-O-M). Durante este estágio inicial, a estrutura e as propriedades do gel são determinadas [53].

A Figura 2.7 apresenta o esquema das reações que ocorrem durante o primeiro estágio da síntese sol-gel.

Precursor



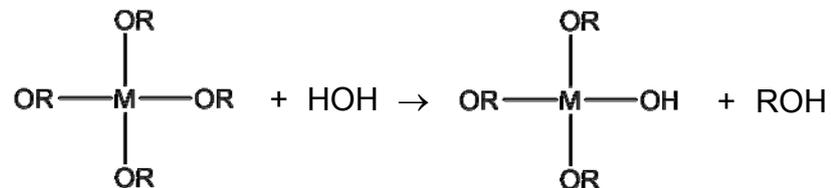
Onde,

M = metal correspondente ao alcoóxido

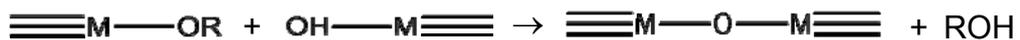
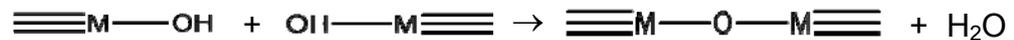
m = valência

R = grupo alquila

Hidrólise



Polimerização



Produtos

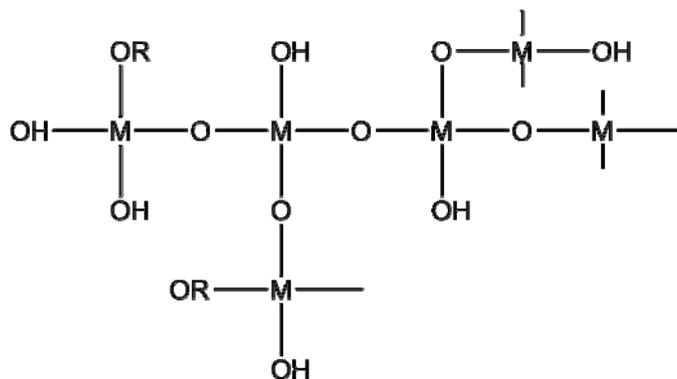


Figura 2.7: Ilustração das reações que ocorrem no primeiro estágio da síntese sol-gel [53].

- *Segundo estágio ou “pós-gelatinização”*

Algumas mudanças ocorrem durante a secagem e a calcinação do gel incluindo: a dessorção de água, a evaporação do solvente, a dessorção de resíduos orgânicos, reações de desidroxilação e mudanças estruturais [53].

A Figura 2.8 apresenta uma visão global do processo sol-gel.

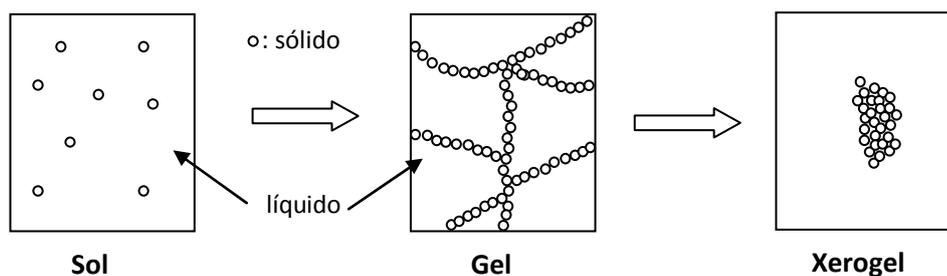


Figura 2.8: Ilustração do processo sol-gel.

O método sol-gel apresenta algumas variáveis, ou seja, fatores que alteram as características do produto final. As principais variáveis da síntese sol-gel encontram-se dispostas abaixo [55].

- Razão água/alcoóxido – normalmente quanto maior este valor, maior tempo levará para a formação do gel, também maior a tendência de formar produtos ramificados em relação a lineares.
- pH – o tamanho dos poros e das partículas aumenta com o aumento do pH. Assim em meios básicos é possível sintetizar-se pequenas e uniformes partículas (entre 0,5 e 3 nm), enquanto que em um meio ácido as partículas encontram-se na faixa de 1nm.
- Solvente – se o solvente apresentar um diferente grupo alquila, podem ocorrer reações ocasionando a troca deste grupo.
- Temperatura – quanto menor a temperatura, maior o tempo de hidrólise. No entanto, menor a probabilidade de aglomeração das partículas.
- Precursor Metálico – pode ocasionar alterações no processo de síntese.

Kim e colaboradores [56] compararam uma alumina sintetizada pelo método sol-gel com uma alumina comercial, com similares valores de área superficial específica e volume de poros. Os autores submeteram as amostras a altas temperaturas de calcinação (800 - 1100 °C) por 5 horas sob fluxo de ar. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que, embora ambos os materiais tenham apresentado decréscimo em suas propriedades texturais, a alumina obtida pela técnica sol-gel apresentou uma maior resistência aos processos de sinterização.

2.5.2 Introdução de óxidos promotores de CeO₂, La₂O₃ e ZrO₂ na alumina sol-gel

A alumina sintetizada pelo método sol-gel possui uma série de características atrativas para ser utilizada como suporte em catálise, conforme relatado na seção anterior. No entanto, este material não apresenta a resistência à sinterização térmica requerida pelas condições de reforma do metano, sendo suscetível a mudanças de fases ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$), o que acarreta na perda de sua alta área superficial e volume de poros. Desta maneira, na tentativa de manter sua estabilidade, diversos óxidos promotores são normalmente empregados na Al₂O₃ de transição. Muitos destes materiais promotores têm como objetivo acrescentar outras propriedades cataliticamente convenientes ao sistema.

O óxido de cério é freqüentemente utilizado como promotor de catalisadores a base de alumina, aplicados às reações de reforma do metano [19,26,29,33]. Isto é atribuído, principalmente, à suas características oxi-redutoras. Desta maneira, este material pode ter uma influência bastante positiva nas propriedades do catalisador: melhorando a resistência térmica, aumentando a capacidade de oxidação e redução do metal nobre suportado, melhorando o comportamento catalítico da fase ativa e diminuindo a formação de coque na superfície do catalisador devido a sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, causada pelas vacâncias de oxigênio geradas na interface metal-suporte da céria reduzida [19,57]. Assim, diversos estudos utilizando o CeO₂ vêm sendo realizadas em nosso grupo de pesquisa nos últimos anos [18,19,26,58-60].

Damyanova e colaboradores [19] estudaram o comportamento de catalisadores de Pt suportados em óxidos de CeO₂-Al₂O₃. Os autores investigaram os efeitos ocasionados por diferentes teores de CeO₂, da temperatura de calcinação e redução e os efeitos da interação entre os componentes metálicos na dispersão e morfologia da Pt, bem como nas propriedades de redução dos catalisadores. Estas amostras foram submetidas a testes catalíticos na reação de reforma do metano com CO₂.

Segundo os autores [19], com os resultados que foram obtidos neste trabalho pode-se concluir que a adição de CeO₂ na Al₂O₃ ocasionou uma interação bimetalica superficial o que afetou a redutibilidade da superfície. As análises de XPS

demonstraram que natureza desta interação mostrou-se variável com o teor de céria das amostras.

Os autores [19] também verificaram que os catalisadores com menores teores de céria (1 %m/m), quando aplicados na reação de reforma seca, apresentaram diminuição na desativação devido à formação de coque, demonstrando uma aceleração da gaseificação do coque depositado. Isto foi atribuído a maior dispersão da Pt na superfície das amostras com menor carga de CeO_2 , o que levou a um maior contato entre a platina e o cério, aumentando, desta forma, a superfície de interação entre metal-suporte. Por outro lado, a menor eficiência apresentada para as amostras com teores mais elevados de CeO_2 , estaria relacionada aos menores valores de área superficial de céria nestes sistemas. Assim, a presença de grandes cristais de céria ocasionou uma diminuição do contato entre Pt-Ce.

Santos e colaboradores [18] investigaram o efeito do teor de CeO_2 nas características físico-químicas de catalisadores de Pt suportados em $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disto, os autores avaliaram o efeito da carga de céria na atividade e estabilidade destes catalisadores quando aplicados a reação de oxidação do metano.

Os resultados deste trabalho [18] mostraram que o aumento na temperatura de calcinação do suporte, de 500 °C para 900 °C, levou a mudanças nas propriedades texturais do sistema, ocasionando a diminuição dos valores de área superficial específica e volume de poros. Por outro lado, visualizou-se um aumento nos valores de dispersão de Pt.

Ainda neste trabalho [18], os autores verificaram ainda que o desempenho das amostras submetidas à reação de oxidação parcial do metano foi altamente dependente do teor de céria existente no suporte. Os catalisadores com maiores cargas de CeO_2 ($\geq 12\%$) apresentaram-se mais ativos e estáveis nesta reação. Segundo os autores, esta maior atividade e estabilidade catalítica são atribuídas à combinação de dois diferentes fatores: a presença da estrutura CeO_2 fluorita, a qual apresenta uma alta capacidade de estocagem de oxigênio e redutibilidade e também; aos maiores valores de dispersão da Pt verificada para estas amostras, fato este responsável por aumentar a interface metal-suporte nos catalisadores.

Riguetto e colaboradores [60] deram seqüência aos estudos anteriores [18,19] e avaliaram catalisadores de Pt suportados em $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por meio da técnica de adsorção de CO (IV de CO), para caracterizar o estado eletrônico e os sítios de Pt presentes na superfícies dos catalisadores. Os autores correlacionaram os resultados de IV de CO com os obtidos por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) na tentativa de distinguir entre efeitos eletrônicos e efeitos ocasionados pela morfologia dos materiais.

Os resultados das caracterizações das amostras suportadas em Al_2O_3 , CeO_2 e no óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (com teores de CeO_2 de 0,5, 1, 3, 6 e 12% m/m) mostraram que houve uma grande influência do tipo de suporte e da temperatura de pré-tratamento destes materiais. Diferentes estados de oxidação foram identificados para as amostras com diferentes teores de céria em sua composição. Assim, para aquelas com teores menores do óxido promotor apenas espécies de Ce^{III} foram evidenciadas, enquanto que para os catalisadores com teores acima de 3% m/m foram verificadas espécies do tipo Ce^{III} e Ce^{IV} . No entanto, todas as amostras reduzidas apresentaram aproximadamente o mesmo estado de oxidação (Ce^{III}).

Os autores [60] afirmaram que as partículas de Pt apresentaram-se bem dispersas para os catalisadores submetidos a calcinação na temperatura de 500 °C, enquanto que aglomeração foi evidenciada para as amostras calcinadas a 800 °C. No que se refere as análises de IV de CO, os autores concluíram que a morfologia das partículas metálicas, assim como o efeito eletrônico, é fortemente influenciado pelo tipo de suporte e pela temperatura de redução utilizada. O aumento nesta temperatura para 500 °C levou a uma distribuição uniforme de átomos de Pt coordenadamente insaturados na superfície dos catalisadores de Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. No entanto, para maior temperatura de redução verificou-se uma redução da adsorção de CO pelos sítios de Pt, isto foi atribuído ao efeito geométrico das espécies reduzidas de céria (CeO_x).

O óxido de zircônio é amplamente conhecido por aumentar a mobilidade de oxigênio da céria, propriedade esta que torna este material bastante apropriado para ser usado como suporte de catalisadores em sistemas contendo $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [39,61].

Hori e colaboradores [61] estudaram a estabilidade térmica da capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) de sistemas compostos por CeO_2 e

CeO₂-ZrO₂. Os materiais foram preparados utilizando-se diferentes razões entre CeO₂ e ZrO₂, por meio de dois diferentes métodos de síntese: (i) através da precipitação de hidróxidos a partir de soluções aquosas de nitrato de cério e nitrato de zircônio e, (ii) por meio da queima de acetatos de cério e zircônio. Para a obtenção dos catalisadores, 0,5% m/m de Pt foi impregnada sobre os referidos suportes.

Os autores [61] relataram que as soluções sólidas de CeO₂-ZrO₂ apresentaram maior capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) quando comparadas com as amostras contendo apenas céria como suporte. O catalisador contendo 75% em mol de CeO₂ e 25% em mol de ZrO₂, após o envelhecimento a 1000 °C, apresentou maior OSC do que a amostra fresca (calcinação a 500 °C) contendo CeO₂. As amostras preparadas pela queima de acetatos resultaram, predominantemente, em fases separadas entre cério e zircônio. No entanto, mesmo nestes materiais foram verificados maiores valores de OSC do que no catalisador a base de céria.

Mattos e colaboradores [29] investigaram o comportamento de catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce-ZrO₂ nas reações de reforma com CO₂ e oxidação parcial do metano. Os catalisadores a base do óxido misto de Ce-ZrO₂ apresentaram as maiores atividade e estabilidade em ambas as reações. Os autores concluíram que a adição de céria a zircônia promoveu uma maior estabilidade ao catalisador devido à alta capacidade de troca de oxigênio apresentada pelo suporte. Esta alta troca de oxigênio seria a característica responsável por manter a superfície do metal livre de depósitos de carbono durante os processos reacionais.

Nagai e colaboradores [11] compararam catalisadores de Pt suportados em diferentes materiais, dentre os quais a alumina e óxidos mistos de Ce-Zr-Y. Neste trabalho, os materiais foram submetidos a condições de envelhecimento a 800 °C, sob fluxo de ar, por 5 horas. Os resultados mostram que após o envelhecimento, as amostras suportadas nos óxidos a base de cério (Ce-Zr-Y) não demonstraram aglomeração das partículas de Pt, enquanto que para o catalisador suportado em γ -Al₂O₃ foi verificado o crescimento das partículas metálicas.

Por meio da técnica de espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS), os autores [11] afirmaram que quando suportada nos

óxidos a base de cério (Ce-Zr-Y), a Pt exibe uma grande interação com o suporte. Assim, o suporte estabilizaria a Pt no seu estado oxidado, quando exposta a condições oxidantes e altas temperaturas. Desta forma, haveria uma forte ligação entre Pt-O-Ce, a qual corresponde a interação entre Pt-óxido-suporte gerada.

Esta ligação entre Pt-O-Ce seria a responsável por ancorar a Pt e impedir sua migração. Segundo os autores, a sinterização da Pt pode ser controlada pela densidade eletrônica de oxigênio no suporte. Após o tratamento em atmosfera redutora estas ligações seriam quebradas e então, as partículas de Pt ficariam bastante dispersas na superfície do suporte. A figura 2.9 apresenta a ilustração deste processo conforme proposta pelos autores.

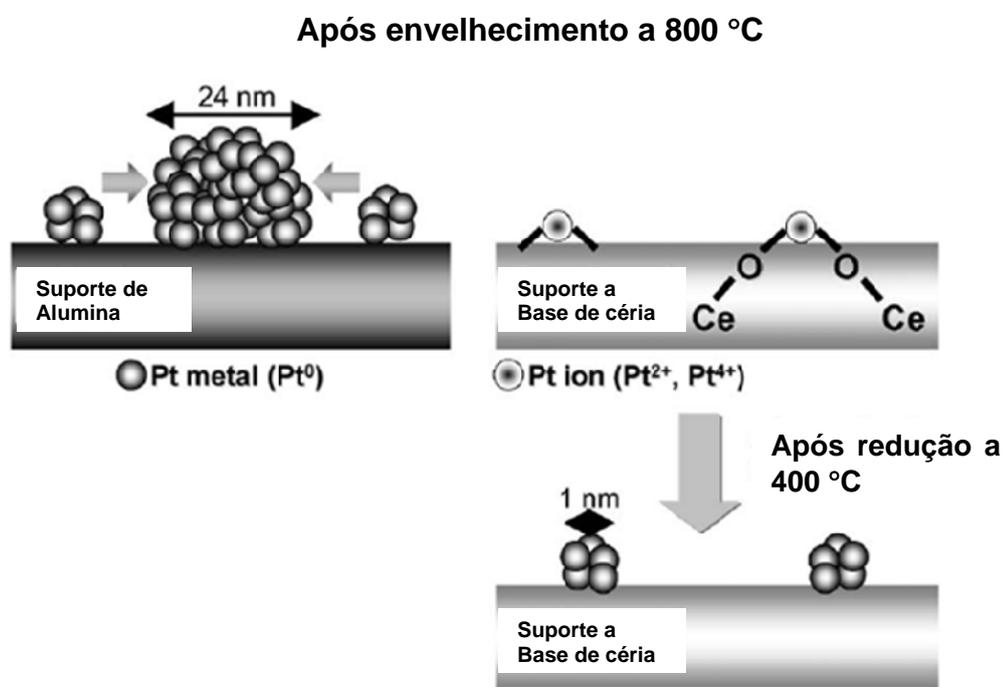


Figura 2.9: Ilustração da interação metal suporte em catalisadores de Ce-Zr-Y, de acordo com o proposto por Nagai e colaboradores [11].

Kozlov e colaboradores [24] investigaram diferentes métodos de síntese de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o intuito de obter materiais mais homogêneos e estáveis do que os preparados convencionalmente por co-impregnação. Neste trabalho foram utilizados três diferentes métodos de síntese: (i) co-impregnação sucessiva dos precursores de CeO_2 e ZrO_2 sobre a alumina preparada por uma rota sol-gel; (ii) co-impregnação dos dois precursores dos promotores óxidos simultaneamente sobre a alumina sol-gel e; (iii) síntese sol-gel com dissolução e

hidrólises separadas dos precursores de CeO_2 , ZrO_2 e Al_2O_3 . As amostras foram submetidas a ciclos de oxi-redução em diferentes temperaturas de oxidação.

Os autores [24] verificaram que a amostra preparada por meio de hidrólise separada dos precursores (método iii) foi a que demonstrou o maior contato entre a céria e a zircônia; conseqüentemente, a que exibiu as propriedades oxi-redutoras mais favoráveis. Este maior contato entre as fases também foi responsável pelo retardamento na formação do CeAlO_3 , o qual leva à perda da OSC do sistema. Esta amostra resultou em uma fase cúbica rica em zircônia, a qual foi estável a 900 °C, não apresentando segregação de fases.

Ainda neste trabalho [24], os autores afirmaram que as propriedades oxi-redutoras das amostras, em especial da preparada pelo método (iii), foram modificadas pelo tratamento de redução-oxidação (conforme ilustrado na Figura 2.10). Devido à grande diferença existente entre os raios iônicos das espécies de Ce^{III} (1,1 Å), Ce^{IV} (0,97 Å) e Zr^{IV} (0,84 Å), há a ocorrência da segregação do Ce^{III} na superfície quando as amostras são submetidas a condições redutoras (Figura 2.10B). Isto ocorre porque a estrutura cristalina $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ não é capaz de acomodar estes grandes cristais de cério reduzidos.

Desta forma, quando submetido a condições oxidantes, os cátions de cério segregados formam pequenos clusters de uma fase rica em céria no topo do óxido misto, que agora se torna rico em zircônia (Figura 2.10C). Esta nova fase de céria segregada mantém um contato bastante grande com a superfície do óxido misto; desta maneira, quando a re-oxidação se dá em altas temperaturas, uma parte desta fase é reintegrada à estrutura cristalina $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (Figura 2.10D). Após os ciclos de oxi-redução, verifica-se um maior pico de redução a temperaturas mais baixas. Segundo os autores isto se deve ao aumento na densidade de defeitos ocasionada pela ruptura na estrutura bulk do óxido durante o processo de redução.

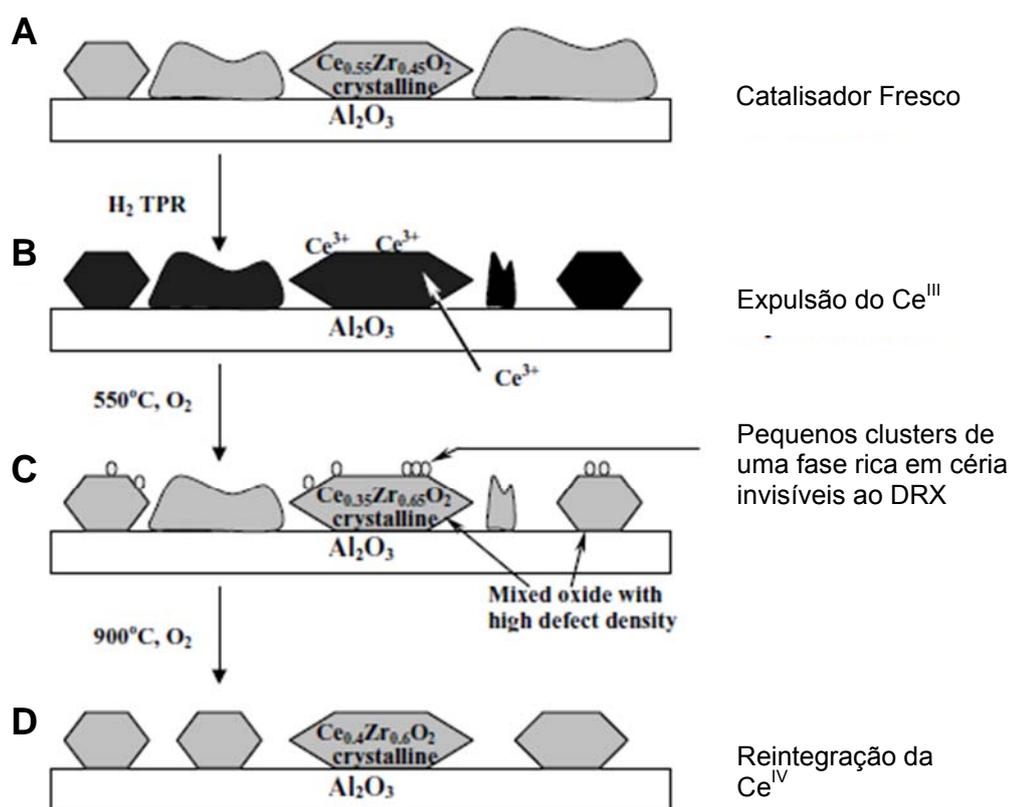


Figura 2.10: Ilustração das mudanças ocorridas nas amostras de CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 durante os ciclos de oxi-redução, de acordo com o proposto por Kozlov e colaboradores [24].

Outro composto importante utilizado como suporte em catalisadores é o óxido de lantânio. A presença deste óxido é ligada ao aumento da estabilidade térmica da alumina, ajudando a manter as características da mesma quando submetida a altas temperaturas. O maior entendimento de sistemas de óxidos contendo La_2O_3 torna-se um tema de bastante interesse em catálise [16,20-22].

Vazquez e colaboradores [20] com o objetivo de induzir efeitos texturais e estruturais na alumina, prepararam catalisadores pelo método sol-gel adicionando os precursores de cério ou lantânio à síntese da alumina. Assim, os efeitos dos lantanídeos não estariam confinados aos efeitos da superfície da alumina, pois os óxidos de cério e lantânio poderiam ser incorporados a rede da alumina sol-gel. Para obtenção dos catalisadores, o ácido hexacloroplátinico foi impregnado aos suportes.

Os autores [20] concluíram que, com a adição dos precursores dos promotores óxidos ao gel de alumina, houve a formação de materiais com elevada área superficial ($\approx 450 \text{ m}^2/\text{g}$). As amostras a base de La_2O_3 apresentaram

estabilização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mesmo após a calcinação na temperatura de 1100 °C. Nas amostras dopadas com céria, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi totalmente transformada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, havendo formação de cerianite que, segundo os autores, sugere a segregação da CeO_2 . A inserção da lantana à céria foi inferida pela formação de um alumínio pentacoordenado, o qual corresponderia à deformação de um alumínio tetraordenado, e da presença de alumínio com estrutura octaédrica, enquanto que as amostras dopadas com céria apresentaram somente picos referentes ao alumínio com estrutura octaédrica.

Araújo e colaboradores [16] avaliaram os efeitos de diferentes teores de lantânio nas propriedades estruturais de suportes de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos pela técnica sol-gel e na estrutura superficial da Pt. Os autores investigaram o comportamento dos catalisadores de Pt/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ na atividade catalítica nas reações de reforma a vapor de oxidação parcial do metano.

Por intermédio de diferentes técnicas de caracterização, os autores [16] concluíram que a alumina foi estabilizada termicamente na presença da lantana. As amostras com teores de La_2O_3 acima de 6% m/m tiveram suas superfícies recobertas por espécies do tipo La^{III} . Isto foi confirmado por meio de análises de IV de CO, as quais mostraram a supressão das bandas de adsorção de CO na Pt com o aumento da carga de lantana. Os catalisadores de Pt/ $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram uma diminuição do tamanho de partícula com o aumento do teor de lantânio, o que segundo os autores, sugere um recobrimento da Pt por espécies do tipo LaO_x .

Neste trabalho [16], a amostra de Pt/12 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi a que demonstrou a melhor performance durante os testes catalíticos. Na reação de reforma a vapor, verificou-se que as amostras promovidas apresentaram maiores valores de frequência de reação (TOF_{CH_4}) em relação às suportadas em Al_2O_3 . Este comportamento foi atribuído a habilidade das espécies do tipo LaPt_xO de remover C^* e aumentar a acessibilidade do CH_4 aos sítios de Pt. Todos os resultados sugeriram que a interface metal-suporte e o tipo de suporte influenciou na acessibilidade e estabilidade dos sítios de Pt.

Deganello e colaboradores [21] prepararam amostras de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela técnica sol-gel. Os autores concluíram, através de análises de difração de raios X com subsequente refinamento de Rietveld, que além da formação de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ houve a formação do óxido misto de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e que uma substancial quantidade de La_2O_3 foi dissolvida na rede da alumina.

Em outro trabalho do mesmo grupo de pesquisa [22], os autores investigaram as amostras de céria-lantana-alumina por meio de espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS), das bordas K do Ce e da La. Neste trabalho pesquisou-se as interações existentes entre a La_2O_3 com a Al_2O_3 e as interações ente La-O e Ce-O na fase fluorita céria-lantana.

Por meio dos resultados encontrados para as análises da borda K do Ce, os autores [22] afirmaram que a formação de CeAlO_3 foi inibida na presença de La_2O_3 . Os números de coordenação da primeira camada em torno do átomo absorvedor foram, de um modo geral, igual a 8 ($N=8$), de acordo com o esperado para uma estrutura do tipo fluorita. Por outro lado, os números de coordenação da segunda camada relacionada à Ce(La) foram menores do que 12, valor esperado para amostras do tipo CeO_2 . Segundo os autores, este menor N para Ce(La) é atribuído a formação de uma rede tridimensional com defeitos.

Analisando a borda do La, os autores verificaram a formação de LaAlO_3 para algumas amostras. Assim eles concluíram que a lantana pode ser incluída na rede da céria como dopante ou interagir coma alumina formando um óxido misto de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando presente em pequenas concentrações. No entanto, para valores elevados entre La:Al pode haver a formação da fase LaAlO_3 . A existência desta fase demonstrou-se sensível, também, ao método de síntese utilizado.

Segundo os autores [22], a capacidade de troca de oxigênio foi provida pela solução sólida de $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$. O aumento de La na rede da céria diminuiu as distâncias entre Ce-O, enquanto que as distâncias La-O permaneceram praticamente constantes. Para uma determinada concentração de $\text{La}=0,15$, os autores encontraram os maiores valor de OSC e condutividade aniônica. Deste modo concluiu-se que estas duas propriedades são dependentes da difusividade de oxigênio na rede da céria-lantana.

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos

No presente capítulo encontram-se descritos os reagentes e os procedimentos experimentais empregados na preparação dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, nos experimentos de caracterização das amostras e nos testes catalíticos. A preparação das amostras e os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos (Labcat - UFSCar).

Os experimentos de Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES), assim como as microscopias de transmissão eletrônica (TEM) foram realizados no Laboratório de Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. As medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foram procedidas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) no Departamento de Química da UFSCar.

3.1 Matéria-Prima

3.1.1 Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores

Quadro 3.1: Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Acetilacetato de Cério - Ce ^{III}	Ce(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ ·xH ₂ O	Aldrich	99
Acetilacetato de Zircônio	Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	Aldrich	98
Ácido Hexacloroplatinico	H ₂ PtCl ₆	Evonik	40*
Ácido Nítrico	HNO ₃	Merck	65
Etanol Absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	Merck	99,5
Nitrato de Cério - Ce ^{III}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich	99
Nitrato de Cério Amoniacal - Ce ^{IV}	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	Aldrich	98,5
Nitrato de Lantânio	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich	99
Nitrato de Zircônio	ZrO(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	Aldrich	99
Trisec Butóxido de Alumínio	Al(OC ₄ H ₉) ₃	Merck	99

*teor de H₂PtCl₆

3.1.2 Reagentes utilizados no tratamento e caracterização das amostras

Quadro 3.2: Reagentes utilizados no tratamento e caracterização dos catalisadores.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Ar super seco	AGA	99
Cicloexano (C ₆ H ₁₂)	Aldrich	99
CO	AGA	99
Hélio	AGA	99
Hidrogênio	AGA	99
Mistura 10%H ₂ /Ar	White Martins	99
Mistura 5%H ₂ /N ₂	White Martins	99
Nitrogênio	AGA	99

3.1.3 Reagentes utilizados nos testes catalíticos

Quadro 3.3: Reagentes utilizados nos testes catalíticos.

Reagente	Fabricante	Pureza
Ar sintético	AGA	99
Hélio	AGA	99
Hidrogênio	AGA	99
Metano	AGA	99
Nitrogênio	AGA	99

3.2 Preparação dos Catalisadores

3.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt/CeO₂La₂O₃ em Al₂O₃

Os suportes de 12% m/m de CeO₂(x)-La₂O₃(1-x) em Al₂O₃, onde x = 0,25, 0,50 e 0,75, representa a razão molar entre os óxidos de cério e lantânio e é dado por $x = \frac{Ce_2O_4}{Ce_2O_4 + La_2O_3}$, foram preparados seguindo o procedimento de síntese sol-gel proposto por Vazquez e colaboradores [20]. As concentrações apropriadas de Ce(NO₃)₃.6H₂O e La(NO₃)₃.6H₂O, para alcançar os teores desejados, foram dissolvidas em uma solução contendo Al(O-sBu)₃ (0,207 mol) e etanol absoluto (6,5 mol). Água deionizada foi adicionada ao sistema em uma razão de H₂O/Al igual a

14,20. O gel obtido foi mantido sob refluxo e agitação constante por 1h. Então, 25 mL de uma solução 0,109 mol/L de HNO_3 foi adicionada aos demais reagentes. O sistema permaneceu sob refluxo e agitação constante por mais 14 h.

O gel obtido foi seco em condições ambientes por 2 ou 3 dias. O xerogel foi macerado e calcinado em ar sintético super seco, a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $950\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 6 h nesta temperatura. Os catalisadores foram obtidos por meio da impregnação dos suportes com solução alcoólica de H_2PtCl_6 , na concentração apropriada à obtenção de 1% m/m de Pt. Finalmente, as amostras foram secas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por 12h em estufa, e tratadas em ar sintético super seco a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 4h nesta temperatura. Os catalisadores são identificados pela introdução da letra P na frente do referido suporte.

3.2.2 Preparação dos Catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂ em Al₂O₃

Os suportes a base de alumina foram preparados pelo método sol-gel, de acordo com o procedimento utilizado por Vazquez e colaboradores [20]. Para a síntese das amostras de CeO₂-Al₂O₃ e ZrO₂-Al₂O₃, as concentrações apropriadas de Ce(NO₃)₃.6H₂O ou ZrO(NO₃)₂.xH₂O, para a obtenção de 12% m/m do óxido promotor em relação a alumina, foram adicionadas a uma solução contendo Al(O-sBu)₃ (0,207 mol) em etanol absoluto (6,5 mol). Imediatamente, uma razão de H₂O/Al de 14,20 foi adicionada ao sistema. O gel obtido permaneceu sob refluxo e agitação constante por 1h. Após, acrescentou-se 25 mL de uma solução 0,109 mol/L de HNO₃. O sistema foi mantido em refluxo e agitação constante por mais 14 h.

As amostras contendo os óxidos mistos com 12% m/m de CeO₂(x)-ZrO₂(y) (onde x/y=1, representa a relação molar entre os óxidos) em Al₂O₃ foram preparados por três diferentes maneiras de adição dos precursores de cério e zircônio na alumina.

✓ Primeira rota de síntese:

Os precursores de cério (Ce(NO₃)₃.6H₂O) e zircônio (ZrO(NO₃)₂.xH₂O) foram adicionados nas proporções apropriadas no gel precursor de alumina, durante a síntese da mesma, conforme o procedimento descrito anteriormente para a preparação das amostra de cério ou zircônio. Estas amostras são identificadas pela denominação CZA.

✓ Segunda rota de síntese:

Os precursores de cério ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) e de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em etanol e impregnados na alumina sol gel previamente sintetizada. Estas amostras são denominadas pela sigla CZ/A.

✓ Terceira rota de síntese:

Os precursores de cério ($\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e de zircônio ($\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$) foram dissolvidos em etanol e hidrolisados separadamente do precursor de alumina ($\text{Al}(\text{O}-s\text{Bu})_3$), também dissolvido em etanol absoluto. Todos permaneceram a 90 °C, por 1 hora, sob agitação constante, sendo misturados após este período. Esta rota de síntese segue o procedimento proposto por Kozlov e colaboradores [24]. As amostras preparadas por intermédio da hidrólise separada dos precursores recebeu a denominação de CZA-hs.

Os xerogéis secos em condições ambientes foram macerados e calcinados em ar sintético super seco a 10 °C/min até 800 °C, permanecendo por 6 h nesta temperatura. O suporte CZA também foi submetido à calcinação na temperatura de 950 °C.

Para a obtenção dos catalisadores, os suportes foram impregnados com solução alcoólica de H_2PtCl_6 na concentração apropriada à obtenção 1% m/m de Pt sobre o suporte. As amostras foram secas em estufa a 100 °C por 12h, e, posteriormente, tratadas em ar super seco a 5 °C/min até 500 °C, permanecendo por 4 h nesta temperatura. Os catalisadores são identificados pela introdução da letra P na frente do nome do respectivo suporte ao qual a Pt foi impregnada.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise Térmica

As boemitas foram submetidas à análise de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTG) utilizando um equipamento TA Micrometrics 2050 TGA. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1200 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético em uma vazão de 100 mL/min.

3.3.2 Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2000. As amostras foram previamente secas a 200 °C, sob vácuo, por 2h. Para determinação dos valores de área superficial específica (S_{BET}) utilizou-se o método de BET. O método de BJH foi utilizado para o cálculo dos valores de volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p).

3.3.3 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas por meio de difração de raios X, através de um equipamento Rigaku Multiflex DMAX 2500 PC com filtro de Ni, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados entre $2\theta = 10$ e 90° , com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de integração de 2s por passo. Os tamanhos dos cristalitos (D_{DRX}) foram determinados através da equação de Scherrer (Equação 3.1).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Onde:

d 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;

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, no caso deste trabalho utilizou-se Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$);

β é a largura a meia altura do pico de difração;

θ é o ângulo de Bragg, a posição do pico de difração.

3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)

As análises de DRS dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 5G UV-VIS – NIR Varian na faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. Óxido de magnésio (MgO) foi utilizado como padrão. Estes experimentos foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), no Departamento de Química – UFSCar.

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

Os experimentos de adsorção de CO nos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ foram realizados em uma célula HTPV Spectra Tech instalada em um espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus. Foram realizados 64 scans na região entre 400 a 4000 cm⁻¹. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm⁻¹ e foi utilizado um detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio).

Para a realização das medidas, as amostras foram previamente reduzidas em uma mistura de H₂/N₂, na temperatura de 500 °C, por 1 h. Os catalisadores foram resfriados a temperatura ambiente sob fluxo de N₂. Espectros de referência foram coletados após a estabilização da temperatura da célula.

Os espectros de adsorção de CO nas amostras foram feitos através de pulsos de CO de diferentes intervalos de tempo, e pressão parcial de CO de 10 torr, sob fluxo de N₂. O espectro foi coletado 5 minutos após cada pulso. Procedeu-se desta maneira até a verificação da completa saturação da superfície dos catalisadores.

A dessorção de CO da superfície das amostras foi realizada posteriormente as medidas de adsorção. As amostras foram elevadas as temperaturas de 50, 100, 200, 300 e 400 °C sob fluxo de N₂. Os catalisadores foram resfriados a temperatura ambiente e os espectros coletados.

3.3.6 Dispersão Metálica determinada pela Reação de Desidrogenação do Cicloexano

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 de aproximadamente 10 mg de amostra diluída com a mesma massa de quartzo. Inicialmente, os catalisadores foram secos pela passagem de hélio, a uma vazão de 30 mL/min, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura de 150 °C, permanecendo por 30 min. Em seguida, o leito catalítico foi resfriado sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente.

As amostras foram reduzidas com H₂ puro, a uma taxa de 10 °C/min até 500 °C, sendo mantidos nesta temperatura durante 90 min. Foram utilizadas as mesmas condições adotadas na redução dos catalisadores antes dos testes catalíticos. Depois de reduzidas, as amostras foram novamente resfriadas até a temperatura de 270 °C e então, a mistura reacional hidrogênio/cicloexano, a uma vazão de 100 mL/min, foi introduzida no reator.

A análise da composição da mistura gasosa efluente do reator foi feita em um cromatógrafo a gás, VARIAN 3400 com detector de ionização de chama. Desta maneira, com o conhecimento da composição e da vazão da corrente gasosa de entrada e de saída do reator, tornou-se possível o cálculo das taxas de reação de desidrogenação do cicloexano na temperatura de 270 °C.

Para a determinação da dispersão metálica das amostras é preciso a obtenção de uma curva padrão. Esta curva apresenta valores de dispersão de amostras de Pt/Al₂O₃, com diferentes dispersões, versus os respectivos valores de taxa de reação. A dispersão destas amostras é determinada previamente pela técnica de quimissorção de H₂. Em seguida, estes catalisadores são submetidos a reação de desidrogenação do cicloexano para obtenção da taxa de reação a 270 °C. Desta maneira, tem-se uma correlação entre os valores de taxa na desidrogenação e dispersão metálica.

Assim, torna-se possível a obtenção dos valores de dispersão metálica para as amostras de catalisadores suportados em óxidos como o de cério, zircônio e lantânio. Amostras que apresentam o fenômeno de spillover de H₂ e não permitem a determinação direta desta propriedade por técnicas como a quimissorção de H₂ [62].

3.3.7 Redução a Temperatura Programada

As amostras foram submetidas à técnica de redução a temperatura programada (TPR) que foi realizada em um equipamento Micromeritics 2900. Os catalisadores, 100 mg de amostra, foram colocados em um reator do tipo tubo em U. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de 50 ml/min de uma mistura de 10 % H₂/Ar.

Foram realizadas medidas de redução a temperatura programada das amostras frescas e depois de cada um dos ciclos de oxi-redução. O Quadro 3.4 apresenta as condições utilizadas para a realização dos ciclos redox.

Quadro 3.4: Condições utilizadas nos ciclos redox.

Amostra	Atmosfera	Rampa de aquecimento (°C/min)	Temperatura	Procedimento	
*catalisador fresco	H ₂	10	1000	resfriamento	
OR500	ar	5	500	resfriamento	TPR
OR800	ar	5	800	resfriamento	TPR

*Procedimento de TPR

A mesma amostra foi utilizada do primeiro TPR até o último ciclo de oxi-redução.

3.3.8 Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)

Os experimentos de XANES foram realizados na linha de luz D06A – DXAS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Foram efetuadas medidas de absorção da borda L_{III} da Pt (11.564 eV) e da borda L_{III} do cério (5.724 eV). Os espectros foram coletados no modo de transmissão.

Em um primeiro momento, foram realizados experimentos de redução a temperatura programada dos catalisadores. As amostras foram colocadas sob atmosfera de uma mistura de 5% H₂/N₂, em uma vazão de 165 ml/min, e aquecidas até 500 °C, a 10 °C/min, permanecendo nestas condições por 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente na mesma taxa de temperatura. As amostras foram submetidas aos ciclos de oxi-redução (conforme descrito na seção 3.3.7).

Também foram coletados espectros sob condições de reação de oxidação parcial do metano. Os catalisadores foram expostos a uma mistura de CH_4/O_2 (1:0,5) e aquecidos até 800 °C, em uma taxa de 10 °C /min, permanecendo sob estas condições por um período de 30min. O resfriamento foi efetuado na mesma taxa de temperatura (10 °C /min).

3.3.9 Microscopia eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As amostras para a realização da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram preparadas através da colocação dos catalisadores em isopropanol para a formação de uma suspensão. Esta suspensão foi então gotejada em um filme de carbono amorfo suspenso em uma grade de cobre.

As imagens de HRTEM foram adquiridas através 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 Laboratório Nacional de Luz Síncroton - LNLS em Campinas.

3.4 Testes Catalíticos

3.4.1 Pré-Tratamento do Catalisador

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

✓ Secagem do Catalisador

Os catalisadores foram previamente submetidos a um aquecimento a 150 °C, sob fluxo de N_2 , permanecendo por 30 min nesta temperatura.

✓ Redução do Catalisador

Após o pré-tratamento com N_2 , as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e aquecidas a 10 °C/ min até 500 °C, sob fluxo de H_2 ,

permanecendo nestas condições por 90 min. Finalmente, os catalisadores foram levados até a temperatura de reação sob atmosfera de N₂.

3.4.2 Reação de Reforma a Vapor do Metano

As reações de reforma a vapor do metano foram realizadas em um reator de leito fixo de quartzo. A massa utilizada de amostra foi de 100 mg diluída com 300 mg de quartzo macerado. Os gases reacionais foram adicionados ao sistema na relação CH₄/H₂O/N₂ igual 1:3:0,5. A retirada de água do sistema era feita por um condensador colocado antes do cromatógrafo. A vazão total utilizada foi de 100 mL/min.

Os produtos foram analisados por meio de dois cromatógrafos a gás conectados em série, VARIAN 3400 e VARIAN 3800, ambos os modelos possuíam detector de condutividade térmica. O sistema era provido ainda de duas colunas em série: Porapak N para a separação do dióxido de carbono e uma peneira molecular 5A para separar oxigênio, metano e monóxido de carbono.

Para a obtenção da energia de ativação da reação, a temperatura foi variada de forma que a conversão máxima não ultrapassasse o valor de 12%. O sistema foi mantido em cada temperatura até obter-se uma condição de estabilidade. Os valores de energia de ativação foram determinados a partir da equação de Arrhenius (Equação 3.2).

$$\ln K = \ln K_0 - E_a^{ap} \frac{1}{RT} \quad (3.2)$$

Onde:

K é a velocidade específica de reação;

K₀ é um fator pré-exponencial;

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

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

T é a temperatura em que a velocidade foi obtida (K).

Um ajuste linear foi obtido através dos valores de $\ln K$ versus o inverso da temperatura. O coeficiente linear da reta obtida representa a energia de ativação aparente da reação.

3.4.3 Reação de Oxidação Parcial do Metano

Os testes de estabilidade na oxidação parcial do metano foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo na temperatura de 800 °C. A massa utilizada de amostra foi de 40 mg diluída com 72 mg de SiC, com a finalidade de evitar a formação de pontos quentes no leito catalítico. A mistura reacional continha uma relação $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de 2:1:0,9. A vazão total utilizada foi de 130 mL/min o que equivale a uma velocidade espacial de 180 h^{-1} . As amostras foram testadas por um período de 24 h.

Os produtos da reação foram analisados em linha, utilizando-se dois cromatógrafos a gás conectados em série, VARIAN 3400 e VARIAN 3800, ambos os modelos possuíam detector de condutividade térmica. O sistema possuía duas colunas em série: Porapak N, para a separação do dióxido de carbono e uma peneira molecular 5A, para separar oxigênio, metano e monóxido de carbono.

O esquema da linha de reação encontra-se exposto na Figura 3.1.

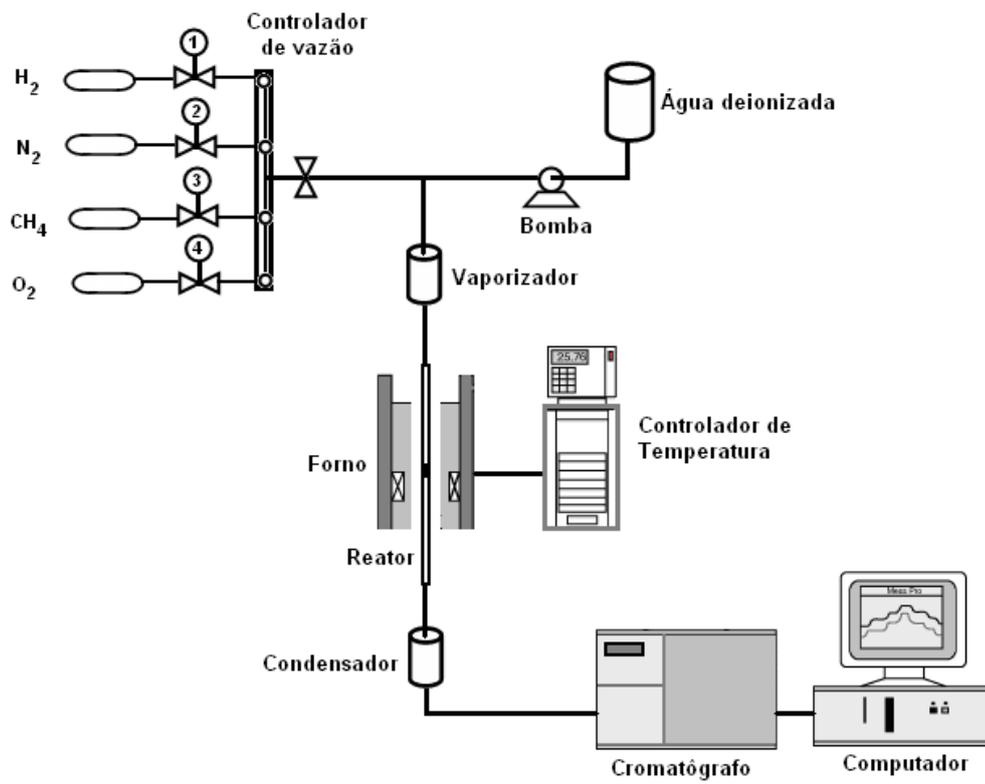


Figura 3.1: Esquema da linha de reação.

Capítulo 4

4 Investigação das propriedades oxi-redutoras de catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ aplicados nas reações de reforma do metano

No presente capítulo será apresentada uma discussão a respeito dos catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos de cério, lantânio e alumínio. Os suportes foram preparados pela técnica sol-gel e apresentam diferentes razões entre cério e lantânio. Deste modo, por meio da interpretação dos resultados obtidos por distintas técnicas de caracterização, busca-se um maior esclarecimento das propriedades estruturais das amostras.

Primeiramente, através da discussão das características estruturais e texturais, será apresentado o tipo de material sintetizado como suporte. Em seguida, se analisará os efeitos das diferentes composições do suporte na partícula metálica de Pt. Além disto, será feita uma investigação do comportamento de oxi-redução dos catalisadores, buscando-se com isto estudar o comportamento destas amostras quando submetidos a condições similares as da reação de oxidação parcial do metano.

Desta maneira, procurou-se contribuir para um maior entendimento destes sistemas, possibilitando a síntese de catalisadores cada vez mais apropriados para serem aplicados nas reações de reforma do metano.

4.1 Caracterização dos Precursores e Suportes

4.1.1 Análise Térmica (TG e DTG)

Por intermédio dos perfis de termogravimetria (TG), e das derivadas destas curvas (DTG), é possível identificar-se regiões distintas de variação de massa para as amostras. Estas diferentes regiões estão relacionadas a fenômenos distintos de mudança de massa devido à interação com a atmosfera, a vaporização e a decomposição [63]. Desta maneira, de acordo com o perfil de TG apresentado, torna-se possível identificar o tipo de estrutura formada.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados das análises de termogravimetria e das derivadas destas curvas, respectivamente, para os xerogéis de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

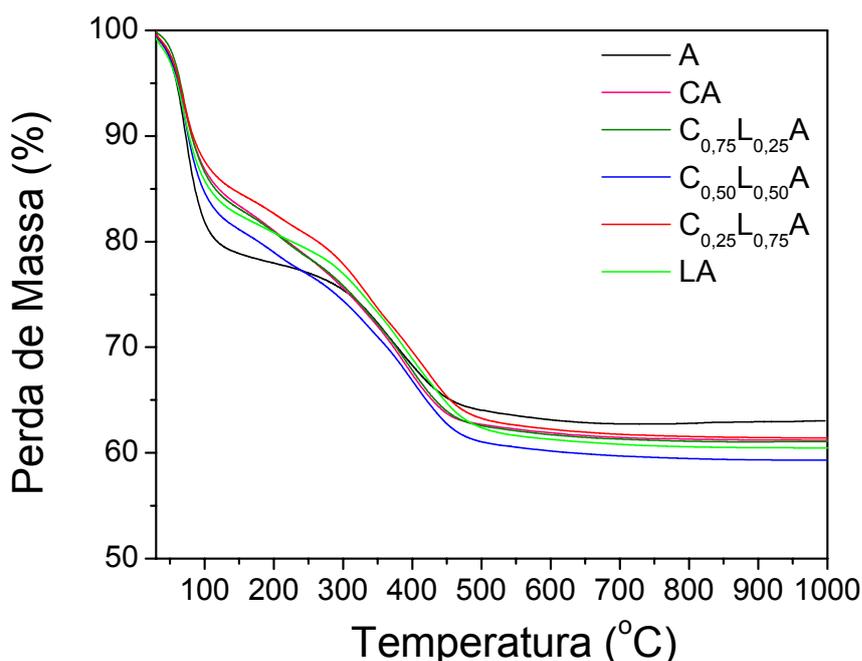


Figura 4.1: Curvas termogravimétricas dos xerogéis com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃.

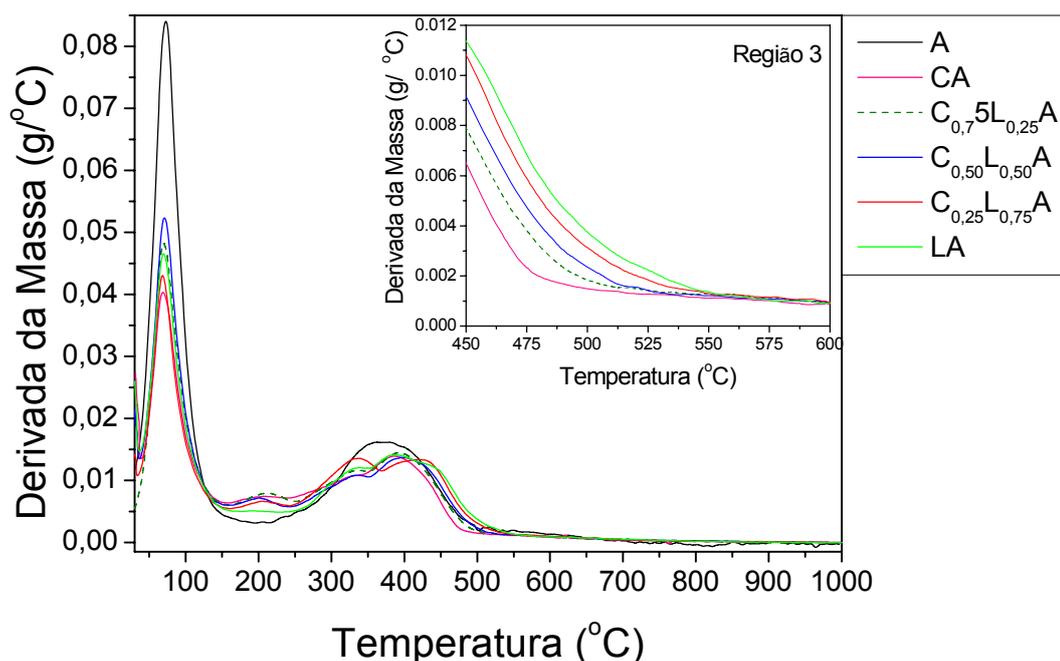


Figura 4.2: Derivada da massa das curvas termogravimétricas dos xerogéis com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃.

Observando os resultados obtidos por meio das análises de TG e DTG expostos nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente, é possível perceber quatro regiões distintas nas quais ocorrem significante perdas de massa nos xerogéis [64,65,16]:

Região 1: região entre temperatura ambiente e 120 °C – ocorre a dessorção da água fisicamente ligada aos xerogéis e moléculas orgânicas fisissorvidas, provavelmente provenientes de solvente residual (CH₃CH₂OH).

Região 2: região entre 120 e 300 °C – ocorre à perda de massa referente à dessorção de água quimicamente ligada à superfície e moléculas orgânicas residuais entre as camadas da boemita. Nesta região ocorre também a decomposição de compostos inorgânicos como Ce(NO₃)₃.6H₂O, La(NO₃)₃.6H₂O e HNO₃.

Região 3: região entre 300 e 460 °C – as perdas estão relacionadas com a desidroxilação da pseudo boemita a alumina (γ -AlOOH \rightarrow γ -Al₂O₃ + H₂O).

Região 4: temperaturas acima de 460 °C – existe a ocorrência de fenômenos de transição de fases, $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -Al₂O₃ e formação da fase fluorita do CeO₂, conforme observado nos difratogramas de raios X (Figura 4.7).

Na Tabela 4.1 encontram-se dispostos os valores de perda de massa obtidos por meio da termogravimetria dos xerogéis com diferentes teores de CeO₂ e La₂O₃.

Tabela 4.1: Regiões de perda de massa dos xerogéis identificadas através dos experimentos de análise térmica.

Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)			
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
	T _{amb} - 120	120 - 300	300 - 460	> 460
A	20	5,6	14	2,8
CA	15	11,1	16,2	3,4
C _{0,75} L _{0,25} A	15,4	10,4	16,3	3,8
C _{0,50} L _{0,50} A	17,3	10	16,4	4,6
C _{0,25} L _{0,75} A	14	9,4	16,9	5,1
LA	16	8,3	16,8	5,5

Por intermédio dos perfis de perda de massa apresentados pelo os xerogéis (Figura 4.1) e dos valores calculados para este parâmetro (Tabela 4.1) é possível constatar que todas as amostras apresentaram comportamentos similares.

Todos os xerogéis tiveram valores de perda de massa em torno de 40% e comportamentos característicos de desidratação de estruturas do tipo boemita [27,64]. Por outro lado, a literatura relata [66] que para este tipo de estrutura são esperados valores em torno de 30 % de perda de massa. Assim, este acréscimo encontrado poderia ser atribuído a formação de uma estrutura com maior quantidade de água fisissorvida na superfície na forma de multicamadas, e não a apenas uma monocamada superficial e a água quimicamente ligada na estrutura da pseudo boemita.

No entanto, algumas diferenças podem ser evidenciadas entre as amostras. É possível verificar que a amostra composta apenas por alumina apresenta uma maior perda de massa na região 1 quando comparada aos demais géis. O que está relacionado a maior quantidade de água fisissorvida na superfície desta amostra.

Por outro lado, os xerogéis promovidos com céria e lantana demonstram uma perda de massa mais acentuada na região 2. Além disto, verifica-

se que o aumento do teor de lantânio ocasionou um prolongamento da região 3 (olhar detalhe na Figura 4.2). Assim, uma maior desidratação na região 2 está, provavelmente, relacionada à decomposição dos nitratos de cério e lantânio (Ce(NO₃)₃.6H₂O e La(NO₃)₃.6H₂O) [67], os quais estão presentes somente nas amostras promovidas.

Já no se refere ao prolongamento da região 3 de perda de massa, para as amostras à base de La₂O₃, este fato pode ser atribuído à possível introdução da lantana na rede da boemita, o que ocasionaria um retardamento da reação de desidroxilação deste material e, conseqüentemente, da formação da γ -alumina (γ -AlOOH \rightarrow γ -Al₂O₃ + H₂O) [68,69].

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X torna possível a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. Assim, por intermédio da posição dos picos de difração apresentados pela amostra e através da comparação com padrões de difração o material pode ser caracterizado.

Através da análise dos perfis de difração de raios X apresentados pelos xerogéis, expostos na Figura 4.3, pode-se afirmar que, por intermédio da técnica sol-gel utilizada neste trabalho, foi possível a obtenção de materiais com a estrutura característica de pseudo-boemita [64]. O que encontra-se de acordo com os resultados obtidos por meio da análise térmica destes precursores.

Nota-se ainda que, com a adição do CeO₂ ou La₂O₃, há um alargamento dos picos de difração indicando que a presença destes compostos ocasionaram mudanças na estrutura cristalina dos xerogéis. Este efeito se torna mais pronunciado nas amostras contendo os dois óxidos em sua composição.

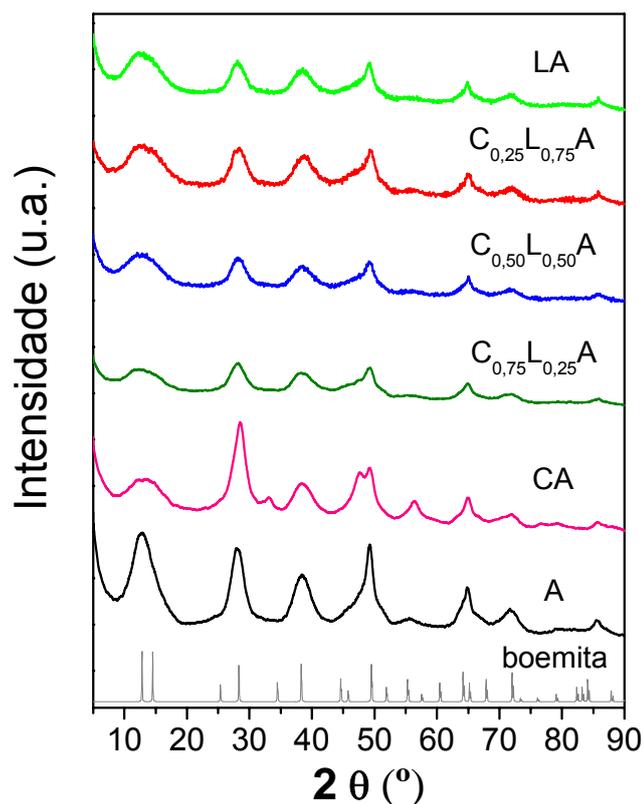


Figura 4.3: Difractogramas de raios X para os xerogéis com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃.

Este comportamento pode ser melhor visualizado através da análise dos valores de tamanho de cristalito de boemita, calculados pela difração do plano {020} [64], os quais se encontram dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tamanho de cristalito de boemita (AlOOH) estimados pela equação de Scherrer.

Amostra	D _{AlOOH} (nm)
A	2,2
CA	1,6
C _{0,75} L _{0,25} A	1,5
C _{0,50} L _{0,50} A	1,5
C _{0,25} L _{0,75} A	1,4
LA	1,6

Segundo Digne e colaboradores [70], a forma das partículas formadas é definida no estágio de síntese da boemita. De acordo com os autores, modificações nas condições experimentais tais como: temperatura, pH e forças

iônicas do meio, durante a etapa de preparação da boemita afetam diretamente as características estruturais do produto final obtido.

Assim, a estrutura menos cristalina evidenciada nos xerogéis, contendo os precursores de CeO₂ e La₂O₃, podem ser atribuídas à formação de estruturas diferenciadas devido a introdução de outros elementos durante o processo de síntese sol-gel. Desta maneira, a boemita passa a conter além de átomos como Al, O, H, outros elementos como Ce e La. Estes elementos adicionais podem causar alterações nas características do meio, tais como alterações nas interações iônicas e, conseqüentemente, formar materiais com estruturas diferenciadas.

No entanto, ainda é preciso ressaltar a grande absorção de raios X por parte dos átomos de La, o que também ocasiona a diminuição da intensidade nos picos de difração [16].

Além disto, na amostra de CA é possível evidenciar-se a presença de dois novos picos, que não se encontram presentes nos difratogramas dos outros xerogéis, um em torno de $2\theta = 33,3^\circ$ e um ombro em torno de $2\theta = 48^\circ$. Verifica-se também, que o pico em torno de $2\theta = 56,2^\circ$ apresenta maior intensidade nesta amostra. Estes picos estão relacionados à presença de céria na boemita [24].

4.1.3 Propriedades Texturais

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das propriedades texturais, obtidas por intermédio das análises de fisissorção de N₂, para os suportes à base de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ após tratamento em ar a 950 °C.

Tabela 4.3: Propriedades texturais dos suportes de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

Amostra	Área BET (m ² /g _{cat})	Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g _{cat})
A	182	61	0,28
CA	156	46	0,20
C _{0,75} L _{0,25} A	95	62	0,16
C _{0,50} L _{0,50} A	124	49	0,18
C _{0,25} L _{0,75} A	90	53	0,13
LA	104	52	0,12

De acordo com o exposto na Tabela 4.3 nota-se que para as amostras contendo os óxidos de cério e/ou lantânio em sua composição têm-se, de um modo geral, uma diminuição nos valores de área superficial específica, diâmetro e volume de poro.

Conforme disposto na literatura [9,23], a adição de lantânio diminui a redução de área superficial por sinterização, reduzindo o número de sítios onde a nucleação da α -alumina é possível. Já no que se refere ao óxido de cério, é esperado que este se concentre preferencialmente na superfície da alumina, o que neste caso poderia acarretar o bloqueio parcial dos poros e a diminuição da área superficial específica.

Por outro lado, a adição dos precursores de cério e lantânio na síntese sol-gel pode ter provocado a formação de materiais com propriedades estruturais e texturais diferentes [70]. Deste modo, estes diferentes valores de área superficial específica, diâmetro e volume de poros podem estar relacionados, também, a formação de materiais com estruturas distintas.

Os resultados de propriedades texturais encontram-se de acordo com a análise de termogravimetria apresentada previamente para os precursores dos suportes (Tabela 4.1). Nota-se que a maior perda de massa na região 1, sofrida pelo suporte que contém apenas alumina em sua composição, encontra-se de acordo com o maior valor de área superficial específica encontrada para o suporte obtido a partir deste material. Desta forma, conforme relatado na literatura [66], nesta amostra existe a presença de uma maior quantidade de água fisissorvida na forma de multicamadas na superfície.

Por meio da Figura 4.4, que apresenta as isotermas de adsorção e dessorção para os suportes, pode-se verificar que todas as amostras analisadas tiveram isotermas do tipo IV, a qual é associada à ocorrência de condensação capilar na presença de mesoporos, e histerese do tipo H2, característica de poros do tipo tinteiro [71]. Estes resultados estão de acordo com os valores de diâmetro de poro dispostos na Tabela 4.3.

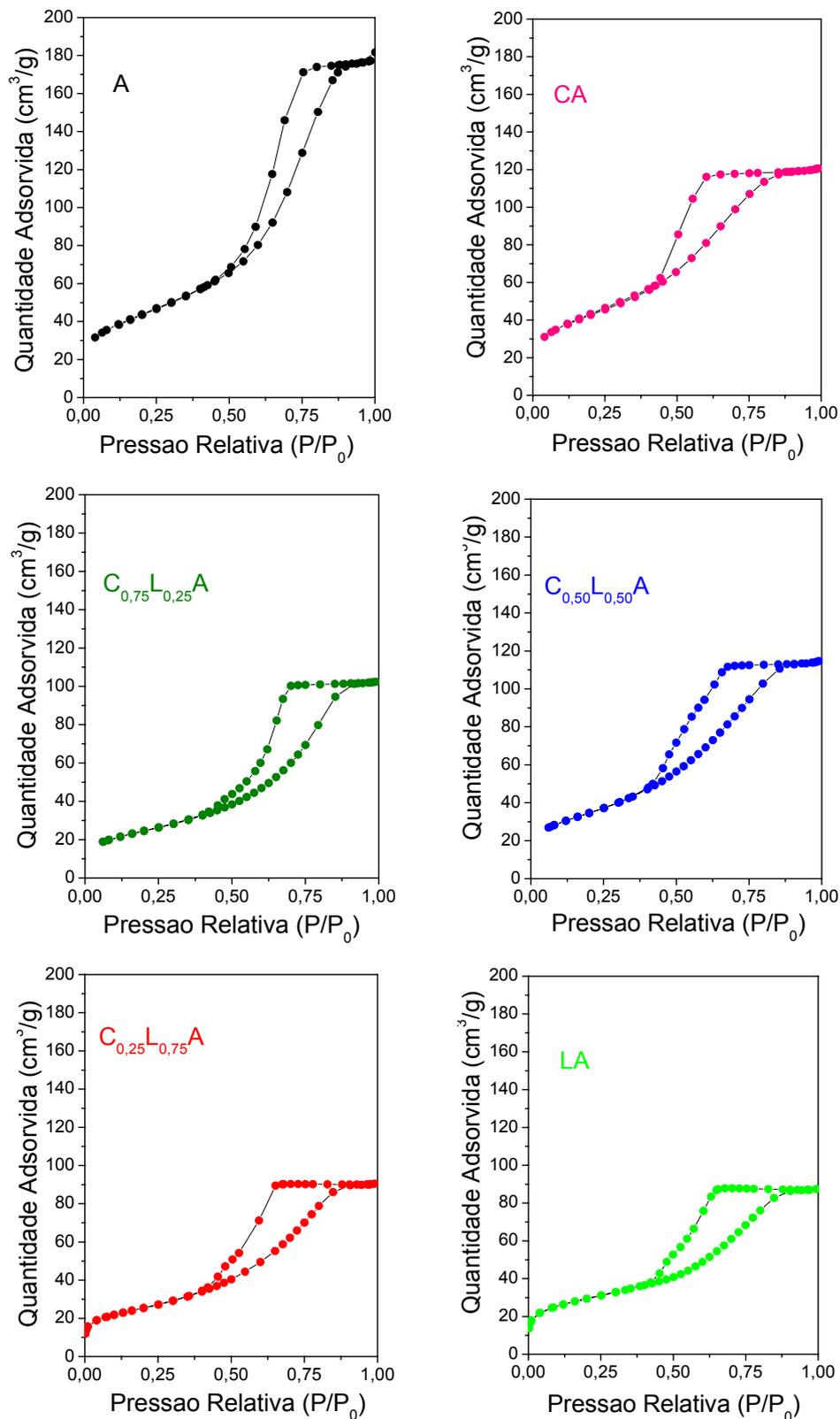


Figura 4.4: Isothermas de adsorção e dessorção dos suporte de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ e La₂O₃.

4.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-visível fornecem informações a respeito das interações ocorridas entre os elementos das amostras. Para que isto seja possível é necessário que haja a identificação dos fenômenos de transição eletrônica ocorridos quando as moléculas absorvem a radiação incidente.

A Figura 4.5 apresenta os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis para os suportes a base de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ após calcinação a 950 °C.

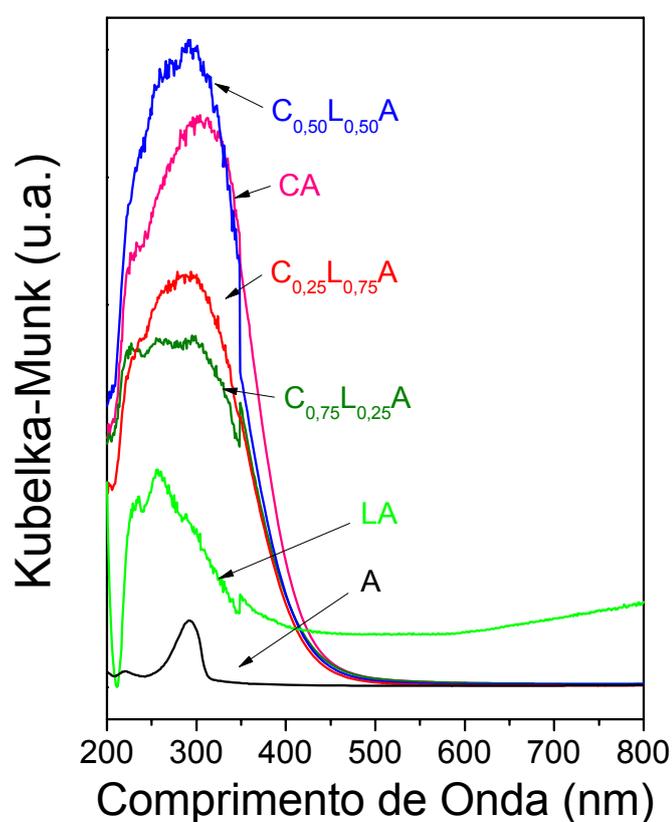


Figura 4.5: Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis dos suportes com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃.

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis dos suportes, apresentados na Figura 4.5, mostram que com a adição dos óxidos de CeO₂ e La₂O₃ ocorrem modificações expressivas na alumina. No entanto, no que diz respeito às amostras à base dos óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃, com diferentes teores entre cério e lantânio, apenas pequenos deslocamentos nas posições das bandas podem ser observados.

A amostra de alumina apresenta uma banda em torno de $\lambda = 290$ nm, segundo a literatura [49] a baixa intensidade apresentada por esta banda pode ser

relacionada à transferência de carga eletrônica entre os ligantes (O^{*}) e o alumínio. Além disto, as alterações evidenciadas no espectro da amostra LA podem estar relacionadas às modificações na esfera de coordenação do Al⁺³ devido a interações com cátions de La³⁺ [49].

Para a amostra de CA verifica-se uma banda em torno de 325 nm, o qual pode ser relacionada a transições d-d do cério. De acordo com Bensalem e colaboradores [72], a presença de bandas abaixo de $\lambda = 375$ nm está relacionada à presença de cristais de céria, menores do que 4 nm. O deslocamento para menores valores de comprimentos de onda, com o aumento do teor de lantânio, evidenciados para as amostras à base dos óxidos mistos pode ser relacionado a uma menor presença das espécies de Ce^{IV} em relação à espécies de Ce^{III}. Segundo Lietz e colaboradores [72] a banda em torno de 280 nm é referente à transferência de carga Ce⁺⁴ ← O²⁻, ocorrendo em sítios de baixa coordenação, enquanto que a banda em torno de 265 nm está relacionada a transferência de carga de Ce⁺³ ← O²⁻.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.6 apresenta, por intermédio dos difratogramas de raios X para os catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃, as fases cristalinas presentes nestas amostras. Os perfis de difração dos suportes (não apresentados) tiveram um comportamento muito similar aos encontrados para catalisadores.

Por meio da análise dos difratogramas da Figura 4.6 é possível observar picos referentes à fase γ - alumina para todas os catalisadores. Os picos relacionados à presença de θ -alumina também se encontram presentes, principalmente nas amostras com menores teores de lantânio. Segundo Deganello e colaboradores [21], isto seria um indicativo do retardamento na transição de fase da alumina ($\gamma \rightarrow \theta$), provocado pela incorporação do La₂O₃ na rede da Al₂O₃.

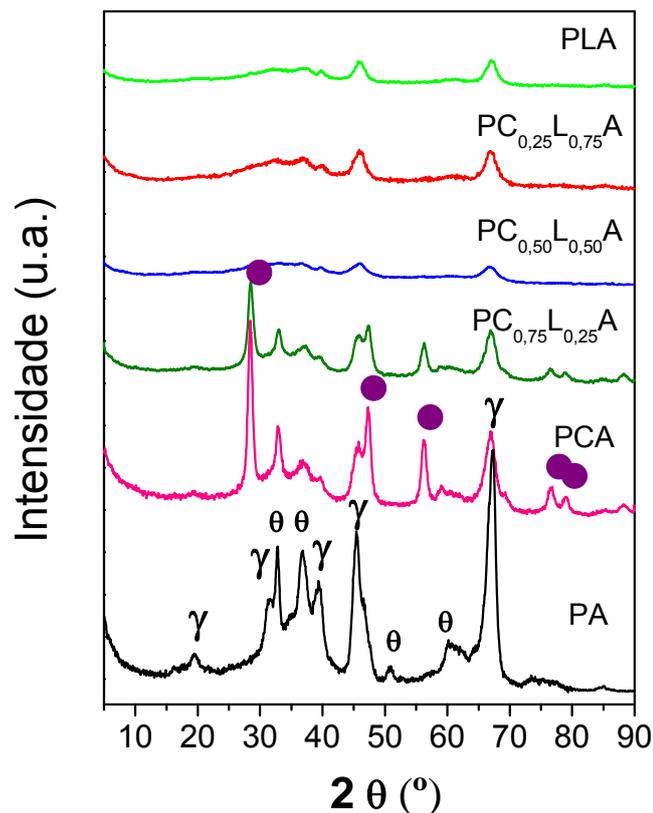


Figura 4.6: Difratogramas de raios X para os catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃. Os símbolos representam as fases de gama-alumina (γ), theta-alumina (θ) e fase fluorita da céria (●).

Estes dados encontram-se de acordo com os obtidos por meio da análise de termogravimetria (detalhe na Figura 4.2 e Tabela 4.1), os quais apresentaram um prolongamento na Região 3, onde se dão as primeiras transformações na estrutura da alumina ($\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Nas amostras contendo céria e lantana na sua composição, os resultados demonstram que a adição destes promotores ajudou na estabilização da Al₂O₃.

Diversos trabalhos encontrados na literatura [21,73,74] afirmam que a presença dos óxidos de terras raras, como é o caso dos óxidos de cério e lantânio, retardam a transição de fases da alumina, ajudando a manter as propriedades de alta área superficial e volume de poros, as quais tornam este material tão atrativo para a aplicação como suporte em catálise.

No entanto, com o aumento da carga de La₂O₃ percebe-se um decréscimo bastante expressivo da cristalinidade do sistema. O que segundo Barrera e colaboradores [49], sugere que a lantana encontra-se dispersa em pequenos cristais dentro da estrutura da alumina.

Além disto, de acordo com o afirmado anteriormente para a difração de raios X das boemitas, a adição destes óxidos é responsável por ocasionar alterações no meio de síntese, o que se reflete diretamente na estrutura do material formado [70]. Desta maneira, esta estrutura mais amorfa visualizada nos catalisadores com maiores teores de La₂O₃ pode estar relacionada à formação de um material estruturalmente diferente devido à introdução do íon La³⁺ na etapa de síntese. Ainda, como afirmado anteriormente, a grande absorção de radiação por parte dos átomos de lantânio é também um fator responsável pela diminuição da intensidade dos picos.

Não foram observados picos referentes à difração do óxido de lantânio, o que de acordo com Navarro e colaboradores [9] já era esperado. Uma vez que o lantânio está na forma de uma camada bidimensional na rede da alumina, não sendo detectado pela técnica de difração de raios X quando presente em concentrações muito baixas.

Nota-se ainda, que o pico de difração da fase fluorita do CeO₂ (em torno de $2\theta = 28,6^\circ$) aparece bastante intenso nas amostras de maior conteúdo de céria. Segundo Navarro e colaboradores [9] a presença de picos referentes à fase fluorita indica a saturação da alumina em acomodar toda a céria. Estes resultados poderiam indicar a maior tendência da alumina em incorporar preferencialmente a lantana em sua estrutura. No entanto, a presença de céria bulk também foi verificada nos catalisadores, por meio das análises de TPR.

O tamanho de cristalito de céria foi estimado a partir do pico em $2\theta = 28,6^\circ$, por meio da equação de Scherrer, pôde-se constatar que a presença de lantana ocasionou a diminuição do tamanho de cristal de CeO₂ (de 9,9 nm na amostra de PCA para 8,7 na amostra de PC_{0,75}C_{0,25}A). Por outro lado, esta diminuição observada no tamanho do cristal de CeO₂ pode ser conseqüência da formação de uma estrutura mais amorfa, portanto com picos mais alargados na presença de lantana. Nota-se ainda que há uma diminuição significativa dos picos relacionados a fase fluorita da céria para as amostras com maior teor de lantânio. Estes resultados podem indicar uma maior estabilização da Ce^{III} na estrutura da alumina, o que estaria de acordo com o verificado por meio da técnica de DRS para os suportes (Figura 4.5).

Não foram identificados picos relacionados à difração da Pt ($2\theta = 39,9^\circ$), isto é um indicativo que a mesma encontra-se dispersa na forma de pequenos cristais na superfície dos catalisadores, não sendo possível a detecção dos mesmos por DRX [6].

4.2.2 Propriedades Texturais

A Tabela 4.4 apresenta os resultados das propriedades texturais, obtidas por intermédio das análises de fisissorção de N₂, para os catalisadores Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ após calcinação em ar a 500 °C.

Tabela 4.4: Propriedades texturais dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

Amostra	Área BET (m ² /g _{cat})	Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g _{cat})
PA	179	57	0,3
PCA	135	43	0,17
PC _{0,75} L _{0,25} A	92	61	0,16
PC _{0,50} L _{0,50} A	118	50	0,17
PC _{0,25} L _{0,75} A	102	50	0,14
PLA	100	59	0,16

Por intermédio dos resultados obtidos pela adsorção de N₂, Tabela 4.4, nota-se que a adição de Pt não ocasionou um decréscimo significativo na área superficial específica, diâmetro e volume de poros das amostras, quando comparadas aos respectivos suportes apresentados na Tabela 4.2.

A Figura 4.7 apresenta as isotermas de fisissorção dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃. Através desta figura é possível verificar que todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, a qual caracteriza a existência de mesoporos, e histerese do tipo H2 que caracteriza a presença de poros do tipo tinteiro, onde o corpo largo controla a condensação durante a etapa de adsorção e a parte mais afinada do poro controla a etapa de dessorção [71]. Estes resultados estão em concordância com os valores de diâmetro de poro apresentados na Tabela 4.4 e são muito similares aos resultados encontrados para os suportes destes catalisadores.

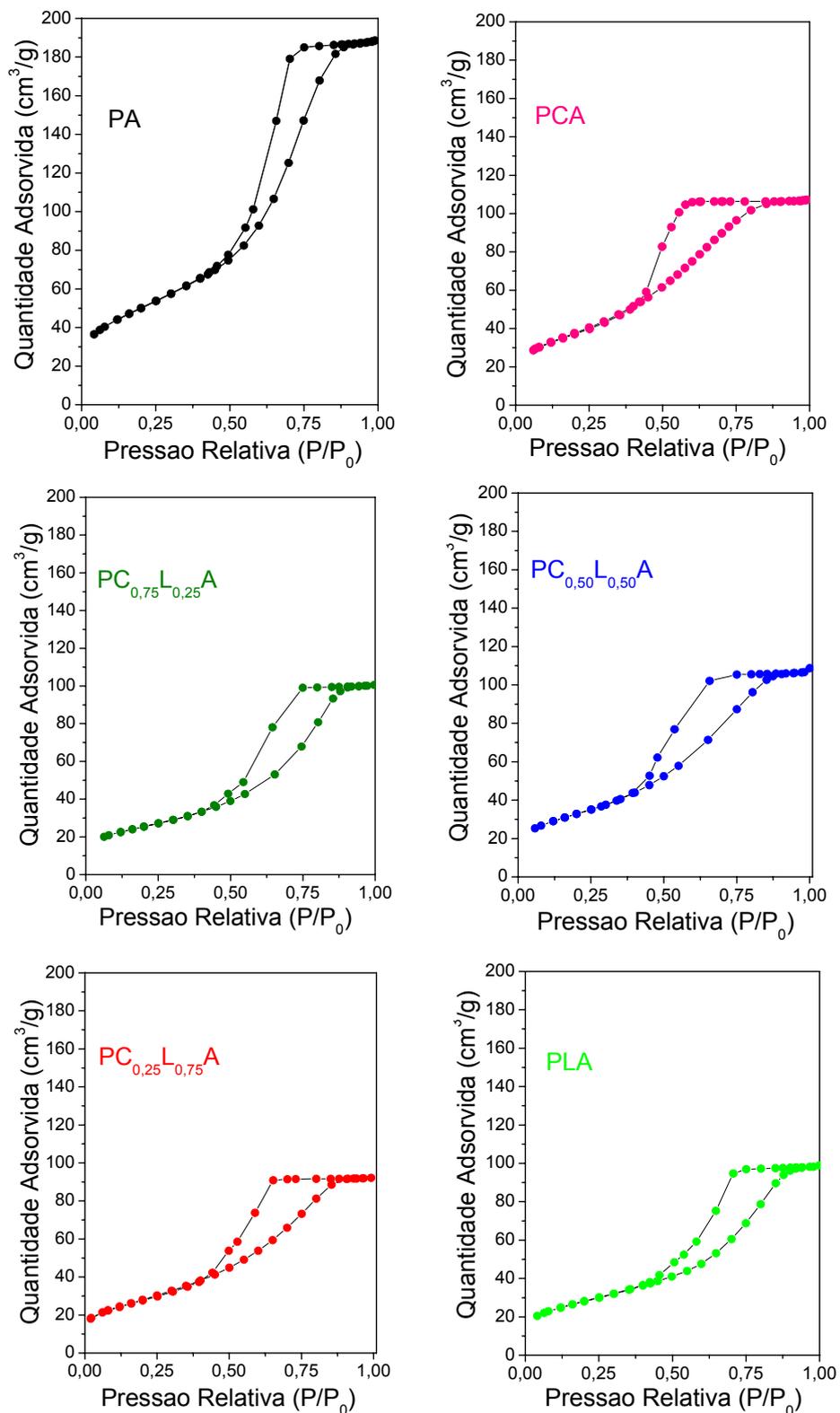


Figura 4.7: Isothermas de adsorção e dessorção dos catalisadores com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃.

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

A Figura 4.8 apresenta os espectros DRIFTS de CO adsorvido na superfície dos catalisadores na região entre 1800 e 1100 cm⁻¹. Segundo relatos encontrados na literatura [75,76], as bandas presentes nesta região do espectro são provenientes da formação de espécies do tipo carbonatos (CO₃²⁻), bicarbonatos (HCO₃⁻), carboxilatos (COO⁻) e formiatos (HCOO⁻), resultado da reação da molécula de CO com a superfície dos óxidos presentes nos catalisadores.

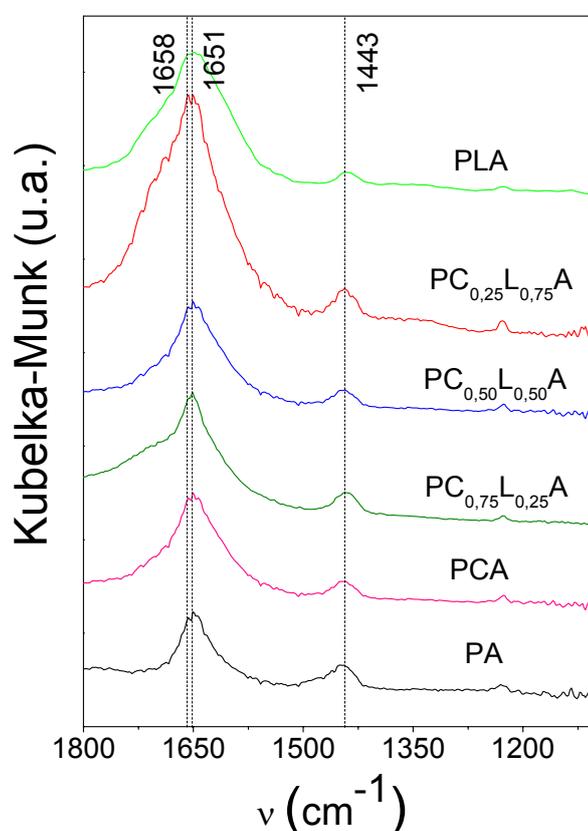


Figura 4.8: Espectros DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃ na região entre 1800 e 1100 cm⁻¹.

Nota-se por intermédio da Figura 4.8 que todas as amostras apresentaram bandas em torno de 1658, 1651, e 1443 cm⁻¹. De acordo com a literatura [77] as bandas em torno de 1658 e 1651 cm⁻¹ estão relacionadas a espécies de bicarbonatos, enquanto que a presença de carbonatos monodentados seriam os responsáveis pela banda em torno de 1443 cm⁻¹.

Através da comparação dos espectros das diferentes amostras é possível perceber que com a adição dos óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃ tem-se um aumento na intensidade e na largura das bandas relacionadas a formação das espécies de bicarbonatos (1658 e 1651 cm⁻¹). Assim, pode-se afirmar que a adição dos óxidos promotores ocasionou mudanças na superfície dos catalisadores. No entanto, é necessária uma análise mais detalhada para que se possa afirmar como estas mudanças superficiais afetam as amostras.

Jacobs e colaboradores [76] fizeram análise de DRIFTS de CO adsorvido em catalisadores de Pt/CeO₂. Os autores constataram que quanto mais reduzido encontrava-se o catalisador, menor o número de espécies de carbonatos (região entre 1200 e 1650 cm⁻¹) eram encontradas na superfície. Por outro lado, maior o número de espécies relacionadas à formação de formiatos (bandas em 3675 cm⁻¹, com um ombro em 3650 cm⁻¹) encontravam-se presentes.

No presente trabalho, a região entre 3700 e 2800 cm⁻¹, região que apresenta as bandas características das espécies de formiatos, foi analisada. No entanto, não foi verificada a presença destas espécies nas amostras.

A Figura 4.9 apresenta os espectros DRIFTS de CO adsorvido na superfície dos catalisadores na região entre 2150 e 1900 cm⁻¹. Nesta região é possível analisar-se as interações da molécula de CO com os átomos de Pt expostos na superfície do catalisador [60].

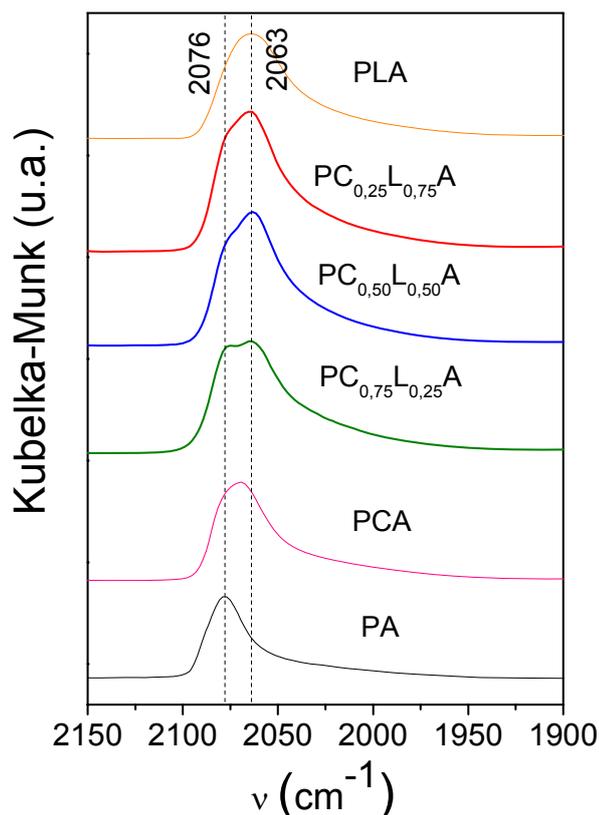


Figura 4.9: Espectros DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃ na região entre 2150 e 1900 cm^{-1} .

A partir da análise dos espectros de infravermelho de CO adsorvido, apresentados na Figura 4.9, é possível observar-se que enquanto as amostras de PA, PCA e PLA apresentaram somente uma banda de adsorção de CO. Os catalisadores promovidos com os óxidos de cério e de lantânio apresentaram duas bandas expressivas, uma em torno de 2063 cm^{-1} , com a presença de um ombro próximo a 2076 cm^{-1} .

Segundo Riguetto e colaboradores [60], a presença destas bandas em alta frequência está relacionada à existência de partículas pequenas de Pt, expostas sobre a superfície do catalisador, e são atribuídas ao CO adsorvido na forma linear (Pt-CO) sobre os sítios de Pt. No que diz respeito à divisão da banda (2063 cm^{-1} e 2076 cm^{-1}), esta se refere à adsorção de CO em diferentes tipos de sítios de Pt, com diferentes densidades eletrônicas. Desta maneira, a banda em 2063 cm^{-1} está relacionada à presença de sítios com um maior número de defeitos na superfície do catalisador, enquanto que a banda em 2076 cm^{-1} sugere a adsorção de CO em sítios de maior número de coordenação, típicos de superfícies planas ou terraços [60,78].

Nota-se que enquanto para a amostra de PA tem-se a presença de uma única banda em $\nu = 2076 \text{ cm}^{-1}$, atribuída à presença de sítios do tipo terraço. As amostras que contêm céria ou lantana em sua composição passam a apresentar um deslocamento para menor número de onda. Assim, a amostra de céria apresenta uma única banda em $\nu = 2069 \text{ cm}^{-1}$. As amostras a base dos óxidos misto de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ apresentam uma banda em 2063 cm^{-1} e um ombro em 2076 cm^{-1} . E por fim, a amostra promovida com lantana apresenta uma única banda na posição $\nu = 2063 \text{ cm}^{-1}$, atribuída à presença de sítios do tipo defeitos [60].

De acordo com o exposto na literatura [60,79,80], partículas pequenas de Pt apresentam alta densidade eletrônica, conseqüentemente, a retrodoação da Pt para o CO é favorecida, enfraquecendo a ligação entre $\text{C} \equiv \text{O}$, desta forma ocorre o deslocamento da banda de adsorção para região de menor energia. Assim, analisando-se os resultados apresentados na Figura 4.9 é possível verificar que a adição de maiores teores de La₂O₃, provavelmente, ocasionou o aumento da densidade eletrônica das espécies de Pt.

A Figura 4.10 apresenta os espectros de CO adsorvido nos catalisadores na região entre 1900 e 1780 cm^{-1} . Nestes espectros é possível constatar a presença da banda em torno de 1842 cm^{-1} , encontrada nos catalisadores promovidos com La₂O₃ e em maior intensidade nas amostras a base dos óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃. Segundo Xu e Yates [78], esta banda é resultado da adsorção de CO na forma de ponte (Pt-CO-Pt) nos sítios de Pt, sendo esta espécie mais favorecida em superfícies planas. De acordo com Riguetto e colaboradores [60], a presença desta banda pode ser atribuída a existência de espécies de Pt com maior densidade eletrônica.

Desta forma, a existência da banda em torno de $\nu = 1842 \text{ cm}^{-1}$, nas amostras que contêm céria ou lantana em sua composição, confirmaria o aumento o da densidade eletrônica das espécies de Pt para os catalisadores promovidos.

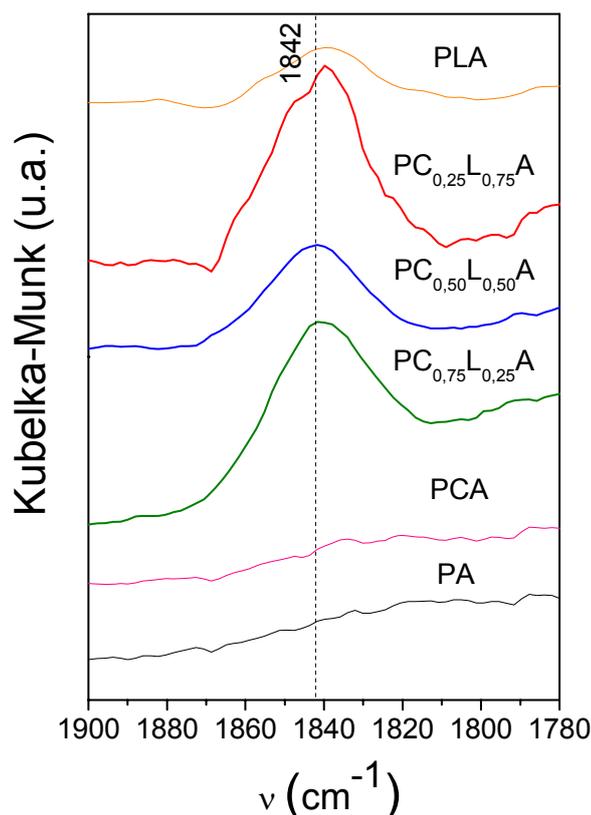


Figura 4.10: Espectros DRIFTS de CO adsorvido nos catalisadores com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃ na região entre 1900-1780 cm⁻¹.

Além disto, através da Figura 4.10, observa-se que para as amostras de PA e PCA nenhuma banda na região em torno $\nu = 1842$ cm⁻¹ é verificada. Este resultado está de acordo com a menor densidade eletrônica demonstrada por estas amostras, conforme apresentado Figura 4.9. No entanto, no presente trabalho as diferenças entre as amostras são bastante sutis.

Por outro lado, não se pode descartar o efeito eletrônico ocasionado pelos diferentes suportes na superfície dos catalisadores. As amostras a base de céria quando submetida à redução podem migrar para a superfície do catalisador encobrendo alguns sítios de Pt. O efeito eletrônico produzido pela interação metal-suporte, entre Pt e CeO₂ durante a redução, leva a formação de espécies do tipo CeO_x, as quais migram para a superfície da Pt ocasionando a perda das propriedades de quimissorção do metal. Desta maneira, estas mudanças nas posições das bandas estariam relacionadas, não somente, ao efeito geométrico, mas também teriam influência do efeito eletrônico ocasionado pelo os diferentes suportes nas partículas de Pt. No entanto, estes efeitos são mais pronunciados em temperaturas de redução superiores a 500 °C [60,81-83].

A Figura 4.11 e o Quadro 4.1 apresentam uma ilustração e as posições das diferentes interações das moléculas de CO com as partículas de Pt superficiais, respectivamente.

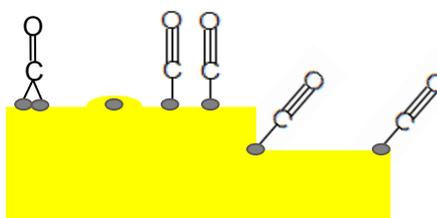


Figura 4.11: Diferentes tipos de interações da molécula de CO com as partículas de Pt na superfície dos catalisadores.

Quadro 4.1: Posição das diferentes interações da molécula de CO com os átomos de Pt superficiais.

ν (cm ⁻¹)	Tipo de ligação	
2076		CO adsorvido na forma linear em superfícies planas ou sítios do tipo terraço
2063		CO adsorvido na forma linear em cantos ou defeitos
1842		CO adsorvido na forma de ponte

Conforme ilustrado por meio da Figura 4.11 e do Quadro 4.1, e de acordo com o discutido anteriormente, neste trabalho, os catalisadores apresentaram três tipos de interações entre as moléculas de CO e as partículas de Pt superficiais. Estas interações foram ocasionadas, possivelmente, pela presença de espécies de Pt com diferentes densidades eletrônicas. Deste modo, pode-se verificar que os diferentes suportes ocasionaram modificações morfológicas nas partículas de Pt.

4.2.4 Dispersão Metálica determinada pela Reação de Desidrogenação do Cicloexano

Normalmente técnicas como quimissorção de H₂ ou CO são utilizadas na estimativa da dispersão metálica de catalisadores. No entanto, em catalisadores a base de óxido de cério existe a possibilidade de estes gases serem adsorvidos no suporte por intermédio do fenómeno denominado *spillover*, tornando a medida de dispersão super estimada [84,62]. Assim, as reações modelo surgem como alternativas para a avaliação de catalisadores que apresentam interação metal suporte.

A reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível a estrutura. Desta maneira, a taxa de reação é independente do tamanho das partículas ou dos planos cristalográficos expostos, sendo função apenas do número de sítios ativos expostos na superfície do catalisador. Assim, por intermédio desta reação é possível que se faça uma medida indireta da dispersão metálica das amostras [8,84-86].

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de dispersão metálica aparente e taxa de reação, obtidos por meio da reação de desidrogenação do cicloexano a 270 °C, para os catalisadores.

Tabela 4.5: Valores de dispersão metálica aparente e taxa de reação, obtidos por meio da desidrogenação do cicloexano para os catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

Amostra	$r_{\text{desid.}} \cdot 10^{-5}$ (mol/s.g _{cat})	Dispersão Aparente (%)
PA	6,50	59
PCA	3,63	33
PC _{0,75} L _{0,25} A	2,84	25
PC _{0,50} L _{0,50} A	3,40	30
PC _{0,25} L _{0,75} A	4,00	36
PLA	3,91	35

Por intermédio dos valores dispostos na Tabela 4.5 pode-se observar que o catalisador de PA apresentou o maior valor de dispersão metálica entre todas as amostras (59%). Nota-se que as amostras de PCA, PLA e PC_{0,25}L_{0,75}A apresentaram valores bastante similares em torno de 35% de dispersão. Estes

resultados estão de acordo com os valores similares de área superficial específica obtidos para estas amostras (Tabela 4.4). No entanto, para os catalisadores que possuem os óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ em sua composição pode-se constatar que o aumento do teor de céria ocasionou a queda da dispersão metálica das amostras ($\approx 25\%$ para PC_{0,75}L_{0,25}A).

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Araújo e colaboradores [16] que observaram quedas nos valores de dispersão de Pt com a adição de La₂O₃ aos suportes de Al₂O₃. Segundo os autores, este decréscimo é atribuído ao recobrimento das partículas metálicas pelo óxido de lantânio. Assim, no presente trabalho, a queda na dispersão metálica visualizada para as amostras promovidas por CeO₂ e La₂O₃ poderia estar relacionada ao recobrimento da Pt pelos respectivos suportes.

4.2.5 Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM)

As imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ reduzidos a 500 °C estão expostas nas Figuras 4.12 a 4.14.

Através da imagem, apresentada na Figura 4.12, é possível constatar-se a presença de diversos pontos mais escuros, os quais levariam a crer que correspondem as partículas metálicas de Pt. No entanto, através da realização da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Figura 4.12B) pode-se verificar que nesta região não foi identificada a presença de platina. Assim, a microscopia deste tipo de amostra apresenta-se como um desafio, no sentido de que o contraste entre a fase ativa e o suporte destes catalisadores é bastante prejudicado.

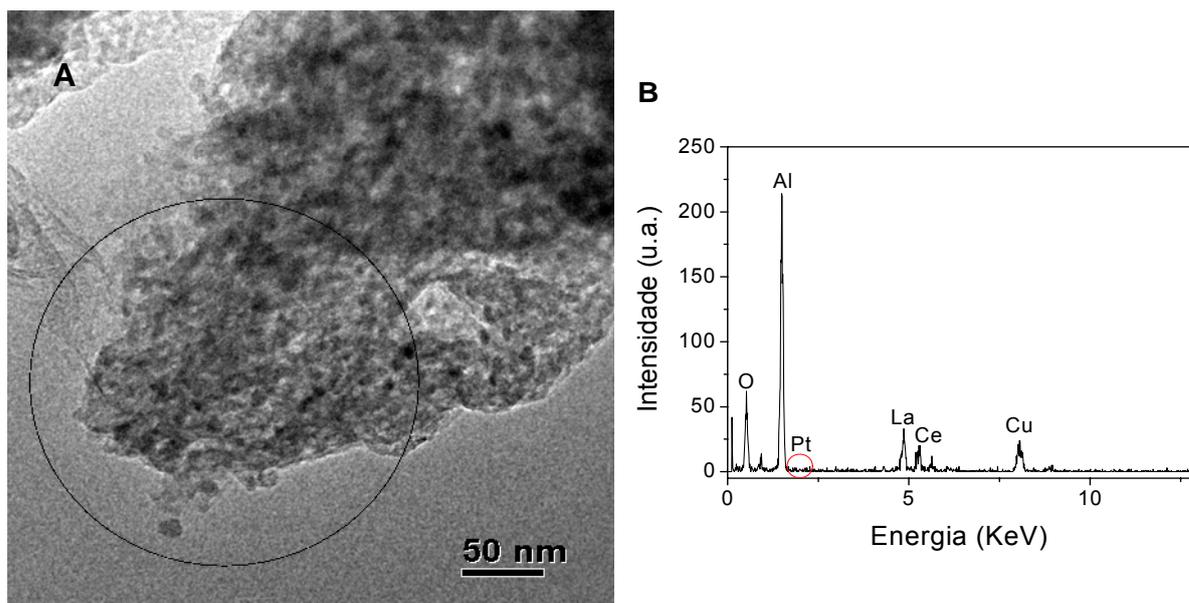


Figura 4.12: Imagem de microscopia de transmissão eletrônica da amostra de PC_{0,75}L_{0,25}A (A) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a região circulada na imagem (B).

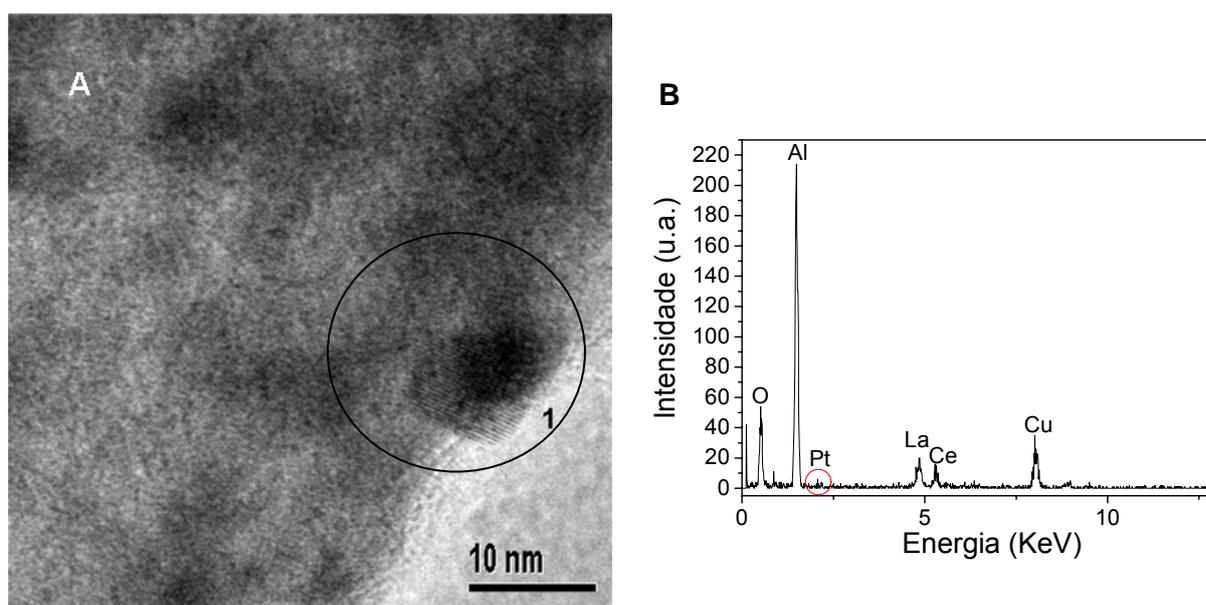


Figura 4.13: Microscopia de transmissão eletrônica da amostra de PC_{0,75}L_{0,25}A (A) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a região circulada na imagem (B).

No entanto, na Figura 4.13 a identificação da Pt tornou-se possível por meio da técnica de EDS (4.13B). Porém, o pico relacionado à presença desta fase metálica apresentou uma intensidade bastante baixa. Isto pode ser devido ao fato desta análise ter sido efetuada com a sonda aberta de 25 nm, ou seja, tomando uma região grande da amostra. Os picos de Cu estão relacionados à presença da grade utilizada como suporte das amostras para a realização das medidas.

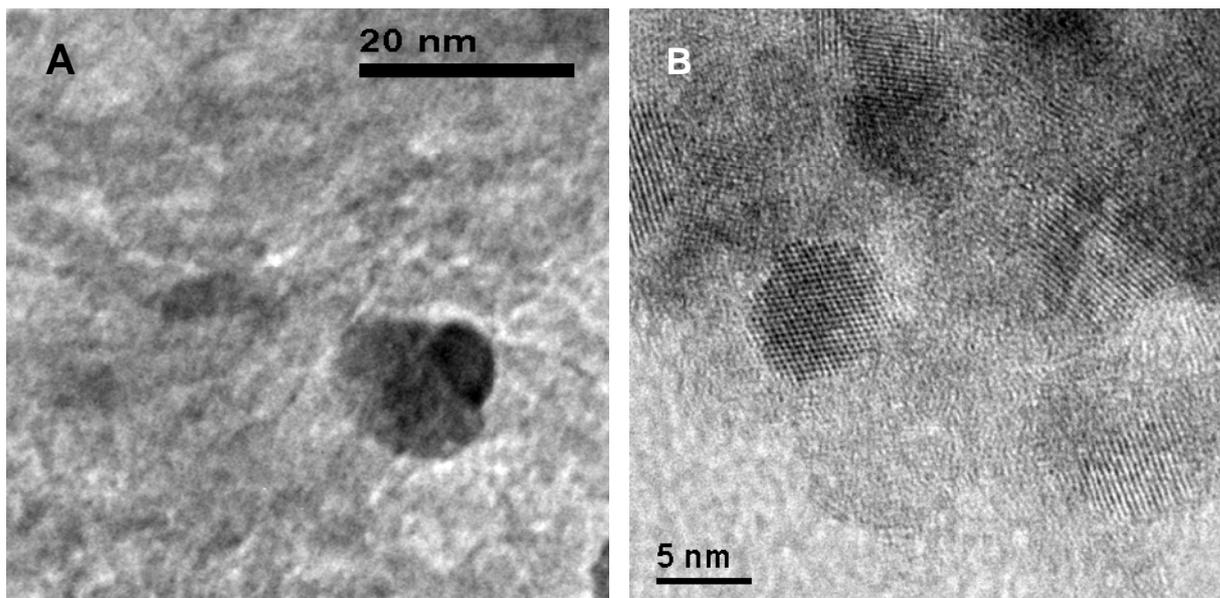


Figura 4.14: Imagem de microscopia de transmissão eletrônica (A) e microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) da amostra de PC_{0,50}L_{0,50}A.

A Figura 4.14 apresenta imagens das partículas metálicas na amostra de PC_{0,50}L_{0,50}A. Por meio da observação da Figura 4.14A pode-se verificar que a Pt encontra-se parcialmente envolvida pelo suporte. Estes resultados apresentam-se em concordância com as medidas de dispersão metálica, apresentadas anteriormente, onde se verificou que as amostras a base dos óxidos mistos demonstraram os menores valores de dispersão. Assim, conforme encontrado na literatura [16,87], isto poderia estar relacionado ao recobrimento da fase ativa pelo suporte.

As partículas de Pt apresentaram de um modo geral uma distribuição de tamanho entre 5 e 15 nm. Porém, devido a dificuldade de identificação da fase metálica na matriz de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃, esta distribuição de tamanho de partícula foi prejudicada, uma vez que, para se obter valores representativos e, portanto, mais confiáveis é necessário que se conte acima de 150 partículas por amostra.

4.2.6 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 4.15 apresenta os perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores entre CeO₂ e La₂O₃.

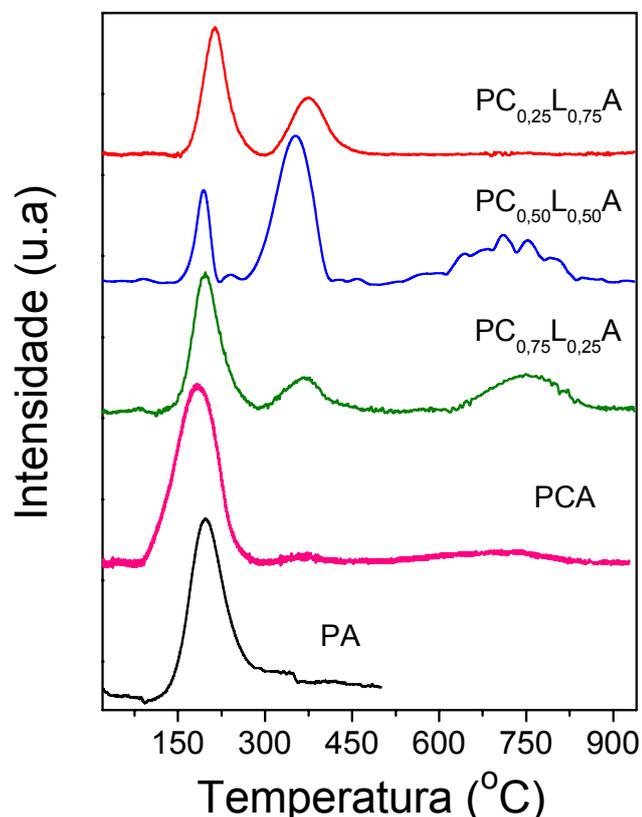


Figura 4.15: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

Conforme exposto na Figura 4.15, os perfis de redução para as amostras foram bastante similares. Todos os catalisadores suportados nos óxidos mistos apresentaram três principais picos de consumos de H₂: (i) um grande pico em torno de 175 °C, (ii) um segundo pico em torno de 365 °C e, (iii) um pequeno pico a temperatura elevada, em torno de 675 °C. A amostra de PA apresentou somente o primeiro pico de redução.

Segundo Yao e Yao [88], o primeiro pico se refere a redução de espécies de Pt superficiais do tipo (Pt^{IV}(OH)_xCl_y)_s e (PtO_xCl_y)_s, provenientes da impregnação do suporte com H₂PtCl₆ [48]. O segundo pico estaria relacionado a redução do óxido de cério superficial promovido pelo metal nobre. E o consumo de hidrogênio a mais alta temperatura seria atribuído à redução do óxido de cério bulk.

O pequeno pico de redução relacionado a espécies bulk, encontrada para a amostra de PCA, está de acordo com o elevado valor de área superficial específica encontrado para este catalisador (135 m²/g) e também a presença de pequenos cristais de céria verificados por meio da técnica de DRS, conforme reportado anteriormente.

Por meio da análise da Figura 4.15 é possível notar que o aumento da quantidade de La₂O₃ ocasionou o aumento dos picos relacionados à redução do óxido de cério superficial, este fato é bastante evidente na amostra de PC_{0,50}L_{0,50}A. Isto pode estar relacionado ao fato do óxido de lantânio interagir preferencialmente com a alumina, fazendo com que o óxido de cério fique na superfície do catalisador [21]. Desta maneira, haveria uma maior quantidade de céria na superfície do catalisador representada pelo pico em torno de 365 °C. Na amostra de PC_{0,25}L_{0,75}A a menor intensidade no perfil de redução deste pico (em torno de 365 °C) estaria relacionada ao menor teor de céria presente no sistema.

No que se refere a lantana, existe uma grande discussão em torno da redução deste óxido. Sum e colaboradores [89] afirmam que o La₂O₃, quando promovido por um metal nobre, sofreria redução por intermédio do fenômeno denominado de *spillover* de H₂. Desta maneira, a molécula de H₂ seria quebrada nos sítios de Pt e levaria a redução do La₂O₃. De acordo com Alvarez-Galvan e colaboradores[23], este mesmo fenômeno ocorreria na redução do óxido de cério, que muda sua valência de Ce^{IV} para Ce^{III}. No presente trabalho, não foram evidenciados picos relacionados ao consumo de H₂ por parte das espécies de La₂O₃.

4.3 Ciclos de Oxidação e Redução dos Catalisadores de Pt-CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃

Os ciclos de oxi-redução foram utilizados com o intuito de reproduzir as condições as quais os catalisadores são submetidos durante a reação de oxidação parcial do metano. Nesta reação, a entrada do leito catalítico apresenta uma atmosfera oxidante, tornando-se redutora ao longo do mesmo. Assim, se um leito muito pequeno for utilizado, as condições de operação serão mais oxidantes e a medida que o comprimento do leito (ou massa de catalisador) aumenta as condições redutoras tendem a prevalecer.

4.3.1 Redução a Temperatura Programada (TPR)

O comportamento de oxi-redução dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ foram testados e monitorados por meio de experimentos de temperatura programada (TPR) das amostras frescas, após calcinação em ar a 500 °C (OR500) e 800 °C (OR800), respectivamente. Os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.16.

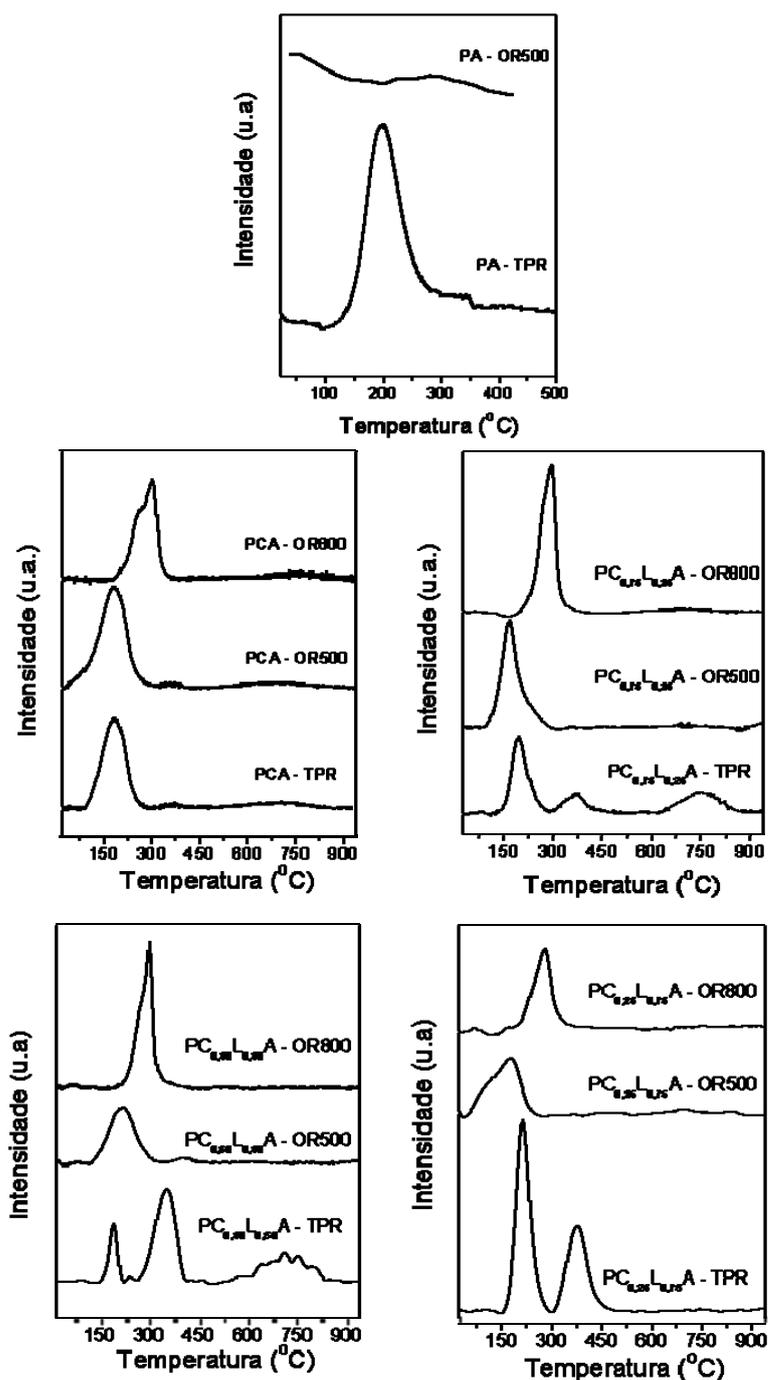


Figura 4.16: Ciclos de oxidação e redução (TPR - OR500 - OR800) para os catalisadores Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

De acordo com o exposto na Figura 4.16 e conforme discutido anteriormente (seção 4.2.6) nota-se que todas as amostras contendo céria em sua composição apresentaram perfis de redução bastante semelhantes. O primeiro TPR apresentou um grande pico em torno de 175 °C, referente à redução de espécies de platina do tipo [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s e [PtO_xCl_y]_s. Percebe-se também, a presença de um pico em torno de 365 °C, relacionado a redução do óxido de cério superficial promovido pela Pt. Além disto, em elevadas temperaturas, em torno de 675 °C observa-se a presença de um pico relacionado à redução do óxido de cério bulk [48,88]. A amostra de PA, conforme o esperado, apresentou somente um único pico de redução referente às espécies de Pt.

No entanto, no que diz respeito ao perfil de redução a temperatura programada após o primeiro ciclo de oxi-redução (OR500) nota-se que houve uma mudança no comportamento de redução dos catalisadores. A amostra de PA não apresentou nenhum perfil de redução. Por outro lado, para as amostras suportadas nos óxidos mistos, pode ser verificado um aumento na intensidade do primeiro pico e a diminuição da intensidade dos picos relacionados à redução da céria superficial e bulk.

Este comportamento pode ser relacionado à re-dispersão dos suportes a base de cério, o que poderia ocasionar o recobrimento das partículas metálicas de Pt. Assim, este único pico visualizado em torno de 170 °C poderia ser atribuído a redução do óxido de cério juntamente com as partículas de Pt recobertas.

Segundo Kozlov e colaboradores [24] o óxido de cério quando submetido a condições de redução seria expulso da rede do óxido misto. De acordo com os autores, isto está relacionado ao maior raio iônico do Ce^{III} quando comparado a espécies de Ce^{IV}. Assim haveria pequenos clusters de céria na superfície do catalisador. Desta forma, estas espécies de óxido de cério superficiais poderiam se re-dispersar e, como consequência, ocasionar o recobrimento das partículas metálicas de Pt.

Além disto, por meio da análise do perfil de TPR denominado de OR500 (Figura 4.16), é possível verificar que a redução do catalisador começa a ocorrer em temperaturas mais baixas (≈ 120 °C) quando comparada ao perfil da amostra fresca (≈ 150 °C). De acordo com o trabalho de Kozlov e colaboradores [24], isto seria explicado pelo aumento na densidade de defeitos ocasionada pela ruptura na estrutura bulk do óxido misto durante o processo de redução.

O perfil de redução a temperatura programada OR800 apresenta um único pico de redução em torno de 360 °C com a presença de um ombro em aproximadamente 320 °C. Este comportamento, provavelmente está relacionado à redução de espécies aglomeradas de Pt, devido a oxidação em alta temperatura [12] e posterior redução a 1000 °C, e ao óxido de cério superficial.

No entanto, na tentativa de um maior esclarecimento do que está ocorrendo no sistema durante os ciclos de oxi-redução, a técnica de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) foi utilizada.

4.3.2 Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção (XANES)

Os resultados dos experimentos de redução a temperatura programada, da amostra fresca, OR500 e OR800, monitorados pela técnica de XANES dos catalisadores de PCA encontram-se dispostos na Figura 4.17. Os experimentos foram realizados nas bordas de absorção L_{III} da Pt e L_{III} do Ce, conforme exposto nas figuras.

Através da Figura 4.17(A) é possível observar que a amostra de PCA começa a redução das partículas de Pt em torno de 150 °C. Este resultado está de acordo com o perfil de redução a temperatura programada apresentado na Figura 4.16 (TPR da amostra fresca), que apresenta o máximo do pico de redução, atribuído a estas espécies, em torno de 175 °C. Nota-se ainda que na temperatura de 500 °C as partículas de Pt encontram-se totalmente reduzidas.

Por meio da Figura 4.17(C) é possível verificar que, após o primeiro ciclo de oxidação-redução (OR500), a amostra apresenta uma maior dificuldade de redução das partículas de Pt, verificado pelo prolongamento do perfil de redução e pelos espectros comparativos apresentados na Figura 4.19. Este mesmo comportamento é observado na Figura 4.16 curva (OR500). Isto poderia ser atribuído tanto ao processo de aglomeração das partículas de Pt, quanto ao recobrimento destas partículas metálicas pela céria, quando submetidas ao ciclo OR500, de acordo com o proposto anteriormente.

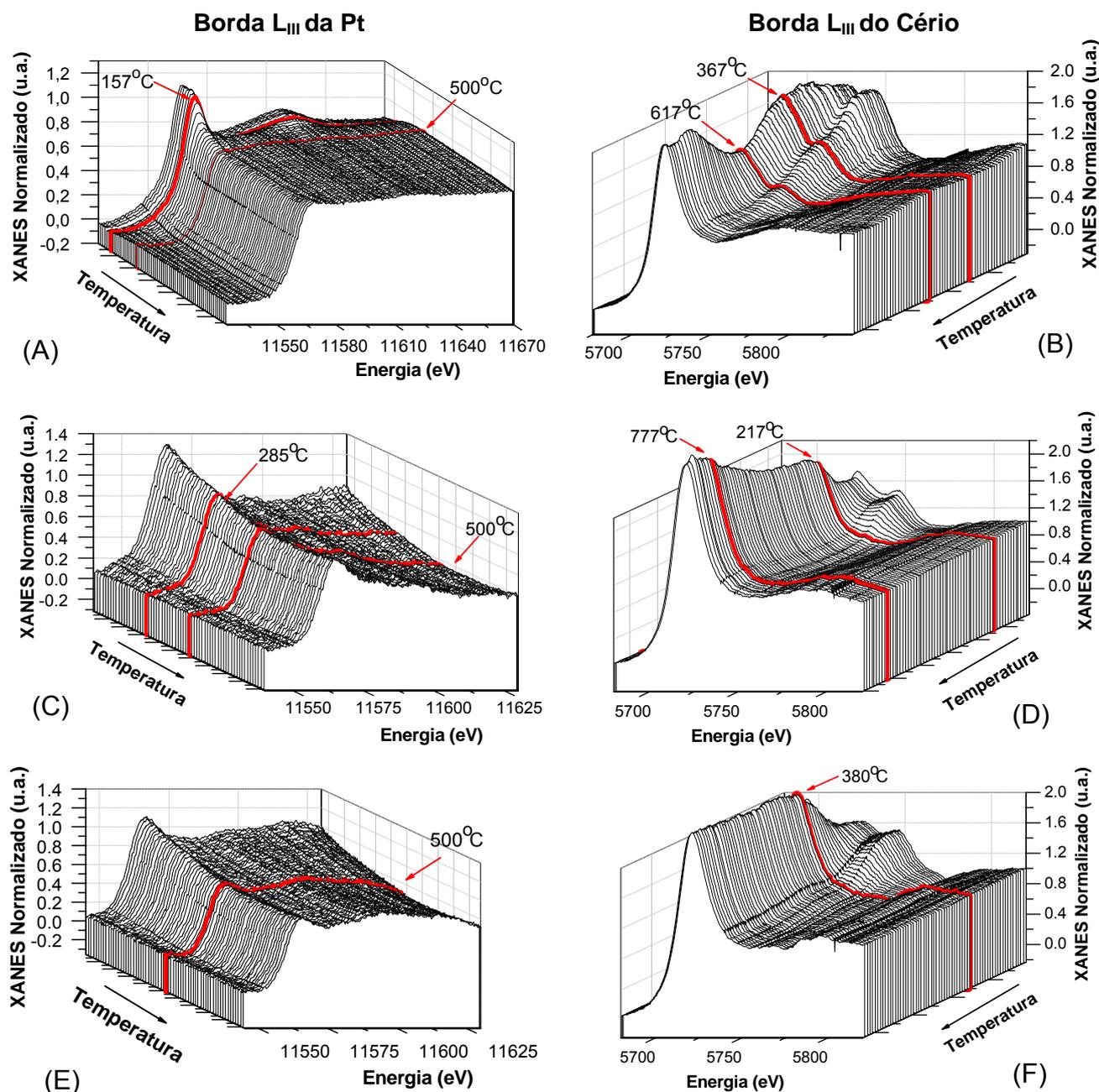


Figura 4.17: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção L_{III} da Pt e do Ce para o catalisador PCA durante ciclos de oxidação e redução. (A) e (B) TPR da amostra fresca, (C) e (D) OR500 e (E) e (F) OR800.

No entanto, conforme é possível evidenciar na curva (B) da Figura 4.18, que apresenta o difratograma de raios X para a amostra após o primeiro ciclo de oxidação-redução, observa-se que não há a presença de picos relacionados à difração da Pt. Isto significa que as partículas metálicas da fase ativa permanecem pequenas e, portanto, não detectáveis pelo DRX [16]. Desta forma, o prolongamento do perfil de redução evidenciado para esta amostra, provavelmente é devida ao

recobrimento das espécies de Pt pelo óxido de cério, o que dificulta a redução das mesmas.

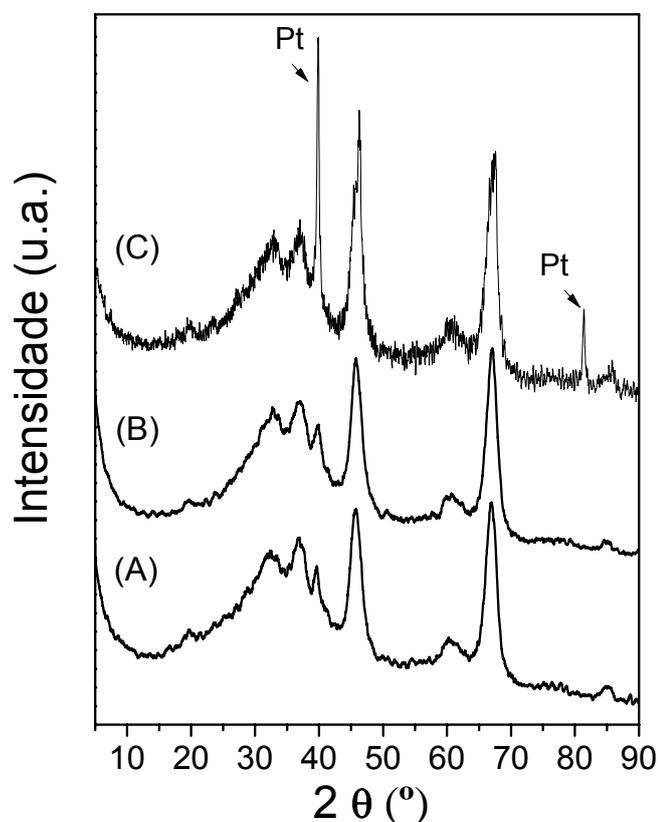


Figura 4.18: Difratoograma de raios X para amostra PC_{0,75}L_{0,25}A após (A) TPR, (B) OR500 e (C) OR800.

A Figura 4.17 (E) apresenta o perfil de redução do catalisador de PCA após o segundo ciclo de oxidação e redução (OR800). Nota-se que as partículas de Pt demonstram um comportamento de redução ainda menor quando comparado ao perfil mostrado na Figura 4.17 (C), esta menor redução pode ser visualizada mais facilmente pela Figura 4.19. No entanto, analisando-se o difratograma de raios X desta amostra, Figura 4.18 curva (c), é possível evidenciar que após o ciclo OR800 houve a aglomeração das partículas de Pt, indicado pela presença de picos referentes a Pt metálica ($2\theta = 39.9^\circ$), o que explica o comportamento de redução ainda menor demonstrado por esta amostra após o segundo ciclo em atmosfera oxidante.

Com o intuito de uma melhor visualização da maior dificuldade de redução das partículas de Pt ao longo dos ciclos de oxi-redução, a Figura 4.20 apresenta os espectros de XANES na borda L_{III} da Pt, a 150 °C e após 30 minutos a 500 °C, correspondentes a cada um dos ciclos redox.

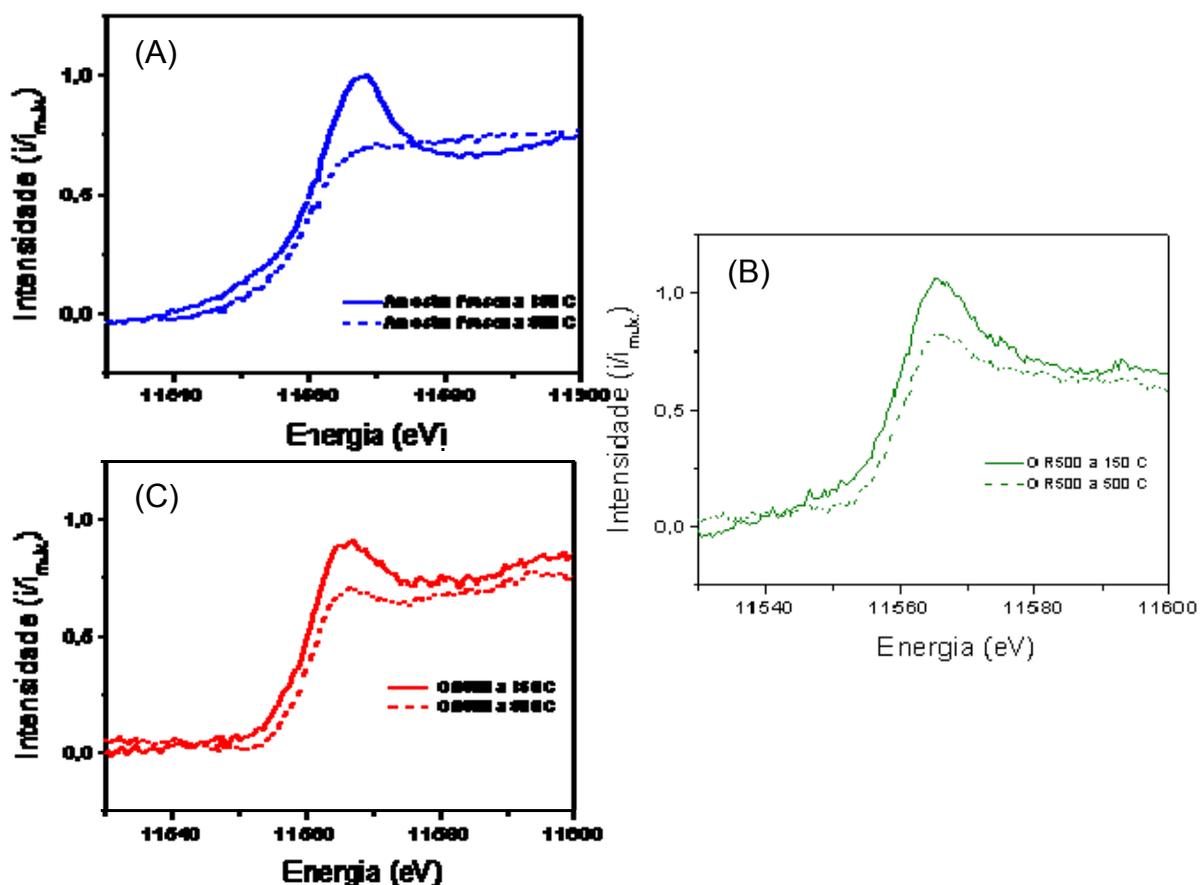


Figura 4.19: Comparação dos espectros das amostras oxidadas e reduzidas em cada um dos ciclos de oxi-redução. (A) amostra fresca, (B) OR500 e (C) OR800.

A Figura 4.19 apresenta a comparação entre os espectros das amostras em diferentes etapas do ciclo redox, mas sob as mesmas condições de redução. Por meio da observação desta figura constata-se que a intensidade verificada para a amostra OR500 a 150 °C (Figura 4.19 (B)) é maior do que a intensidade para a amostra fresca (Figura 4.19 (A)) na mesma condição. Isto significa dizer que a Pt na amostra OR500 encontra-se inicialmente mais oxidada do que na amostra fresca. Isto pode ser atribuído ao suporte deste catalisador, no qual as migrações da céria para a superfície podem ter ocasionado uma maior oxidação das partículas de Pt, devido ao maior contato entre metal-suporte. No entanto, verifica-se que as diferenças nas intensidades diminuem com o decorrer dos ciclos, significando uma maior dificuldade de redução das partículas de Pt nas amostras.

Os espectros de XANES obtidos na borda L_{III} do cério estão expostos nas Figuras 4.17 (B, D e F). Os picos em torno de 365 °C e 615 °C evidenciados por meio da Figura 4.17 (B) podem ser relacionados à redução de espécies superficiais

de cério (Ce^{IV} → Ce^{III}), conforme descrito previamente na Figura 4.16 (TPR-OR500), e a redução do óxido de cério bulk, respectivamente [18,88].

A Figura 4.17(D) mostra que, após ser submetido ao primeiro ciclo redox (OR500), o catalisador de PCA consegue se re-oxidar mudando novamente sua valência de Ce^{III} para Ce^{IV}. É possível observar também, que esta redução se dá de maneira diferente. Provavelmente, esta diferença no comportamento de redução é devida ao rearranjo da céria na superfície do catalisador. O que, possivelmente, ocasionou o recobrimento das partículas metálicas de Pt, conforme discutido anteriormente.

Além disto, de acordo com o apresentado na Figura 4.17(F), após o último ciclo redox, o catalisador apresenta novamente capacidade de re-oxidação, passando novamente do estado de oxidação +3 para +4. No entanto, esta amostra demonstra apenas um patamar de redução em torno de 380 °C. Este perfil, provavelmente, está relacionado à redução da céria superficial em contato com as espécies de Pt aglomeradas, conforme demonstrado anteriormente pelo difratograma de raios X da Figura 4.18(C).

As Figuras 4.20 a 4.22 apresentam uma comparação entre os espectros de XANES na borda L_{III} do cério para as amostras em diferentes etapas dos ciclos redox.

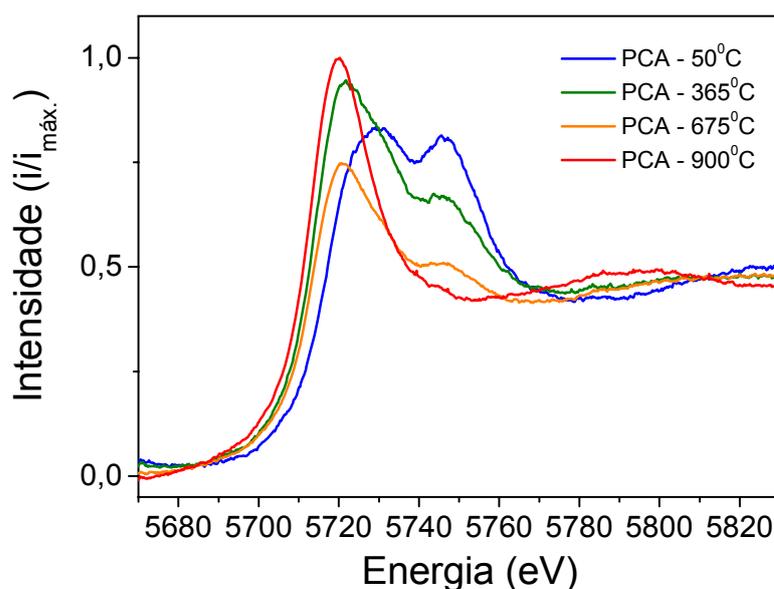


Figura 4.20: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} do Ce da amostra PCA fresca em diferentes temperaturas durante experimento de redução a temperatura programada.

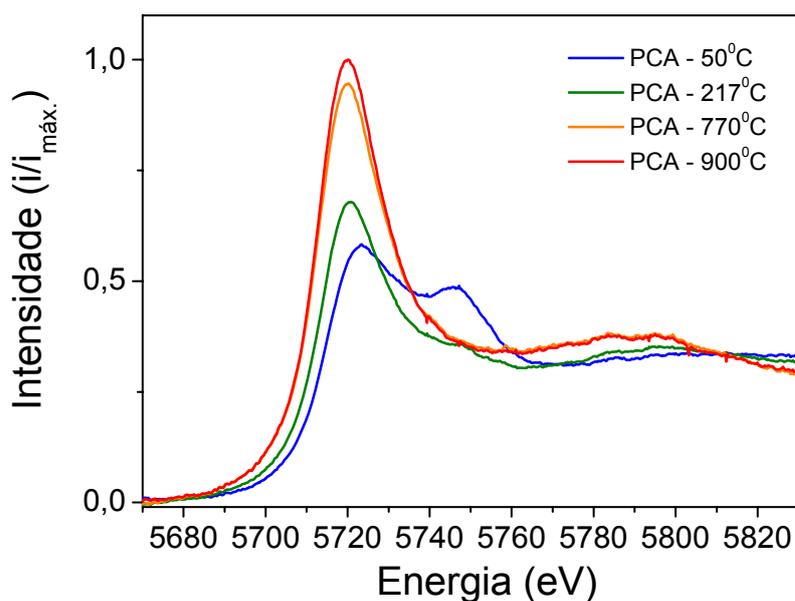


Figura 4.21: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} do Ce da amostra PCA OR500 em diferentes temperaturas durante experimento de redução a temperatura programada.

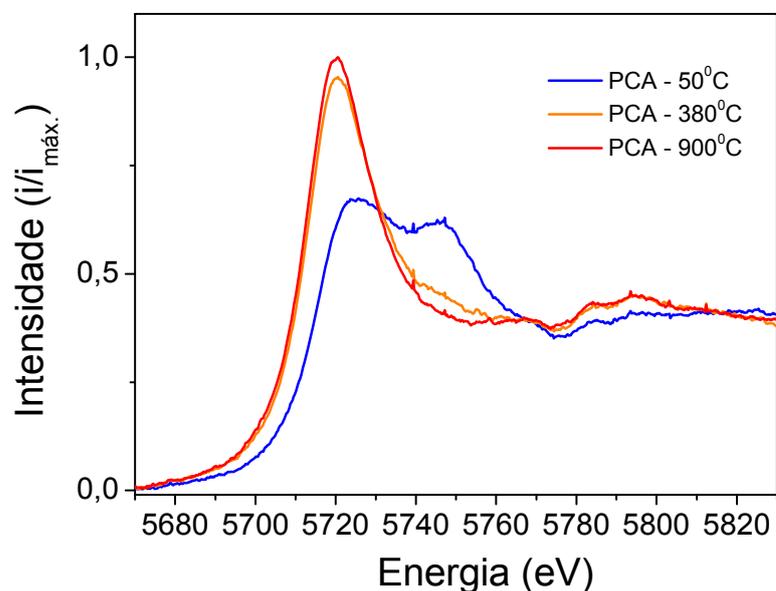


Figura 4.22: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} do Ce da amostra PCA OR800 em diferentes temperaturas durante experimento de redução a temperatura programada.

Por meio dos espectros comparativos de XANES da borda L_{III} do Ce, apresentados nas Figuras 4.20 a 4.22, é possível visualizar que mesmo após ser submetida aos ciclos redox a amostra de PCA apresentou capacidade de reoxidação. Nota-se ainda que com o decorrer dos ciclos, ou seja,

TPR→OR500→OR800, a redução se dá de maneira diferenciada. Isto, provavelmente, está relacionado à mobilidade do óxido de cério quando expostos a atmosferas redutoras e oxidantes.

Os experimentos de XANES permitiram a caracterização dos catalisadores *in situ*, tornando possível o maior esclarecimento sobre o comportamento do suporte a base de céria e das partículas de Pt durante as condições oxi-redutoras.

4.4 Testes de Atividade Catalítica

4.4.1 Atividade Catalítica na Reforma a Vapor do Metano

Os catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ foram testados na reação de reforma a vapor do metano, em diferentes temperaturas, para a obtenção dos valores de energia de ativação aparente (E_a^{ap}). Além disto, foram calculadas as velocidades de reação (r_{CH_4}) na temperatura de 500 °C e frequência de reação ($TOF_{CH_4}^{ap}$), a partir das dispersões obtidas por meio da reação de desidrogenação do cicloexano a 270°C. Os resultados encontram-se expostos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores de dispersão aparente, velocidade de reação, energia de ativação aparente e frequência de reação.

Amostra	$r_{desid.} * 10^{-5}$ (mol/s.g _{cat})	Dispersão Aparente (%)	$r_{CH_4} * 10^{-5}$ (mol/s.g _{cat})	E_a^{ap} (kJ/mol)	$TOF_{CH_4}^{ap}$ (s ⁻¹)
PA	6,50	59	4,65	67,8	1,7
PCA	3,63	33	4,84	67,1	3
PC _{0,75} L _{0,25} A	2,84	25	4,28	60,5	3,5
PC _{0,50} L _{0,50} A	3,40	30	5,21	65,8	3,5
PC _{0,25} L _{0,75} A	4,00	36	4,75	58,5	2,6
PLA	3,91	35	5,08	70,6	3

Nota-se, por intermédio da análise dos resultados na Tabela 4.6, que todas as amostras apresentaram valores de energia de ativação aparente bastante próximos e dentro dos valores relatados na literatura, para catalisadores de Pt suportados [7, 41]. As pequenas variações nestes valores podem ser relacionadas

aos diferentes tipos de suportes, os quais proporcionam sítios distintos de Pt [13], conforme verificado anteriormente pelos experimentos de adsorção de CO (Figura 4.9 e 4.10).

Apesar das diferenças serem pequenas entre as amostras promovidas, constata-se que as amostras de PC_{0,75}L_{0,25}A e PC_{0,50}L_{0,50}A demonstram os maiores valores de frequência de reação (TOF), o que significa dizer que estas amostras, embora com uma menor dispersão metálica aparente, apresentaram maior número de moléculas de metano convertidas em um mesmo intervalo de tempo do que os demais catalisadores.

Por outro lado, quando as amostras promovidas são comparadas com o catalisador de PA verifica-se uma diferença significativa. A amostra de PA embora tenha expressado o maior valor de dispersão metálica, medida pela reação de desidrogenação do cicloexano (59%), demonstrou o menor valor de frequência de reação (1,7), chegando a ser duas vezes menor do que o maior valor encontrado para este parâmetro.

Assim, ao contrário do afirmado por Wei e Iglesia [7] nota-se que de acordo com o suporte empregado, promovido ou não, têm-se resultados distintos na reação de reforma a vapor.

A Figura 4.23 apresenta os valores de frequência de reação pelo inverso da temperatura absoluta obtidos para os catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

De acordo com o mecanismo proposto por Wei e Iglesia [41] para catalisadores de níquel aplicados a reações de reforma de H₂O-CH₄ e CO₂-CH₄, o CH₄ se decompõe em carbono quimissorvido (C*) através de passos seqüenciais de subtrações de H elementar. As espécies de carbono são removidas usando H₂O ou CO₂. A etapa limitante da taxa de reação é a subtração do primeiro hidrogênio elementar. Assim, a atividade está relacionada à quebra da molécula de metano através das subtrações de hidrogênio e isto, por sua vez, depende das partículas de Pt disponíveis, ou seja, sem espécies de carbono depositadas. Desta maneira, é necessário que haja um equilíbrio entre estas duas etapas, de quebra do metano e remoção do carbono da superfície.

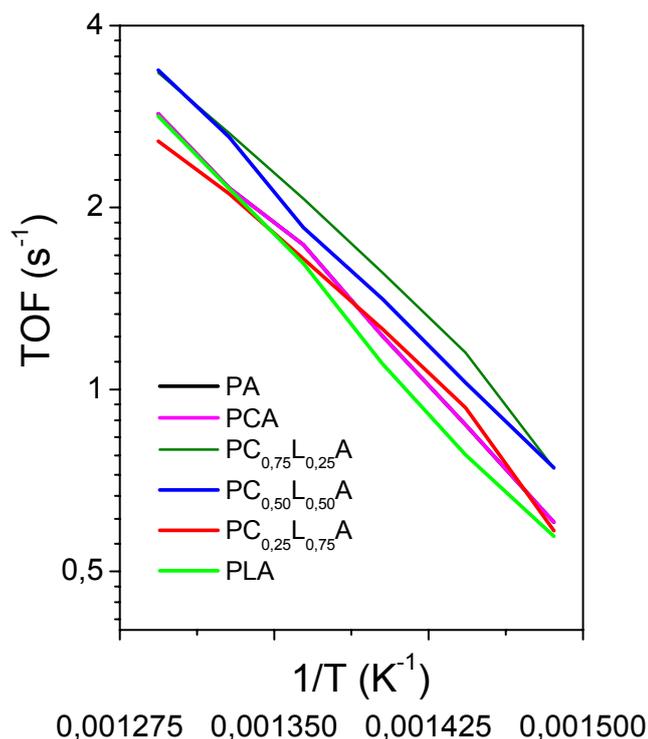


Figura 4.23: Frequência de reação aparente (TOF) obtida por meio da reação de reforma a vapor do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

Os maiores valores de TOF evidenciados para as amostras de PC_{0,75}L_{0,25}A e PC_{0,50}L_{0,50}A podem estar relacionados a maior capacidade de limpeza da superfície nestes catalisadores. Yao e Yao [89] afirmaram que suportes de CeO₂ previamente reduzidos a alta temperatura, se re-oxidam em torno de 500 °C, correspondendo a espécies redutíveis a baixas temperaturas. Assim, o CO₂ e a H₂O podem ser parcialmente ativadas nas espécies de CeO_x redutíveis a baixa temperatura. Além disto, as reações: CeO_{2-x} + xCO₂ → CeO₂ + xCO e CeO_{2-x} + xH₂O → CeO₂ + xH₂ são termodinamicamente favoráveis em temperaturas abaixo de 700 °C [33].

Neste sentido, era de se esperar que a amostra de PCA fosse a mais ativa nesta reação. No entanto, de acordo com Deganello e colaboradores [22] a introdução da lantana na síntese da alumina sol-gel ocasiona um maior número de defeitos na rede deste material. Além disto, os autores afirmaram que a presença de um elemento trivalente, como é o caso do La₂O₃, forma vacâncias aniônicas na rede do CeO₂, ocasionando uma maior mobilidade do oxigênio.

Desta forma, as amostras de PC_{0,75}L_{0,25}A e PC_{0,50}L_{0,50}A, possivelmente, promoveram a maior remoção do C* da superfície da Pt. Isto, provavelmente, está

relacionado à maior interface metal suporte nestes catalisadores, levando a uma maior transferência de O* e gaseificação do coque depositado.

4.4.2 Desempenho Catalítico na Reação de Oxidação Parcial do Metano (POM)

Os resultados dos testes catalíticos na reação de oxidação parcial do metano, durante o período de 24 horas de reação, para os catalisadores de Pt-CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ encontram-se apresentados na Figura 4.24.

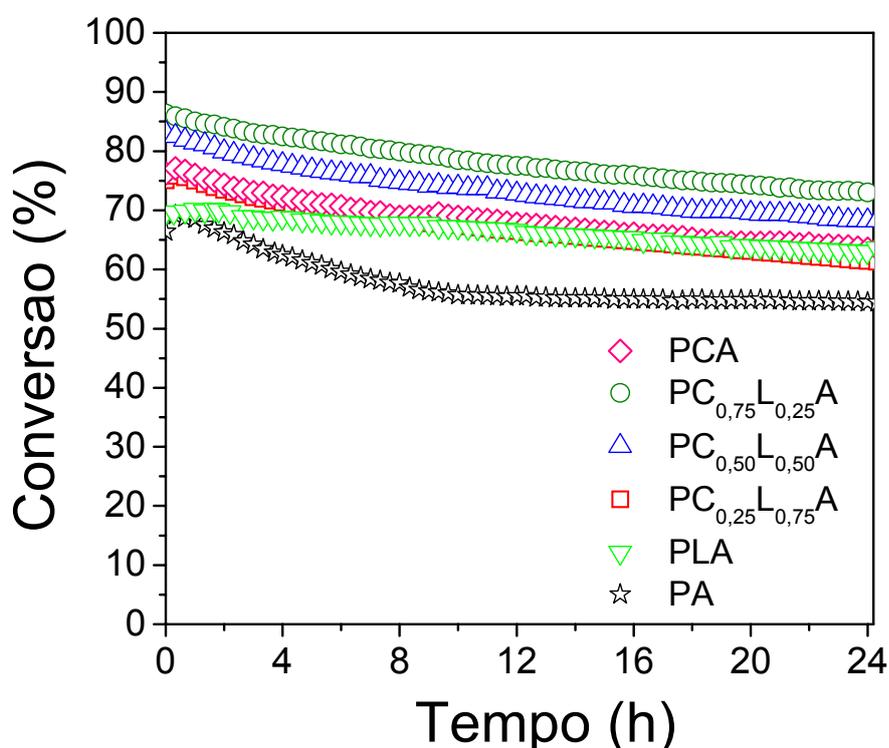


Figura 4.24: Teste de estabilidade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores Pt-CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

Por intermédio dos resultados expostos na Figura 4.24 nota-se que a amostra de PA apresentou uma grande desativação nas primeiras 10 horas de teste catalítico. Esta amostra obteve valores iniciais de conversão próximos a 68 % e demonstrou uma desativação, caindo para 55 % de conversão. Por outro lado, os catalisadores promovidos pelos óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ apresentaram maiores valores de conversão. Além disto, o aumento da carga de céria nos catalisadores contendo os óxidos misto de céria-lantana provocou um aumento na conversão, de 76% (PC_{0,25}L_{0,75}A) para 86% (PC_{0,75}L_{0,25}A). No entanto, estas

amostras apresentaram uma leve desativação durante as 24 horas de reação de oxidação parcial do metano.

Estes resultados encontram-se de acordo com os valores de frequência de reação (TOF), obtidos por meio da reação de reforma a vapor do metano (Tabela 4.6), que mostram que a amostra de PC_{0,75}L_{0,25}A apresentou um dos maiores valores deste parâmetro, embora com o baixo valor de dispersão metálica, encontrado por meio da reação de desidrogenação do cicloexano, para este catalisador.

No entanto, vale à pena ressaltar que a dispersão metálica destas amostras é medida na reação de desidrogenação do cicloexano na temperatura de 270 °C, após as amostras serem submetidas à redução a 500 °C. Desta forma, estes valores de dispersões metálicas aparentes podem ser representativos dos catalisadores submetidos à reação de reforma a vapor do metano, que ocorre a 500 °C. Por outro lado, para a reação de oxidação parcial do metano, as amostras encontram-se a 800 °C. Assim, sob estas condições, estes catalisadores poderiam apresentar diferentes valores de dispersão metálica.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os espectros de XANES para os catalisadores submetidos às condições da reação de oxidação parcial do metano. Para uma melhor visualização da redução dos catalisadores, os perfis de redução a temperatura programada para algumas amostras foram apresentados.

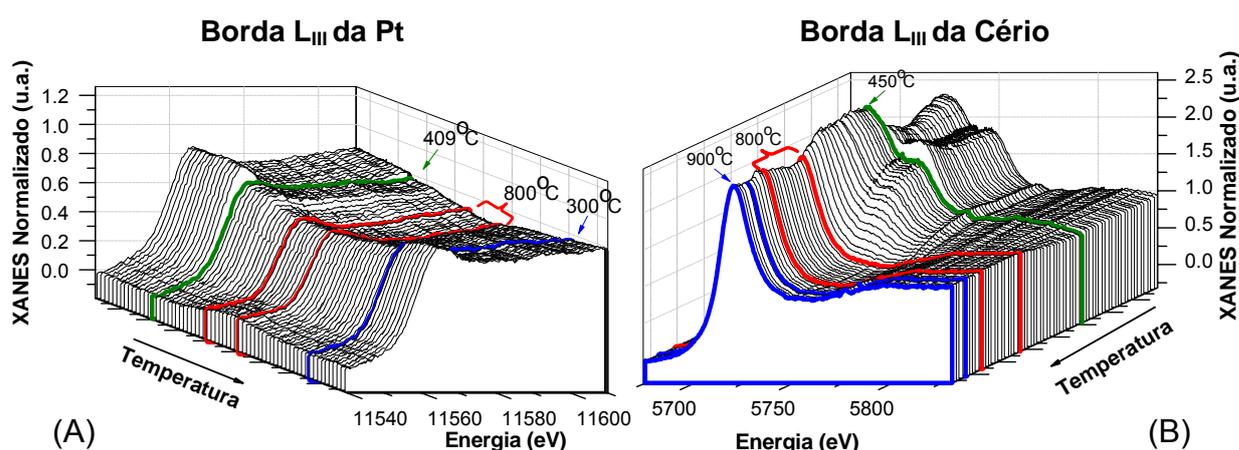


Figura 4.25: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção para o catalisador PCA sob condições de oxidação parcial do metano (A) na borda L_{III} da Pt (B) na borda L_{III} do cério.

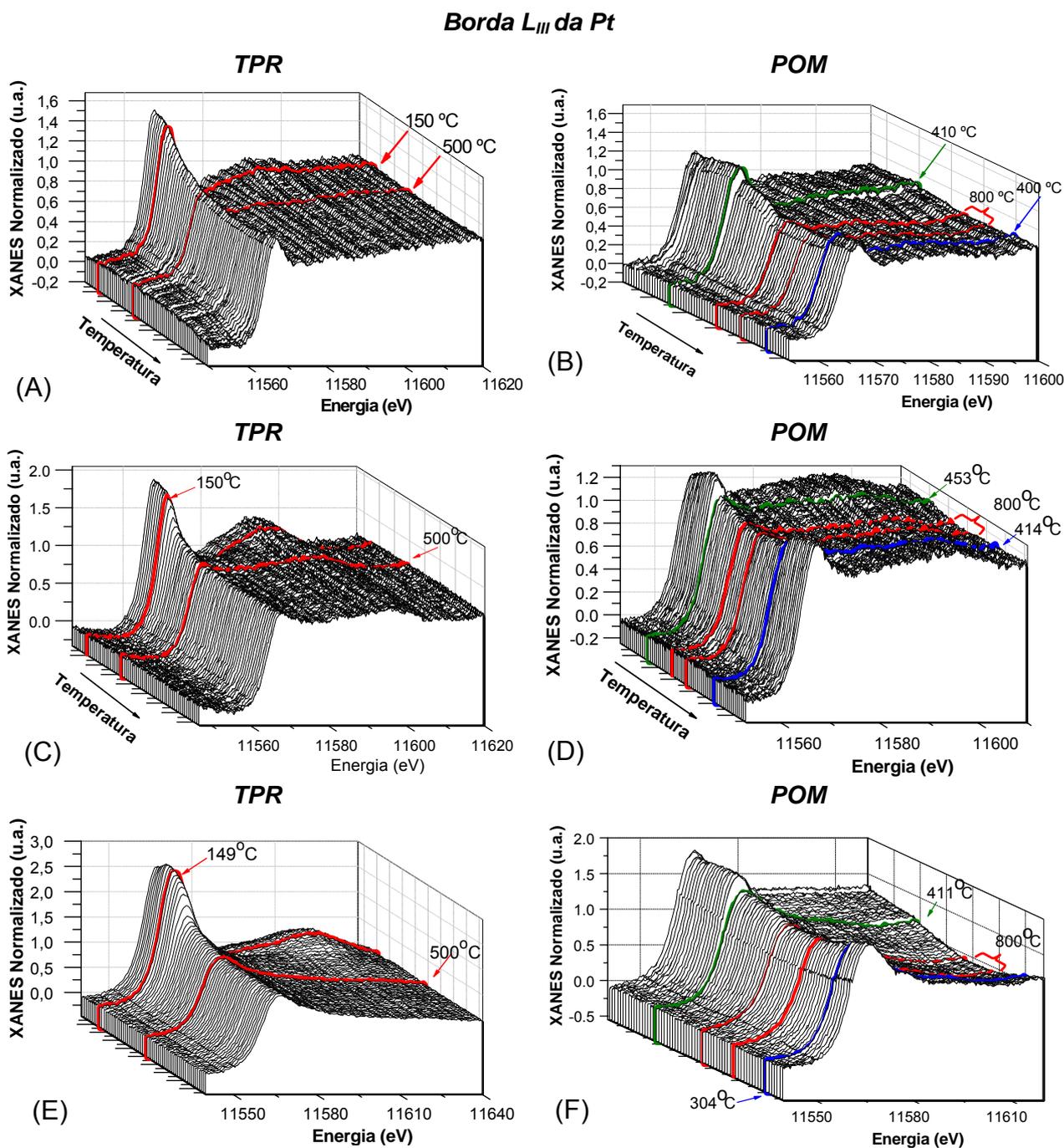


Figura 4.26: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção para o catalisador Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ sob condições de oxidação parcial do metano. (A) PA - TPR, (B) PA - POM, (C) PC_{0,50}L_{0,50}A - TPR, (D) PC_{0,50}L_{0,50}A - POM, (E) PC_{0,75}L_{0,25}A - TPR e (F) PC_{0,75}L_{0,25}A - POM.

Por intermédio das Figuras 4.25 e 4.26 é possível verificar que, sob condições de POM (CH₄:O₂ = 2:1) e na temperatura de 800 °C, as amostras encontram-se reduzidas. Isto pode ser visualizado tanto na borda da Pt quanto na borda do cério (Figura 4.25 (A) e (B)).

Por meio da observação dos espectros, pode-se evidenciar uma queda abrupta na linha branca, em temperaturas em torno de 400 °C. Esta diminuição na intensidade da linha branca, provavelmente, está relacionada à redução de espécies de PtO₂ pelo metano, aumentando o número de espécies de platina reduzidas (Pt⁰) as quais são sítios ativos para a reforma seca e reforma a vapor do metano [91].

No entanto, é possível verificar que quando a temperatura diminui sob condições de reação de oxidação parcial do metano, os catalisadores tornam a se re-oxidarem. Isto é mais evidente para as amostras suportadas nos óxidos mistos a base de céria, do que para o catalisador suportado apenas em Al₂O₃, conforme exposto na Figura 4.28 que mostra uma comparação entre os espectros na rampa de aquecimento e resfriamento, ambos os espectros são em torno de 400 °C.

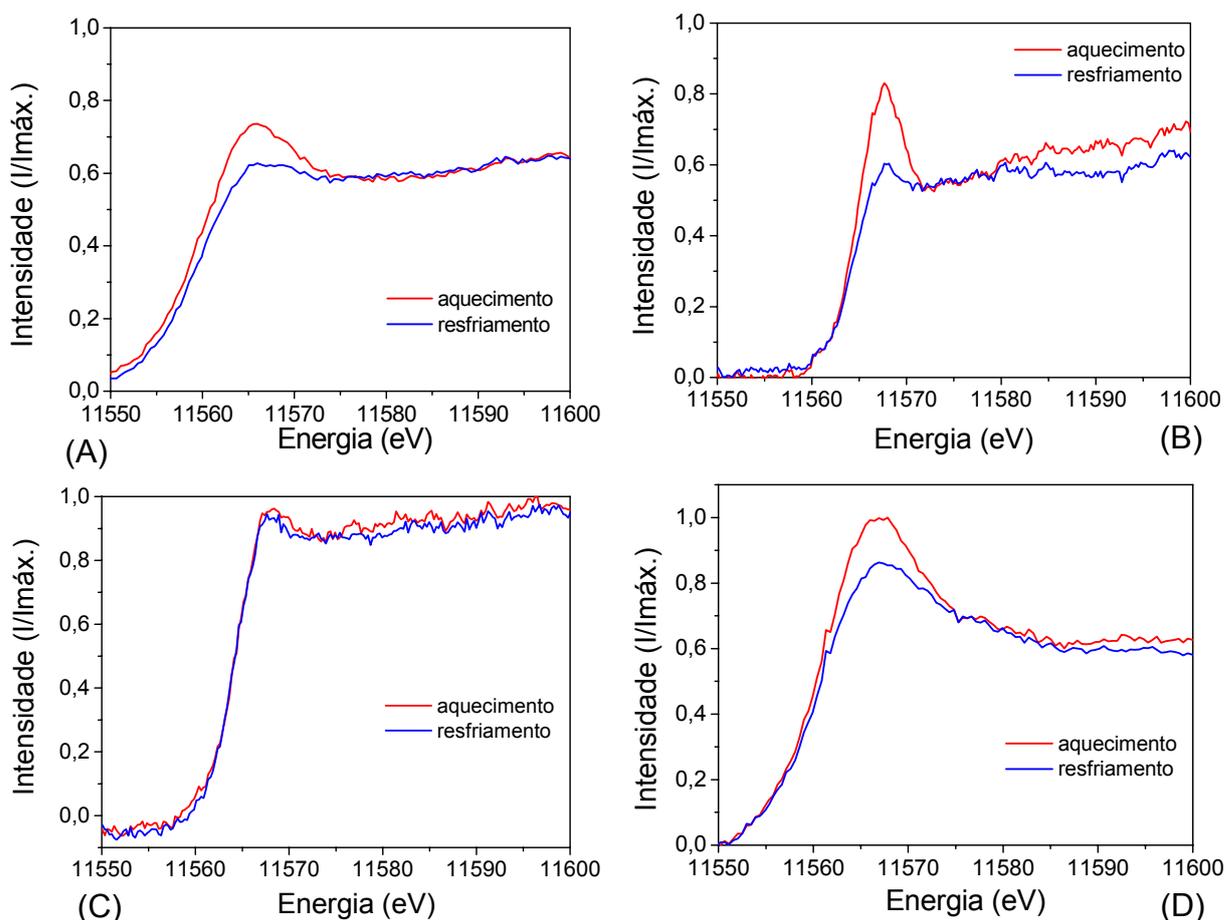


Figura 4.27: Comparação dos espectros de XANES na borda L_{III} da Pt para as amostras submetidas a condições de POM durante o aquecimento e resfriamento. (A) PCA, (B) PA, (C) PC_{0,50}L_{0,50}A (D) e PC_{0,75}L_{0,25}A.

Estas diferenças apresentadas entre o comportamento dos catalisadores (Figuras 4.26 a 4.28) nas condições de oxidação parcial do metano estão relacionadas aos diferentes tipos suportes. Nos catalisadores contendo os óxidos mistos a base de céria é esperado que exista uma maior troca de oxigênio [26]. Também, espera-se que a presença da lantânia aumente esta propriedade da céria, gerando vacâncias aniônicas no suporte e ocasionando a maior mobilidade do oxigênio na rede [10]. Desta maneira, existe uma maior quantidade de oxigênio disponível na superfície, fazendo com que a partícula metálica se re-oxide mais facilmente.

Assim, o comportamento de desativação contínua demonstrado para as amostras a base dos óxidos mistos, no período de 24 horas, é provavelmente devido ao processo de recobrimento das partículas de Pt pela céria, a qual apresenta grande mobilidade para a superfície sob condições redutoras.

Por outro lado, a grande queda na atividade catalítica evidenciada para a amostra de PA pode ser atribuída ao crescimento da partícula metálica de Pt. Esta afirmação encontra-se de acordo com os resultados obtidos por meio dos ciclos de oxi-redução, que mostraram a aglomeração da Pt quando submetida ao ciclo OR800. Desta maneira, esta amostra apresenta queda em sua atividade catalítica até que suas partículas metálicas cresçam e se estabilizem. Provavelmente este crescimento se dá por meio do mecanismo de Ostwald ripening, no qual as partículas maiores crescem em função das menores [45].

A Figura 4.28 apresenta os resultados de seletividade para CO e CO₂ dos catalisadores submetidos à reação de oxidação parcial do metano.

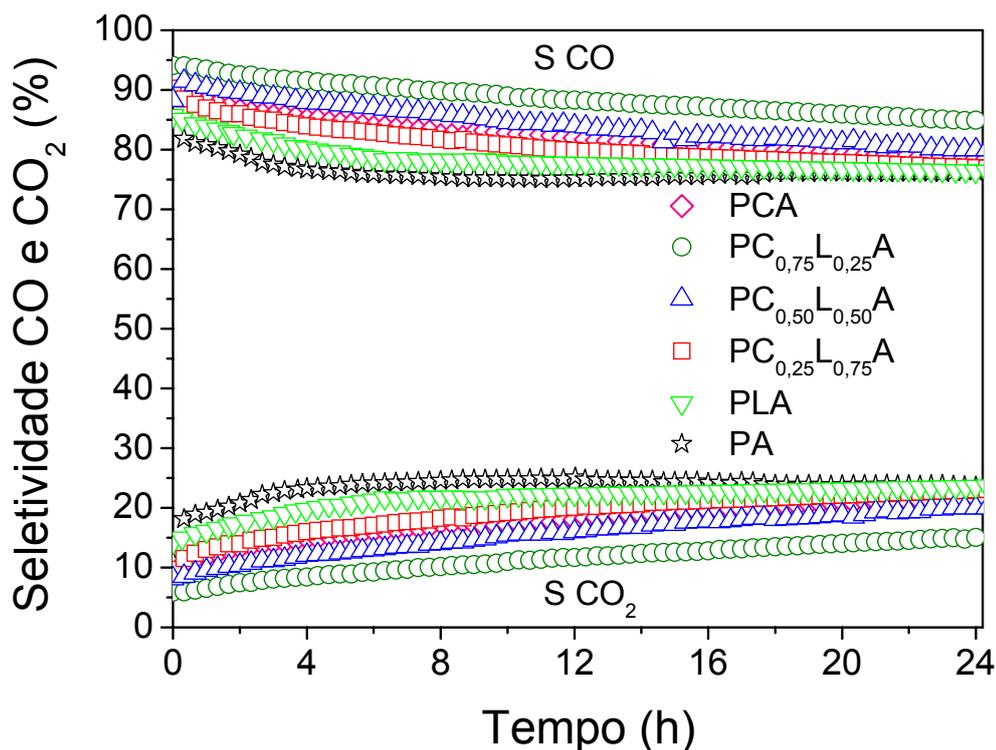


Figura 4.28: Seletividade para CO e CO₂ durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores Pt-CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

De acordo com o exposto na Figura 4.28 pode-se visualizar que as seletividades para CO e CO₂ seguiram a mesma tendência da atividade catalítica para a conversão de metano, ou seja, as amostras mais ativas demonstraram os maiores valores de seletividade para CO e os menores valores de seletividade para CO₂.

A Figura 4.29 apresenta a razão H₂/CO para o catalisador PC_{0,75}L_{0,25}A. Esta curva é representativa das demais amostras.

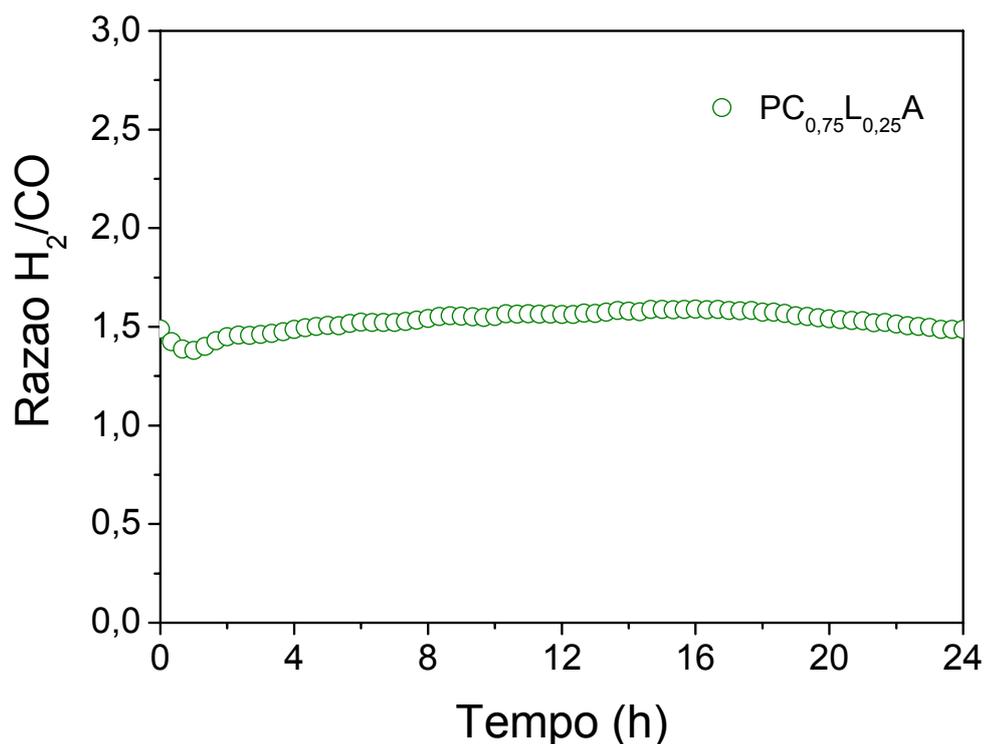


Figura 4.29: Razão H₂/CO durante a reação de oxidação parcial do metano para o catalisador PC_{0,75}L_{0,25}A.

Analisando-se a Figura 4.29 pode-se observar que as amostras (representadas pela amostra PC_{0,75}L_{0,25}A) apresentaram valores baixos referentes a razão H₂/CO. Os baixos valores obtidos para a seletividade de H₂ (em torno de 55%) podem estar relacionados à ocorrência da reação inversa de deslocamento gás-água (RWGSR) apresentada na Equação 4.1. Assim, esta reação transforma CO₂ e H₂ em CO e água, diminuindo desta forma a razão H₂/CO.



A Figura 4.30 a 4.32 apresentam as imagens de microscopia de transmissão eletrônica para os catalisadores de Pt-CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ após serem submetidos a reação de oxidação parcial do metano.

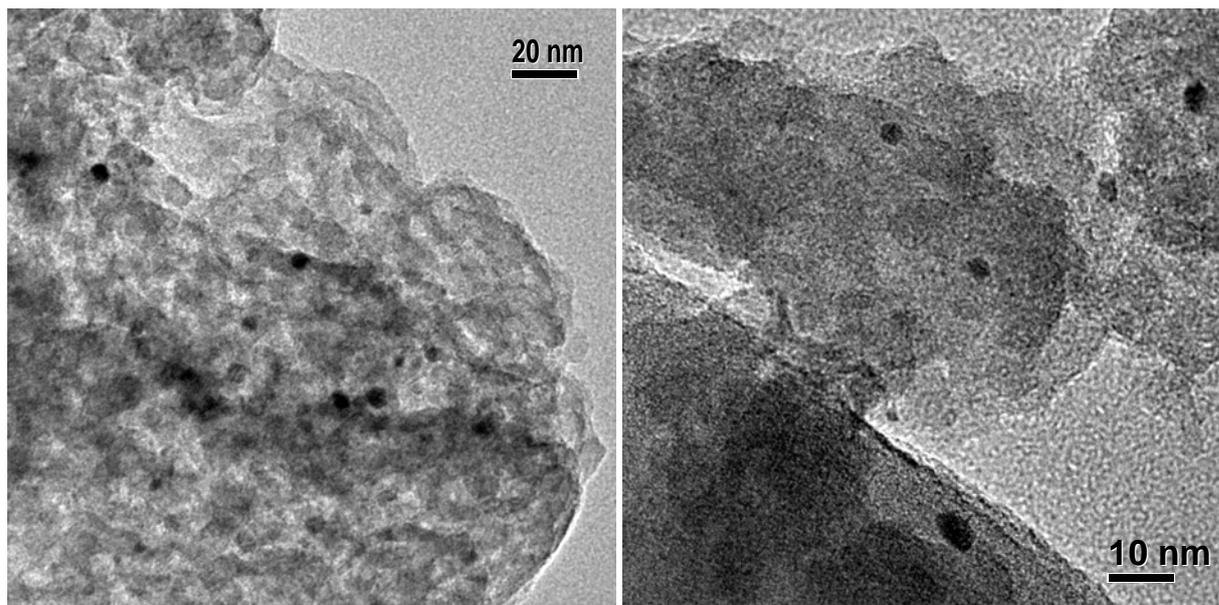


Figura 4.30: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de PC_{0,75}L_{0,25}A.

Por intermédio da Figura 4.30 nota-se que, da mesma maneira que antes da reação de oxidação parcial do metano, as amostras apresentam uma larga distribuição de tamanho de partícula. Não se pode perceber nenhuma alteração expressiva no tamanho das mesmas após a reação de POM.

A Figura 4.31 apresenta as microscopias de alta resolução para o catalisador PC_{0,75}L_{0,25}A. De acordo com as imagens obtidas para as amostras após reação não foi possível visualizar a formação de coque nos catalisadores. Araújo e colaboradores [16] visualizaram a formação de carbono ao redor da partícula metálica de Pt para catalisadores suportados em Al₂O₃ após serem submetidos a reação de oxidação parcial do metano. Este fato confirma a maior facilidade de remoção de carbono em amostras suportadas em óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

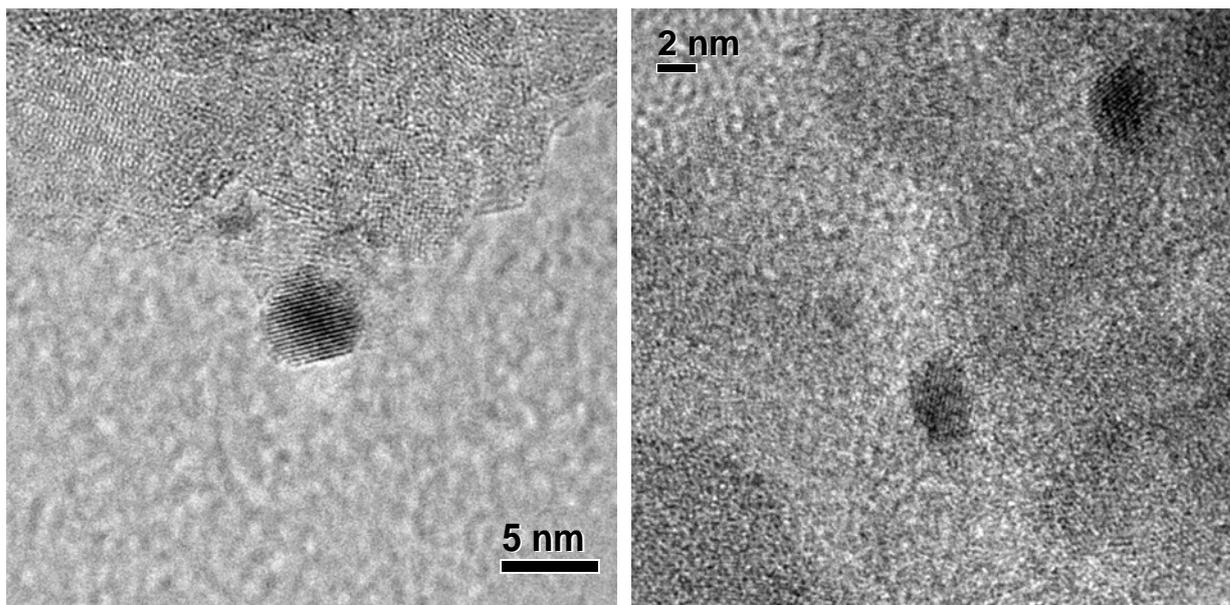


Figura 4.31: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra de PC_{0,75}L_{0,25}A.

A Figura 4.32B apresenta a espectroscopia de energia dispersiva da região 1 indicada na Figura 4.32A. Após a realização da reação de POM as partículas metálicas de Pt são mais facilmente identificadas, isto pode ser visualizado pelos expressivos picos de Pt expostos na Figura 4.32B.

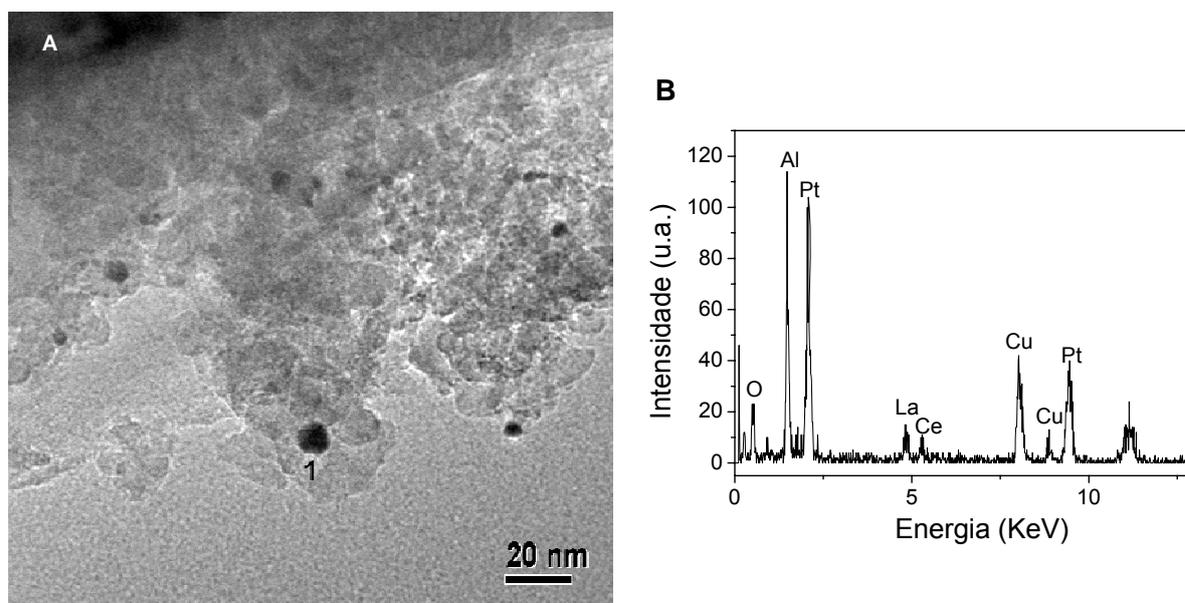


Figura 4.32: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (A) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (B) para amostra de PC_{0,75}L_{0,25}A.

Esta melhor visualização das partículas metálicas pode estar relacionada ao crescimento de pequenas partículas de Pt, não visualizadas por microscopia antes dos testes catalíticos, mas que aglomeraram no decorrer da reação de oxidação parcial do metano. No entanto, estes aglomerados não representaram um crescimento expressivo no tamanho de partícula, mantendo a distribuição entre 5 e 15 nm. A leve desativação evidenciada para as amostras suportadas nos óxidos mistos pode estar relacionada também, ao crescimento destas pequenas partículas.

4.5 Conclusões Parciais

Analisando-se os resultados obtidos neste capítulo pode-se afirmar que o estudo das propriedades estruturais e oxi-redutoras dos catalisadores de Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ representa um desafio bastante grande, isto porque existem muitos efeitos ocorrendo ao mesmo tempo. Efeitos estes relacionados ao suporte e aos seus promotores, a partícula metálica e as interações entres eles. No entanto, a realização de técnicas de caracterizações *in situ*, tentando reproduzir as condições de reação, surge como uma ferramenta importante no entendimento e desenvolvimento dos catalisadores. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- ✓ A síntese dos suportes por meio da técnica sol-gel permitiu a obtenção de materiais com estrutura do tipo boemita. A substituição do La pelo Ce ocasionou uma maior estabilidade do Ce^{III} na rede da alumina.
- ✓ As partículas de Pt apresentaram um aumento na densidade eletrônica com o aumento do teor de lantânio no suporte.
- ✓ A aglomeração das partículas de Pt foi evidenciada após a exposição dos catalisadores a elevadas temperaturas sob atmosfera oxidante. O óxido de cério demonstrou um comportamento de re-dispersão quando submetido as condições oxi-redutoras.
- ✓ Os maiores valores de TOF evidenciados para os catalisadores suportados nos óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ podem ser atribuídos a maior interface entre metal-suporte nestas amostras, o que ocasionou uma maior transferência de O* para a partícula de Pt.
- ✓ A maior atividade evidenciada para as amostras suportadas nos óxidos mistos de CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ na reação de oxidação parcial do metano pode ser relacionada a maior limpeza da superfície metálica nestes catalisadores.

Capítulo 5

5 Estudo de catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, preparados por três diferentes rotas de síntese, na atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão de catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos de cério, zircônio e alumínio. Os suportes foram preparados pelo método sol gel utilizando-se três diferentes formas de adição dos precursores de cério, zircônio e alumínio. Todas as amostras contêm 1% de Pt e 12% de CeO₂(x)/ZrO₂(y) sobre a alumina, sendo que x/y=1.

Desta maneira, neste trabalho diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas buscando-se um melhor entendimento do comportamento destes catalisadores, possibilitando assim, a síntese de materiais com características mais promissoras para serem empregados na reação de oxidação parcial do metano.

Primeiramente, serão apresentadas as propriedades texturais das amostras, seguida pela discussão do tipo de estrutura formada. Além disto, será feita uma análise do comportamento destes catalisadores quando submetidos a condições de oxi-redução, através da apresentação de experimentos de redução a temperatura programada e espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES). Por fim, o desempenho catalítico das amostras na reação de oxidação parcial do metano será discutido.

5.1 Análise Térmica (TG e DTG)

As regiões distintas de variação de massa para os xerogéis de CZA são apresentados por meio das Figuras 5.1 e 5.2 que trazem os resultados da análise de termogravimetria (TG) e as derivadas destas curvas (DTG), respectivamente.

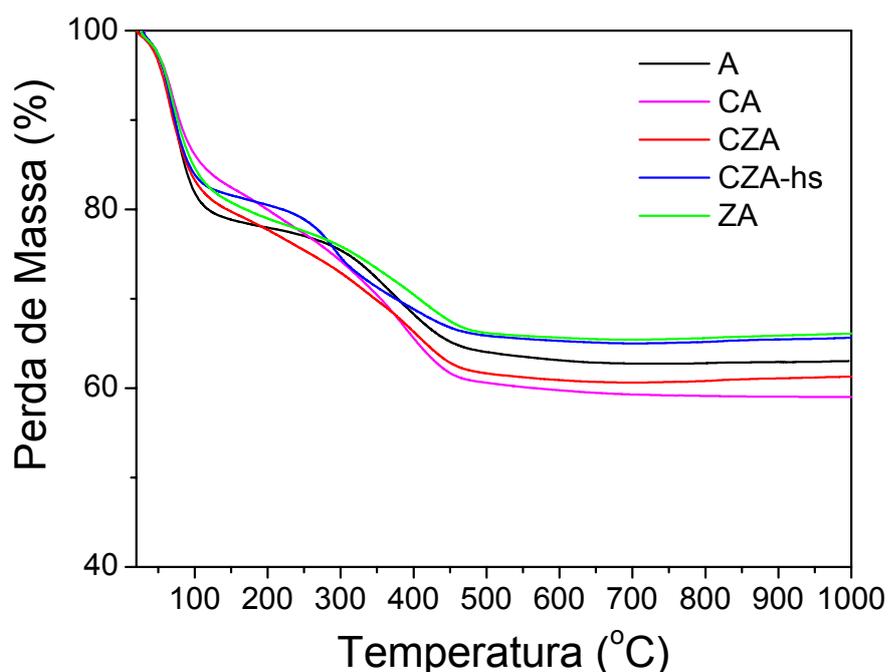


Figura 5.1: Curvas termogravimétricas dos xerogéis de CZA preparados por diferentes rotas de preparação.

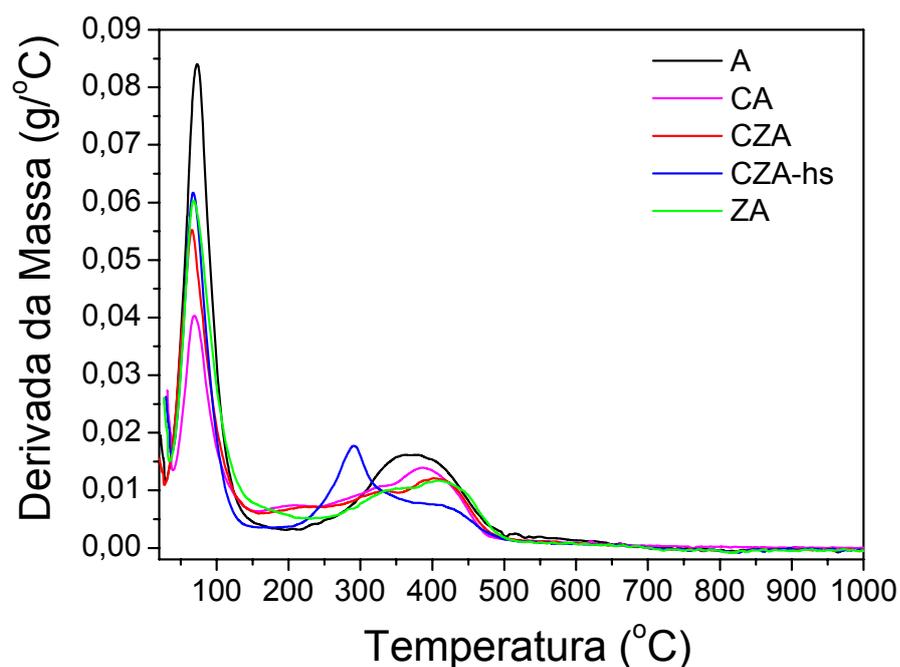


Figura 5.2: Derivada da massa das curvas termogravimétricas dos xerogéis de CZA preparados por diferentes rotas de preparação.

Através da análise das curvas de termogravimetria e derivadas das mesmas (Figuras 5.1 e 5.2) é possível a identificação de quatro regiões distintas de perda de massa nos xerogéis. Estas regiões estão relacionadas com diferentes fenômenos de perda de massa que ocorrem nestes materiais durante o processo de aquecimento [16,64,65].

O Quadro 5.1 apresenta a relação entre as 4 diferentes regiões de perda de massa e os fenômenos ocorridos em cada uma delas.

Quadro 5.1: Fenômenos ocorridos nas 4 diferentes regiões de perda de massa, identificadas por intermédio de análise térmica.

Região	Faixa de temperatura	Fenômeno Relacionado
1	T ambiente – 120 °C	<ul style="list-style-type: none"> Dessorção da água fisicamente ligada aos xerogéis e moléculas orgânicas fisissorvidas, provavelmente provenientes de solvente residual (CH₃CH₂OH).
2	120 °C – 300 °C	<ul style="list-style-type: none"> Perda de massa referente à dessorção de água quimicamente ligada à superfície e moléculas orgânicas residuais entre as camadas da boemita. Decomposição de compostos inorgânicos como Ce(NO₃)₃.6H₂O, Zr(NO₃)₄.XH₂O e HNO₃.
3	300 °C – 460 °C	<ul style="list-style-type: none"> Perdas relacionadas com a desidroxilação da pseudo boemita a alumina (γ-AlOOH → γ-Al₂O₃ + H₂O).
4	> 460 °C	<ul style="list-style-type: none"> Ocorrência de fenômenos de transição de fases, $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$-Al₂O₃. Formação da fase fluorita do CeO₂.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de perda de massa obtidos através da análise térmica dos xerogéis.

Tabela 5.1: Regiões de perda de massa dos xerogéis identificadas através dos experimentos de análise térmica.

Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)			
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
	T _{amb} – 120	120 - 300	300 - 460	> 460
A	20	5,6	14	2,8
CA	15	11,1	16,2	3,4
C50Z50A	19	10,3	14,4	1,8
C50Z50A-hs	17,6	4,3*	15,7*	1,3
ZA	17,5	8	11,6	1,4

*Região 2 - entre 120 e 255°C

*Região 3 - entre 255 e 460°C

Analisando-se os resultados obtidos (Figuras 5.1 e 5.2 e Tabela 5.1) pode-se afirmar que todas as amostras apresentaram comportamentos bastante similares e característicos de estruturas do tipo pseudo-boemita, com perdas de massa acima de 35% [66].

No entanto, a amostra de alumina apresentou uma maior perda de massa na primeira região, relacionada a água e moléculas orgânicas fisicamente ligadas. Isto, provavelmente, está relacionado com a maior área superficial deste material, uma vez que maiores valores de área foram alcançados para o suporte obtido por meio deste precursor (Tabela 5.2).

Além disto, a amostra preparada a partir da hidrólise separada dos precursores de céria, zircônia e alumina (CZA-hs) apresentou uma menor região 2 de perda de massa, começando em torno de 120 °C e terminando na temperatura de 255 °C. Este comportamento diferenciado dos demais suportes está, provavelmente, relacionado aos diferentes precursores de cério e zircônio adicionados na síntese deste material.

Enquanto que para as demais amostras foram utilizados nitratos como precursores, o xerogel de CZA-hs foi preparado a partir de acetilacetionato de cério e zircônio. Desta maneira, a região 2, que está relacionada a decomposição de compostos inorgânicos, apresentou uma menor faixa para esta amostra. Uma menor perda de massa na região 2 também foi evidenciada para os xerogéis de A e ZA, uma vez que estas amostras apresentam menor quantidade de material inorgânico a ser decomposto.

5.2 Propriedades Texturais

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as propriedades texturais obtidas por meio das análises de fisissorção de N₂ para os suportes de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, após calcinação a 950 °C em ar, e catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, após calcinação a 500 °C em ar, respectivamente.

Tabela 5.2: Propriedades texturais dos suportes de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Amostra	Área BET (m ² /g _{cat})	Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g _{cat})
A	182	61	0,28
CA	156	46	0,20
ZA	110	68	0,18
CZA	152	47	0,18
CZA-hs	206	65	0,34

Tabela 5.3: Propriedades texturais dos catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Amostra	Área BET (m ² /g _{cat})	Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g _{cat})
P/A	179	57	0,3
P/CA	135	43	0,17
P/CZA	151	46	0,18
P/CZ/A	96	79	0,18
P/CZA-hs	193	66	0,32

Através da análise dos resultados torna-se possível afirmar que a adição dos promotores óxidos ocasionou um decréscimo nos valores de área superficial específica, diâmetro e volume de poros dos suportes, com exceção da amostra de CZA-hs, que apresentou os maiores valores destas propriedades. Estas diferenças, nos valores das propriedades texturais, podem estar relacionadas à formação de materiais com estruturas e propriedades texturais diferenciadas, devido à introdução dos óxidos CeO₂ e ZrO₂ a rede da alumina [70].

Além disto, é possível perceber que as amostras que tiveram os precursores dos promotores óxidos adicionados ao gel durante o processo de síntese apresentaram menor perda nas propriedades texturais, quando comparadas a amostra submetida ao processo de impregnação (P/CZ/A). Vale a pena ressaltar, que esta amostra sofreu impregnações sucessivas e, após cada impregnação, foi submetida à calcinação. Assim, é esperado que neste catalisador tenha ocorrido um maior decréscimo nos valores destas propriedades, devido ao bloqueio dos poros e ao processo de sinterização [19]. Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que a adição dos promotores por meio da técnica de impregnação ocasiona o bloqueio parcial dos poros da alumina [23].

Nota-se ainda, que a adição de Pt aos suportes não provocou uma diminuição expressiva das propriedades texturais dos catalisadores.

A Figura 5.3 apresenta as isotermas de fisissorção para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃. Analisando-se esta figura é possível perceber que todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, associada à ocorrência de condensação capilar na presença de mesoporos. Além disto, os catalisadores demonstraram perfis de histerese do tipo H2 que caracteriza a presença de poros do tipo tinteiro, onde o corpo largo controla a condensação durante a etapa de adsorção e a parte mais afinada do poro controla a etapa de dessorção [71].

As isotermas de adsorção e dessorção para os suportes (não apresentadas) demonstraram perfis bastante próximos aos apresentados pelos catalisadores, tendo seus comportamentos descritos por isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2.

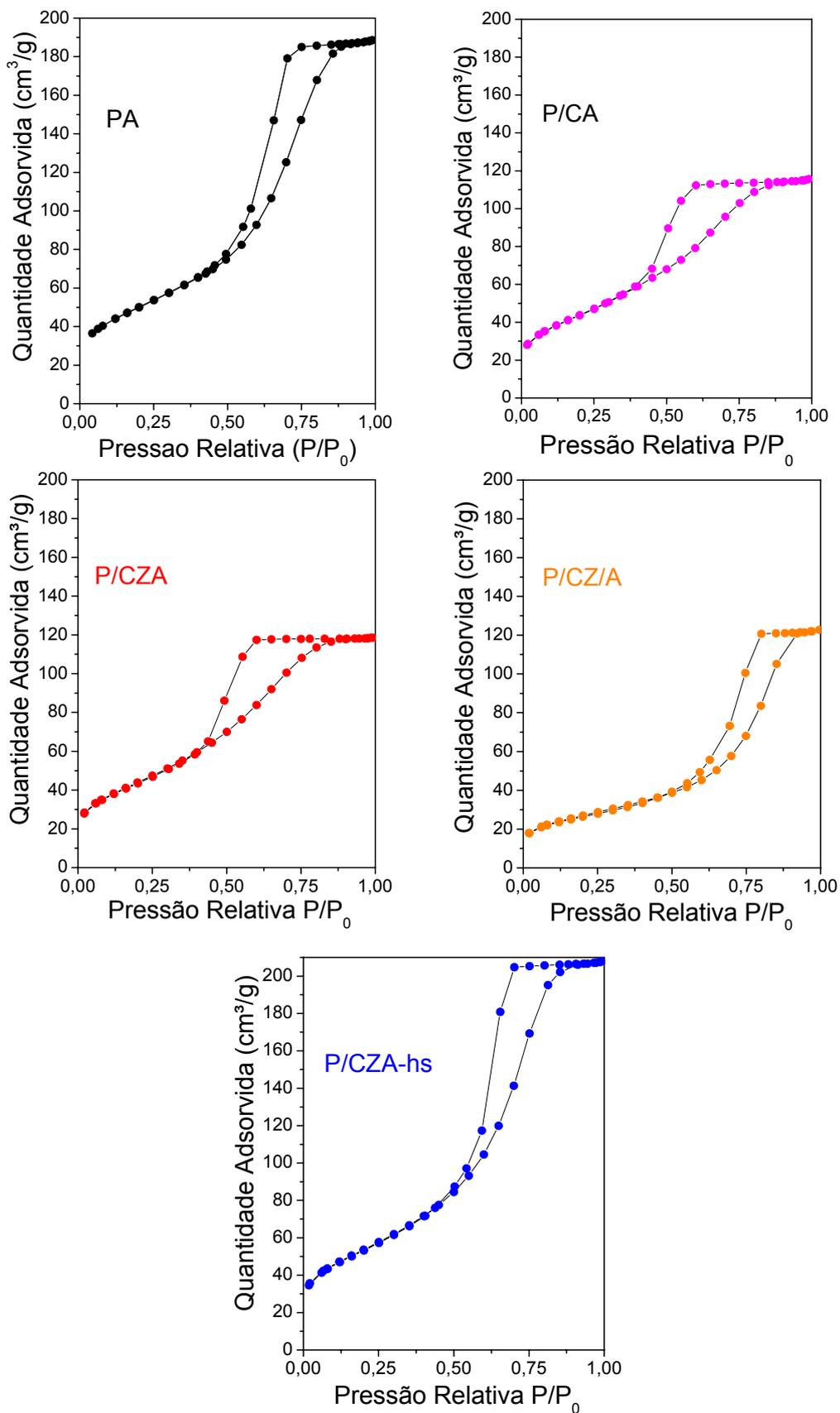


Figura 5.3: Isothermas de adsorção e dessorção das amostras de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

5.3 Difração de Raios X

As fases cristalinas formadas foram identificadas por meio da técnica de difração de raios X. A Figura 5.4 apresenta os difratogramas de raios X para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

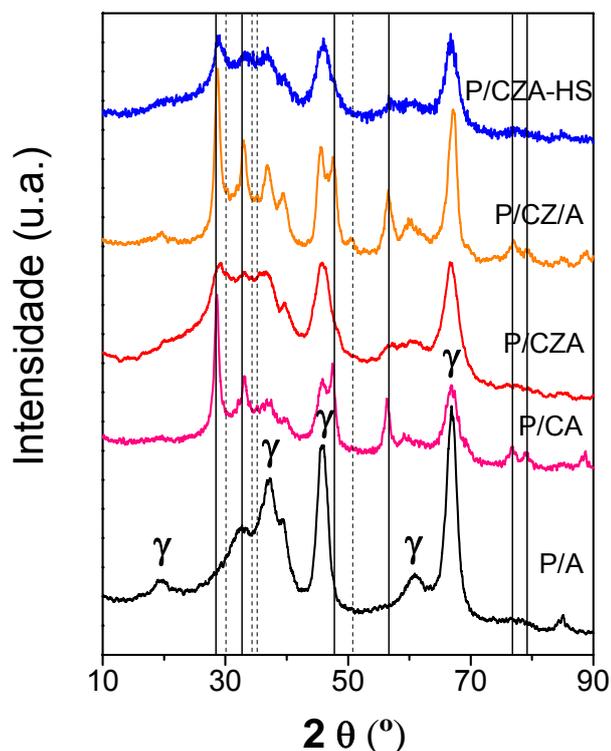


Figura 5.4: Difratogramas de raios X para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃. As linhas sólidas representam as posições dos picos característicos da fase cúbica do CeO₂, enquanto que as linhas tracejadas representam as posições dos picos característicos do ZrO₂. O símbolo γ representa a fase gama- alumina.

Através dos difratogramas apresentados na Figura 5.4 é possível perceber a presença de picos referentes à difração da fase γ -alumina para todas as amostras. Estes resultados estão de acordo com a literatura que afirma que na temperatura de 800°C, temperatura de calcinação a que foram submetidos os suportes destes catalisadores, esta fase da alumina encontra-se predominantemente presente [93].

Nota-se ainda, um alargamento dos picos referentes à alumina, principalmente para as amostras que tiveram os óxidos de cério e zircônio adicionados na síntese sol-gel, mostrando uma diminuição da cristalinidade do sistema. Este fato está de acordo com o apresentado por Silva e colaboradores [94]

que verificaram que a presença da céria ocasionou a diminuição da cristalinidade da alumina para amostras calcinadas na temperatura de 900 °C.

Ainda, por intermédio da Figura 5.4, é possível observar a presença de picos relacionados à fase fluorita da céria, presentes nos catalisadores contendo o óxido de cério em sua composição. Analisando o pico mais intenso desta fase, referente à difração do plano 111, em torno de $2\theta = 28,6^\circ$, nota-se que os catalisadores de P/CZA e P/CZA-hs apresentam uma modificação expressiva na intensidade deste pico, demonstrando um comportamento mais amorfo.

O tamanho de cristalito para a céria nos catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ foram estimados por meio da Equação de Scherrer e encontram-se expostos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Tamanho do cristal de CeO₂ estimados por meio da equação de Scherrer nos catalisadores a base de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Amostra	D _{CeO₂} (nm)	2 θ _{CeO₂} (°)
P/A	-	-
P/CA	11	28,6
P/CZA	3,3	29,0
P/CZ/A	8,8	28,7
P/CZA-hs	5	28,9

Por meio da Tabela 5.4 pode-se confirmar uma diminuição expressiva no tamanho de cristalito de óxido de cério para as amostras de P/CZA e P/CZA-hs, demonstrando a formação de uma estrutura com menor cristalinidade com a introdução da zircônia na síntese destes catalisadores.

Uma vez que os picos nas posições $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,1^\circ$ evidenciam a presença da fase cúbica da céria e que os picos em $2\theta = 30,2^\circ$, $34,5^\circ$ e $35,3^\circ$ são atribuídos a presença da fase tetragonal da zircônia; diversos trabalhos encontrados na literatura relatam que a formação de uma solução sólida entre estes óxidos pode ser evidenciada a partir dos deslocamentos da posição dos picos referentes a fase cúbica da céria em direção a fase tetragonal da zircônia, ou seja, deslocamentos para maiores valores de 2θ [8,24,84,61,94-96].

Com o intuito de obter-se uma melhor visualização da formação da solução sólida entre os óxidos promotores a Figura 5.5 apresenta a ampliação entre $2\theta = 25^\circ$ a 33° .

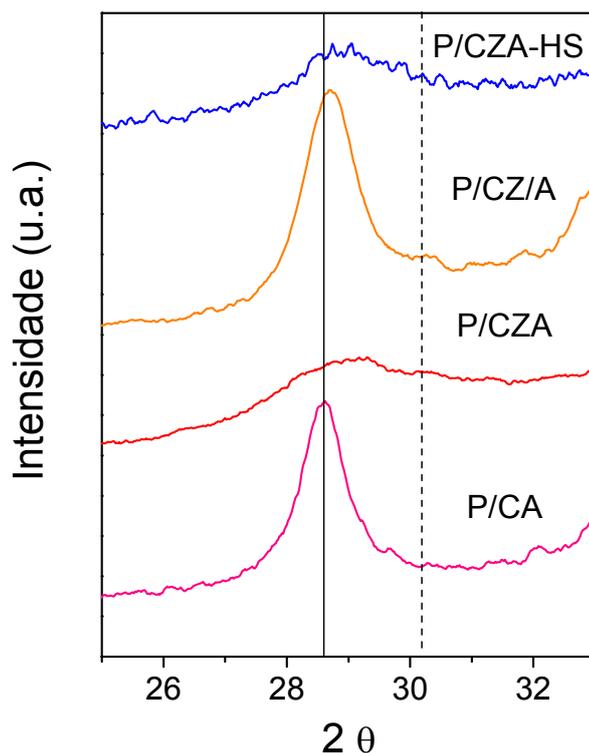


Figura 5.5: Ampliação da região entre $2\theta = 25$ e 33° dos difratogramas de raios X para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃. A linha sólida representa a posição do pico característicos da fase cúbica do CeO₂, enquanto que a linha tracejada representa a posição do pico característico do ZrO₂.

Através da análise da Figura 5.5 e da Tabela 5.4, que apresenta a posição do pico referente à céria nas amostras a base do óxido misto, é possível afirmar que, para as amostras que tiveram os precursores dos promotores óxidos adicionados na alumina durante o processo de síntese sol gel (P/CZA e P/CZA-hs), obteve-se um maior deslocamento do pico atribuído a fase cúbica do óxido de cério ($2\theta = 28,6^\circ$) em direção a fase tetragonal do óxido do zircônio ($2\theta = 30,2^\circ$). A amostra P/CZA e P/CZA-hs apresentaram deslocamentos para as posições $2\theta = 29^\circ$ e $2\theta = 28,9^\circ$, respectivamente. Este fato demonstra que, provavelmente, para estes catalisadores houve a formação da solução sólida entre estes óxidos [24].

Por outro lado, a amostra de P/CZ/A apresentou o menor deslocamento, de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 28,7^\circ$. Além disto, pode-se perceber nesta amostra a presença de um pico em torno de $2\theta = 50,3^\circ$, não existente para as demais amostras. Sinal de difração nesta posição está relacionado com a presença da fase tetragonal da zircônia. No entanto, analisando-se os picos nas posições próximas a $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,1^\circ$ não é possível evidenciar fases separadas entre óxidos de cério e zircônio.

Passos e colaboradores [84] estudando catalisadores de Pt suportados em óxidos de CeO₂-ZrO₂ verificaram que para uma razão Ce/Zr = 1 houve a formação da solução sólida. Os autores afirmaram que houve a formação de uma única fase entre os óxidos, que seria atribuída ao zircônio inserido na estrutura cúbica da céria, mas também a presença de uma pequena quantidade de uma fase diferente, relacionada ao cério inserido na estrutura tetragonal da zircônia.

Por intermédio da análise dos resultados expostos na Tabela 5.4 é possível observar ainda que quanto maior o deslocamento do pico, menor o tamanho de cristalito de céria. De acordo com a literatura [97], este resultado sugere a introdução do átomo de zircônio na rede cristalina do óxido de cério.

Com o objetivo de testar a estabilidade desta solução sólida formada entre os óxidos de cério e zircônio o catalisador de P/CZA, que apresentou o maior deslocamento do pico referente à difração da fase fluorita da céria em $2\theta = 28,6^\circ$, foi calcinado a 950°C . Os difratogramas de raios X para a amostra de P/CZA calcinada a 800 e 950°C estão apresentados na Figura 5.6.

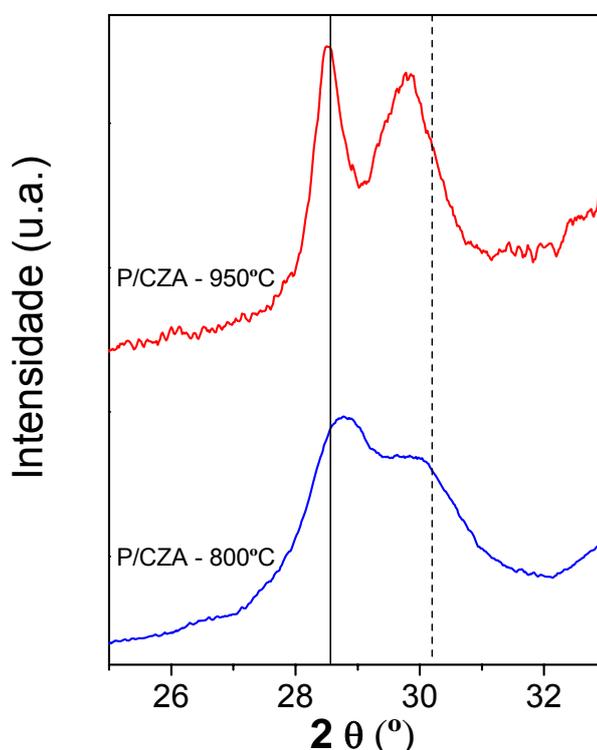


Figura 5.6: Ampliação da região entre $2\theta = 25$ e 33° dos difratogramas de raios X para a amostra P/CZA calcinada a 800 e 950°C . A linha sólida representa a posição do pico característicos da fase cúbica do CeO₂, enquanto que a linha tracejada representa a posição do pico característico do ZrO₂.

Por intermédio das curvas de difração apresentadas na Figura 5.6 nota-se claramente que quando os suportes foram submetidos a condições mais bruscas de calcinação, temperatura de 950 °C, houve uma separação entre as fases cúbica e tetragonal. Este resultado mostra que a formação da solução sólida entre estes óxidos mostrou-se altamente dependente da temperatura de tratamento térmico dos suportes. No entanto, estes dois picos podem ser ainda relativos a soluções sólidas, porém uma com estrutura cúbica rica em óxido de cério e outra, com estrutura tetragonal, rica em óxido de zircônio.

Yao e colaboradores [5] investigaram o comportamento dos óxidos cério-zircônio suportados em alumina em diferentes temperaturas de calcinação. Neste trabalho, os autores verificaram, por meio de difração de raios X, que para as amostras com teor de zircônio acima de 19% em mol submetidas à temperatura de calcinação de 1000 °C houve o aparecimento de uma fase tetragonal. No entanto, por meio de microscopia de transmissão os autores visualizaram que estas diferentes fases, constatadas no DRX das amostras, não consistiam de fases puras de céria ou zircônia e sim, de uma mistura de composições diferentes dos dois óxidos.

No presente trabalho, a composição da solução sólida foi estimada utilizando-se o mesmo procedimento proposto por Kozlov e colaboradores [24]. Os autores, no referido trabalho, calcularam a composição desta solução sólida correlacionando a posição do pico de difração do Ce (111) e dados de padrões de difração (JCPDS). Os valores do percentual molar de zircônio inserido na rede da céria encontram-se expostos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Estimativa da real composição da solução sólida entre os promotores CeO₂-ZrO₂ nos catalisadores.

Amostras	% Zr teórico	% Zr calculado	Composição estimada da solução sólida
P/CZA	50	25	P/C75Z25A
P/CZA-hs	50	19	P/C81Z19A-hs
P/CZ/A	50	6	P/C94Z6/A

Observando-se a Tabela 5.5 é possível perceber que apenas 50, 37 e 12% do valor total de zircônio adicionado a síntese foi inserido na rede da céria para os catalisadores de P/CZA, P/CZA-hs e P/CZ/A respectivamente. Desta maneira,

provavelmente, o restante do óxido de zircônio encontra-se na rede ou disperso na superfície da alumina.

5.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 5.7 apresenta os perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

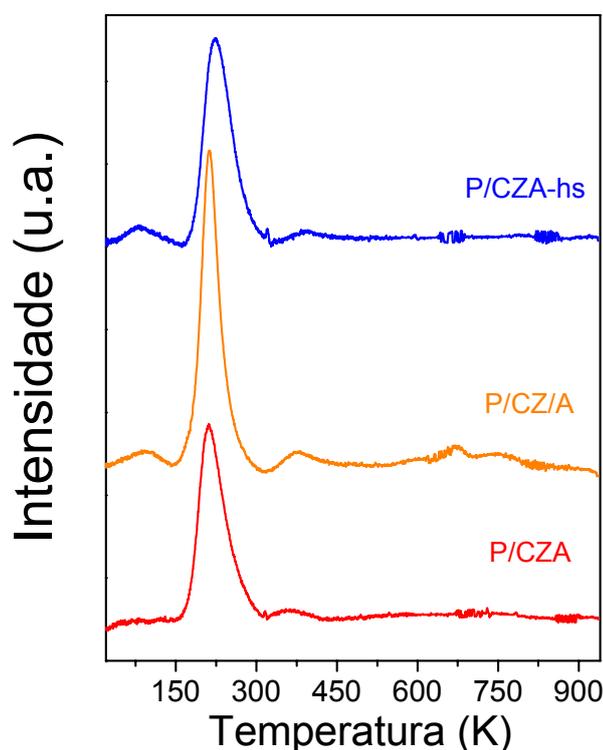


Figura 5.7: Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Através da Figura 5.7 é possível perceber que todos os catalisadores a base dos óxidos mistos de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ apresentaram comportamentos de redução bastante similares. Assim, nota-se um pico bastante intenso em torno de 210 °C relacionado à redução de espécies de platina do tipo [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s, [PtO_xCl_y]_s e PtO_x [88,98]. A amostra PCZA-hs apresentou um pequeno deslocamento na posição deste pico para maior temperatura (em torno de 220 °C).

Além disto, um pico de menor intensidade, em torno 360 °C, relacionado a redução do óxido de cério superficial promovido pelo metal nobre encontra-se presente para todas as amostras. Ainda, para a amostra P/CZ/A

observa-se a presença de um pequeno pico a elevada temperatura, em torno de 700 °C, relacionado à presença de óxido de cério bulk [88]. Esta amostra teve os precursores dos promotores óxidos impregnados sobre a alumina sol-gel, desta forma uma maior quantidade de óxido cério pode ter ficado sobre a superfície do catalisador, sinterizando durante o processo de calcinação, o que possivelmente provocou esta maior quantidade de óxido de cério bulk.

Estes resultados concordam com o menor valor de área superficial específica encontrado para esta amostra e também com os valores estimados para a composição da solução sólida desta amostra (P/C94Z6/A) que demonstraram que apenas 12% da zircônia foi introduzida na rede da céria. Assim, com uma maior quantidade de céria, maior a possibilidade de aglomeração deste óxido.

Por meio dos perfis de redução a temperatura programada apresentados na Figura 5.8 pode-se observar que todas as amostras apresentaram comportamentos diferentes após o primeiro ciclo de oxidação-redução (OR500), quando comparadas aos perfis de TPR das amostras frescas.

Nota-se que após este primeiro tratamento (OR500), todas as amostras apresentaram apenas um único pico (em torno de 180 °C para as amostras P/CZA e P/CZA-hs e 150 °C para a amostra P/CZ/A). Esta mudança no comportamento de redução, após o primeiro ciclo de tratamento em atmosfera oxidante, pode estar relacionado à ocorrência de uma re-dispersão da céria na superfície do catalisador.

De acordo com a literatura [24], devido ao Ce^{III} apresentar um maior raio iônico (1,1Å) quando comparado ao Ce^{IV} (0,97 Å) e ao Zr⁴⁺ (0,84 Å), esta espécie seria expulsa para a superfície do catalisador quando submetida a uma atmosfera redutora. Assim, somente uma parte do Ce^{IV} seria re-integrado a rede do CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ durante o processo de oxidação.

Ainda, de acordo com o proposto por Fornasiero e colaboradores [98] o pico de redução visualizado estaria relacionado à redução de espécies de Pt e aos óxidos de cério e cério-zircônio que estariam na superfície do catalisador. Uma menor área de redução foi evidenciada para este segundo TPR, isto pode estar relacionado a re-oxidação na temperatura de 500 °C que não seria suficiente para re-oxidar toda céria presente nas amostras [24].

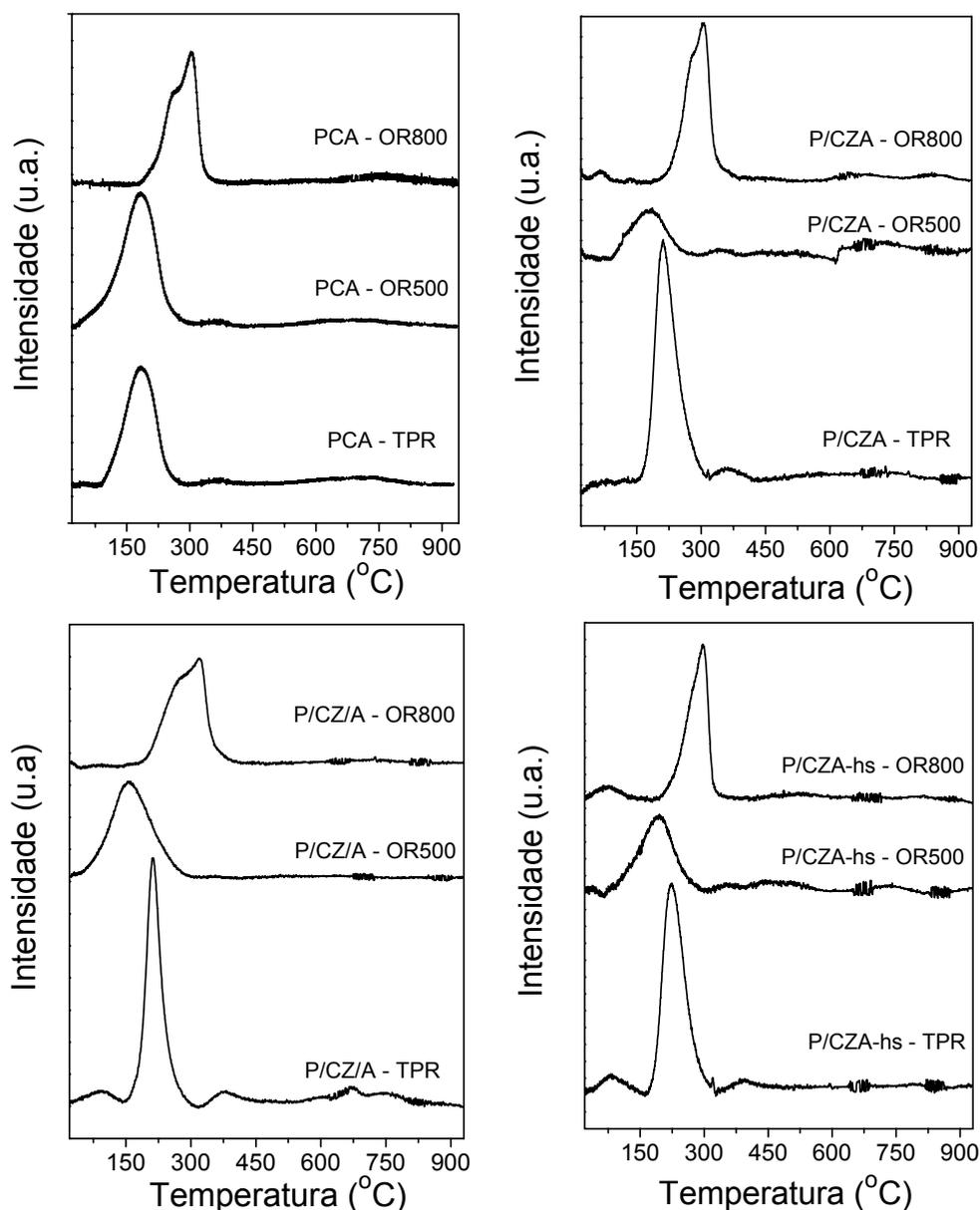


Figura 5.8: Ciclos de oxidação e redução (TPR - OR500 - OR800) para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

No que diz respeito ao terceiro perfil de redução a temperatura programada (Figura 5.8), realizado após o tratamento em ar a 800 °C nota-se a presença de um ombro em aproximadamente 280 °C e um pico de redução em torno de 300 °C. De acordo com o discutido no capítulo anterior (Capítulo 4, seção 4.3.2) para os catalisadores a base CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃, este comportamento pode ser atribuído a redução das partículas de platina aglomeradas e a redução da céria promovida pela por este metal.

5.5 Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)

As Figuras 5.9 a 5.11 mostram a espectroscopia de alta resolução da borda de absorção L_{III} da Pt para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ sob condições de redução a temperatura programada. O pico de alta intensidade evidenciado em 11564 eV para todas as amostras se refere a transições eletrônicas do estado 2p para o estado eletrônico desocupado 5d da borda L_{III} da Pt. Este pico é chamado de linha branca e está localizado a poucos eV acima da borda de absorção.

A intensidade da linha branca é afetada por diversos fatores intrínsecos e extrínsecos como: a interação com o suporte, ao tamanho das partículas e a interação com as moléculas absorvidas. Experimentalmente, a adsorção de H₂ em nanopartículas de Pt suportadas ocasiona um decréscimo da linha branca [100].

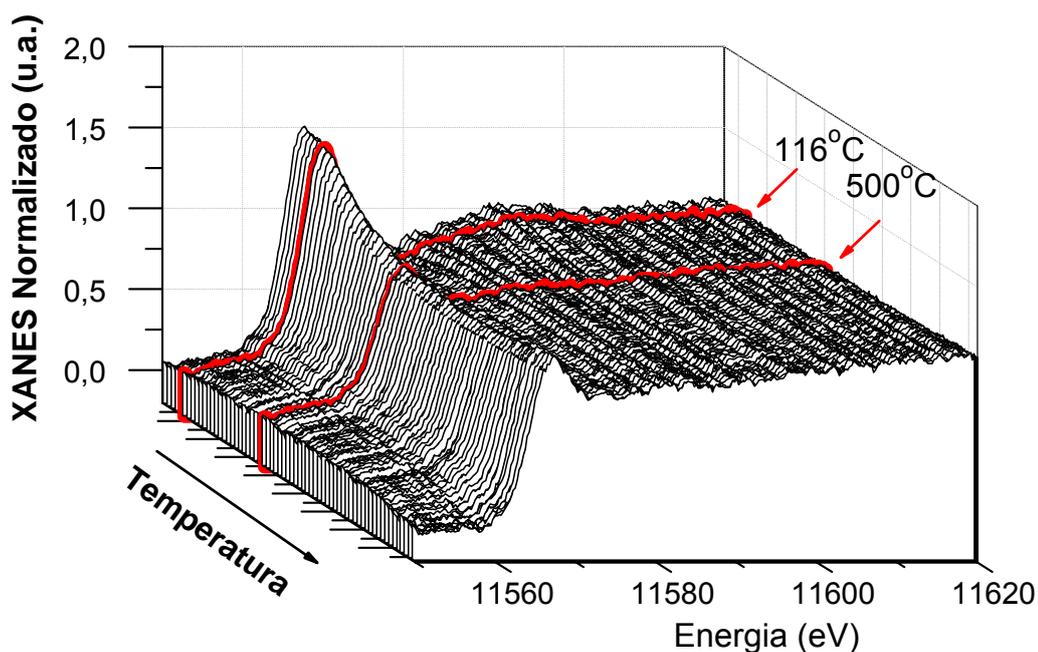


Figura 5.9: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/A durante experimento de redução a temperatura programada.

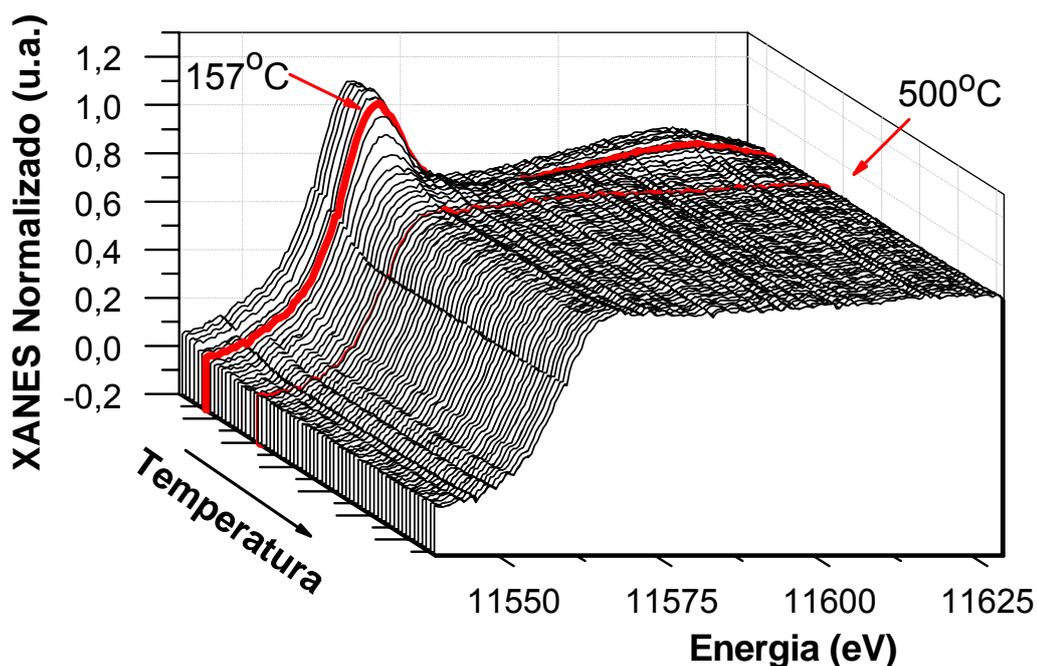


Figura 5.10: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CA durante experimento de redução a temperatura programada.

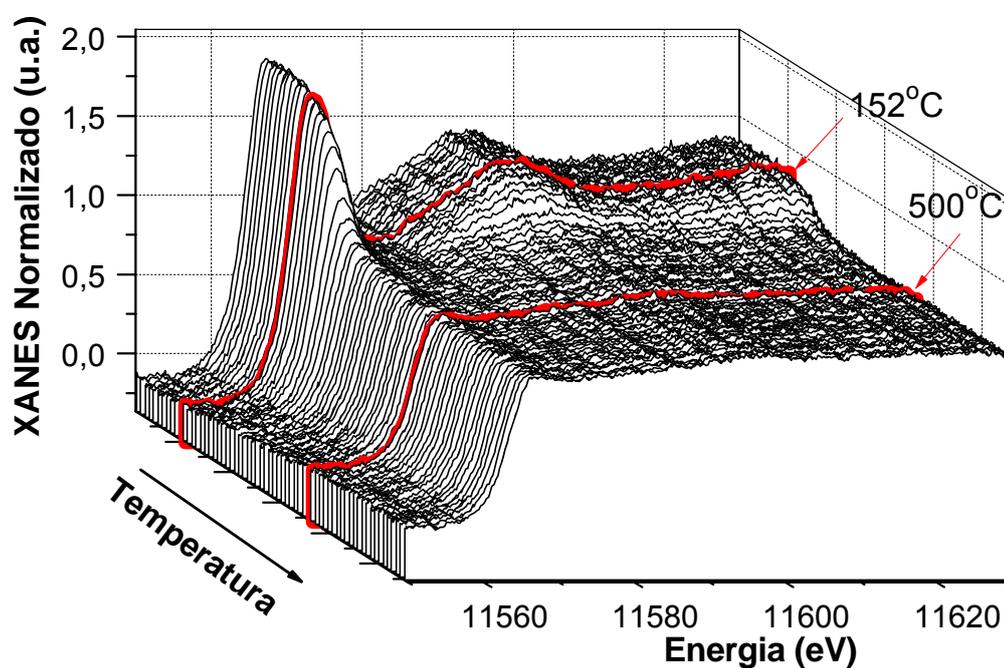


Figura 5.11: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CZA durante experimento de redução a temperatura programada.

Analisando-se as de Figuras 5.9 a 5.11 pode-se perceber que no catalisador de P/A as espécies de Pt começam a ser reduzidas em temperaturas em torno de 100°C, enquanto que para as amostras de P/CA e P/CZA estas espécies

começam a ser reduzidas em torno de 157°C e 152°C, respectivamente. Assim, estes picos de redução em temperaturas mais baixas podem ser relacionados, de acordo com verificado por intermédio dos experimentos de redução a temperatura programada para os catalisadores e também com o que afirma a literatura a respeito da redução destes tipos de amostra [88,98], a espécies de Pt do tipo [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s, [PtO_xCl_y]_s e PtO_x.

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as diferenças entre os estados de oxidação para as amostras de P/A e P/CZA. As comparações foram feitas entre os espectros das amostras oxidadas (espectros no início do experimento de redução a temperatura programada) e durante redução a 500 °C. A amostra de P/CA não foi incluída na comparação, uma vez que esta foi medida em período diferente; sendo assim, alguns fatores como relação sinal/ruído e intensidade podem estar alterados.

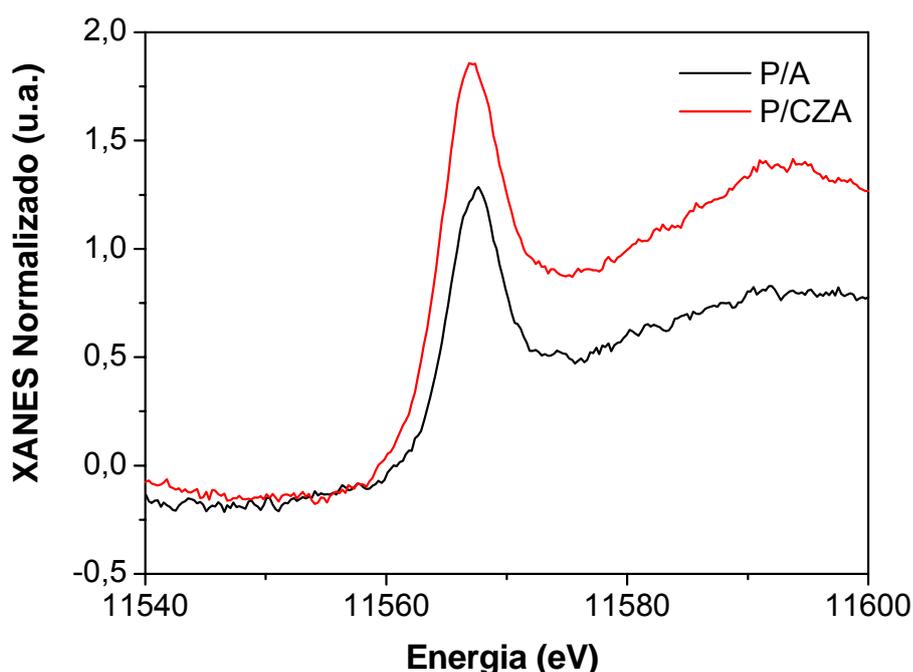


Figura 5.12: Comparação entre os espectros de XANES das amostras oxidadas de PA e PCZA. Estes espectros são referentes ao início do experimento de TPR.

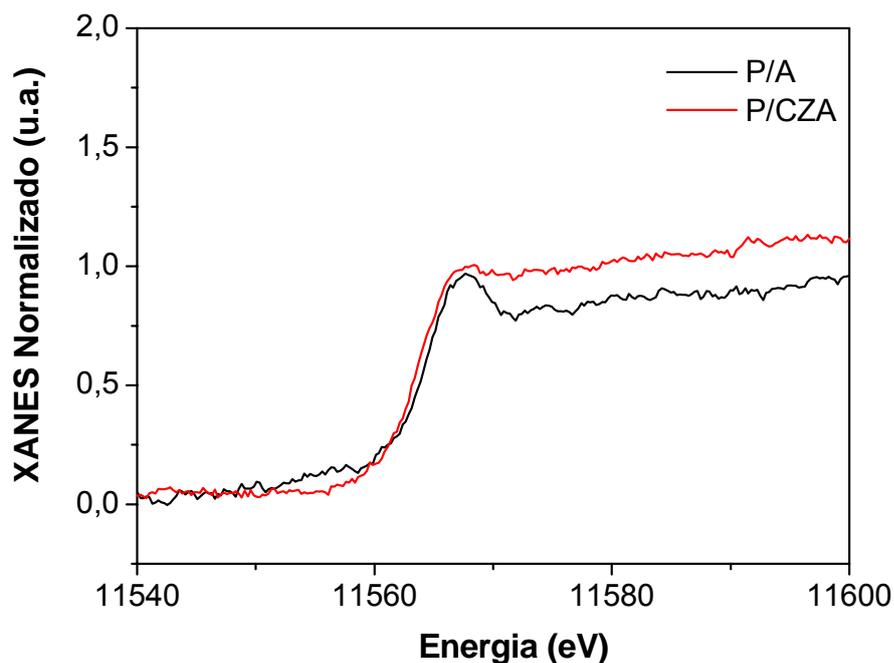


Figura 5.13: Comparação entre os espectros de XANES das amostras reduzidas de PA e PCZA. Estes espectros são referentes às amostras a 500 °C em 5% H₂/N₂.

Através da Figura 5.12 é possível perceber que a amostra de P/CZA apresenta uma maior intensidade da linha branca quando comparada com a amostra de P/A. Desta maneira é possível afirmar que no início dos experimentos de TPR a amostra P/CZA encontrava-se mais oxidada. Este resultado encontra-se dentro do esperado uma vez que neste tipo de suporte a transferência de oxigênio do suporte para a partícula metálica é maior quando comparada a amostra suportada apenas em alumina. No entanto, as amostras demonstram perfis muito semelhantes quando submetidas às condições de redução.

5.6 Oxidação Parcial do Metano

A Figura 5.14 mostra o teste de atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃. Os suportes dos catalisadores apresentados nesta figura foram submetidos à calcinação a 800 °C.

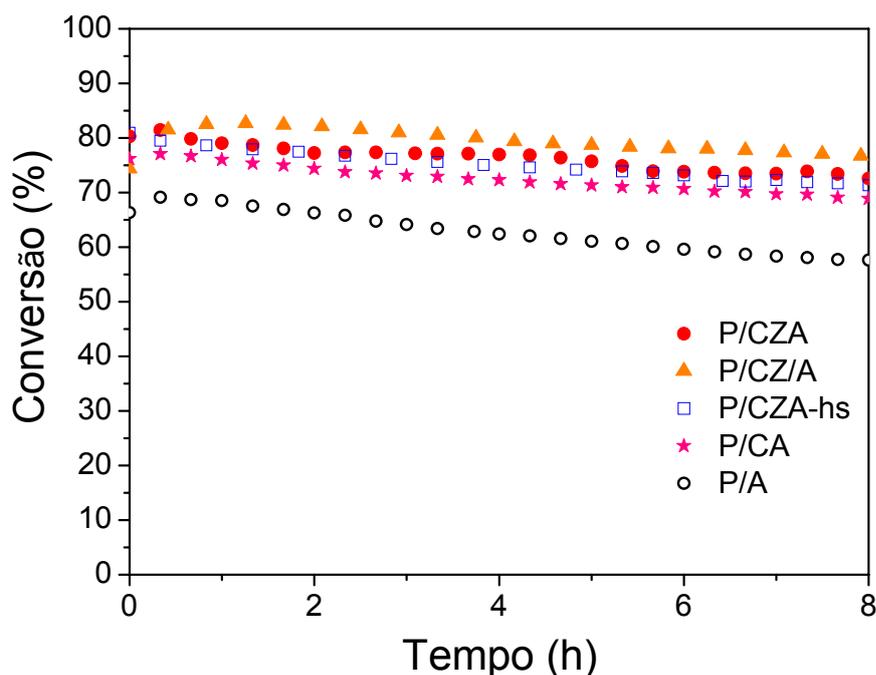


Figura 5.14: Teste de atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Conforme observado através dos testes de atividade catalítica, apresentados na Figura 5.14, os catalisadores contendo os óxidos de cério e de zircônio em sua composição apresentaram uma maior atividade na reação de oxidação parcial do metano (em torno de 75%), quando comparados a amostra suportada apenas em alumina (em torno de 60%). No entanto, não se observa diferenças significativas entre os desempenhos das amostras suportadas nos óxidos mistos. Desta maneira não foi possível observar, por intermédio da reação de oxidação parcial do metano, diferenças nos comportamentos das amostras preparadas por diferentes rotas de preparação.

Estes resultados estão em concordância com o comportamento muito similar encontrado nos ciclos de oxi-redução para estas amostras. Além disto, por intermédio da difração de raios X ficou evidenciado que para todos os métodos de preparação houve a formação da solução sólida entre os óxidos de cério e de zircônio, embora que com proporções diferentes dos referidos óxidos.

A Figura 5.15 apresenta a seletividade para a formação de CO e CO₂ durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

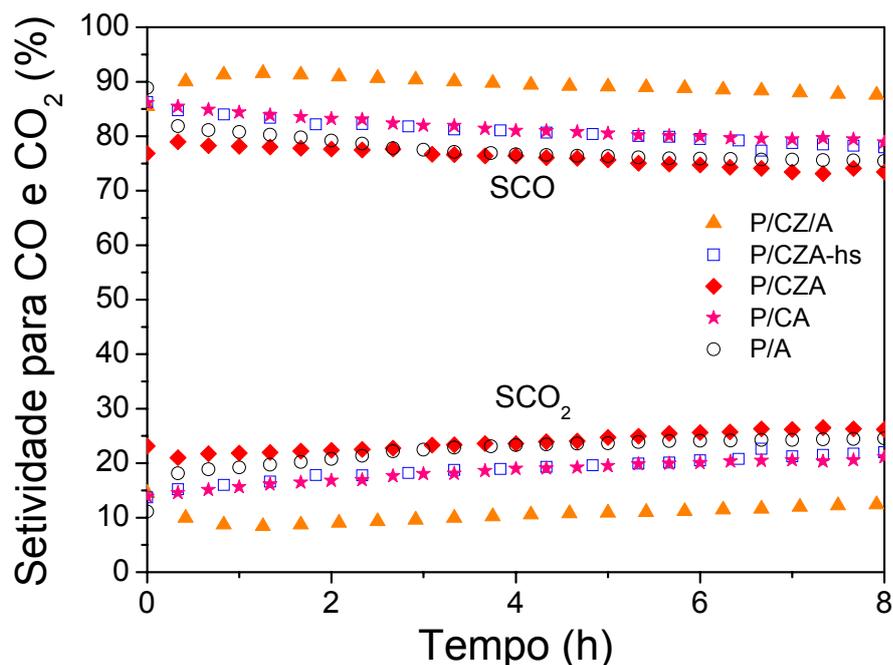


Figura 5.15: Seletividade para CO e CO₂ durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Através da Figura 5.15 pode-se notar que, com exceção da amostra P/CZ/A, todas as amostras demonstraram um comportamento bastante similar no que diz respeito a seletividade para CO e CO₂. O comportamento do catalisador P/CZ/A está de acordo com o maior valor de conversão do metano verificado para esta amostra. A reação de Boudouard (Equação 5.1) ou desproporcionamento de CO, a partir da qual há a deposição de coque na superfície do catalisador, pode ser responsável pelo aumento na seletividade de CO₂ e diminuição na concentração de CO. No entanto, de acordo com os resultados apresentados pode-se dizer que nenhuma amostra apresentou uma queda expressiva na seletividade de CO, ou seja, provavelmente nestas primeiras horas de reação, não houve uma grande formação de carbono na superfície do catalisador.



A Figura 5.16 apresenta a razão H₂/CO durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

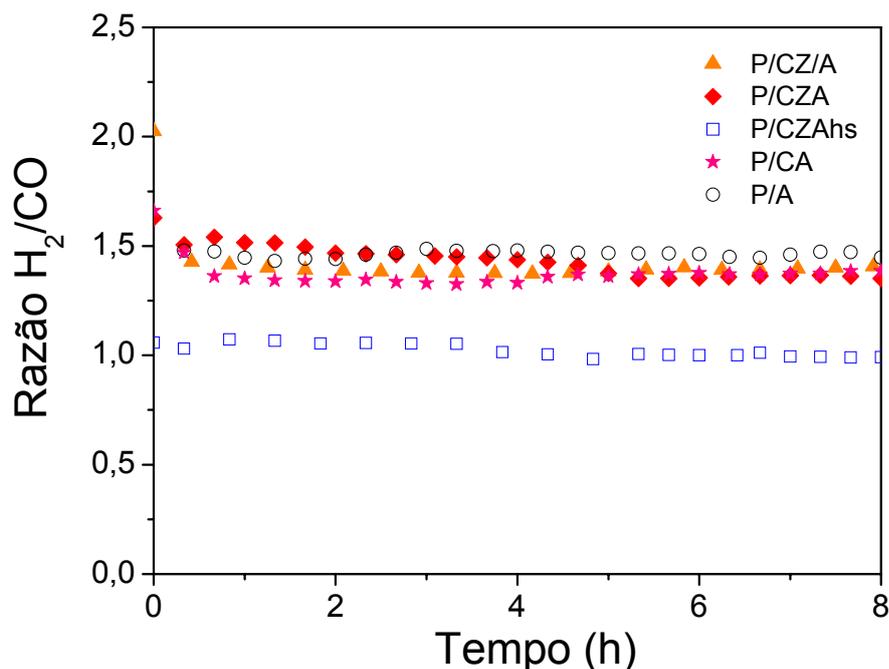


Figura 4.16: Razão H₂/CO durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

Os valores obtidos para a razão H₂/CO dos catalisadores, conforme pode ser observado na Figura 5.16, encontra-se em torno de 1,5 para todas as amostras, com exceção da P/CZ/A-hs que apresentou uma razão em torno de 1. Este menor valor pode estar relacionado à reação inversa de deslocamento gás-água (RWGSR), que pode estar ocorrendo em maior proporção para esta amostra. Esta reação (Equação 5.2) é responsável por transformar CO₂ e H₂ em CO e água, diminuindo desta forma a razão H₂/CO.



A Figura 5.17 apresenta a comparação entre o desempenho catalítico da amostra P/CZA submetida a diferentes temperaturas de calcinação dos suportes (800 e 950 °C).

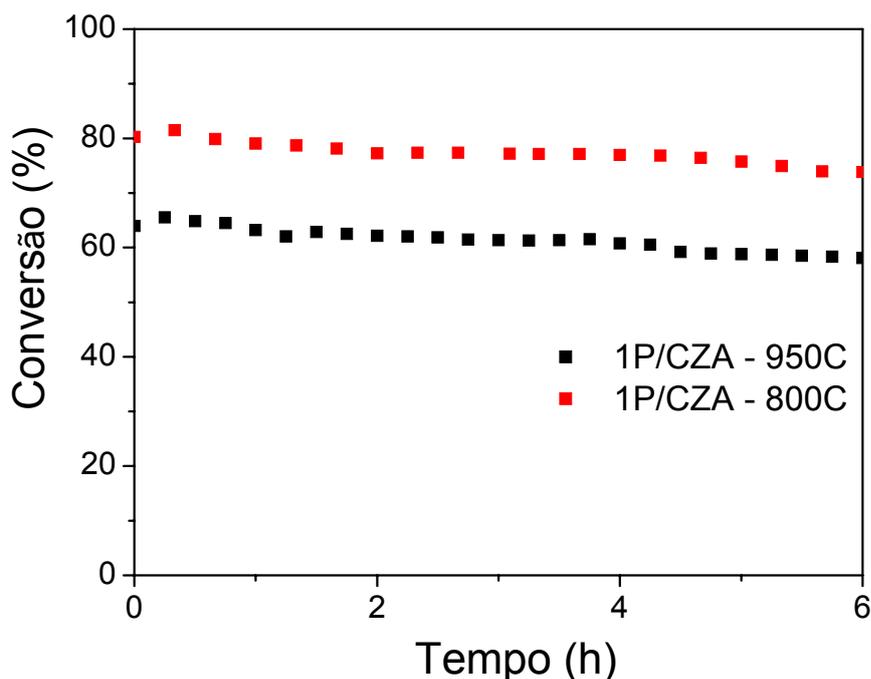


Figura 5.17: Teste de atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para o catalisador de P/CZA em diferentes temperaturas de calcinação do suporte.

Por meio dos resultados dos testes catalíticos apresentados na Figura 5.17, verifica-se que o catalisador submetido à maior temperatura de calcinação do suporte (950 °C) apresentou uma atividade catalítica em torno de 20% menor do que a amostra que teve o suporte calcinado a 800 °C.

Os resultados de difração de raios X (Figura 5.6) mostram que para esta amostra houve a separação das fases cúbica do óxido de cério e tetragonal do zircônio, devido à elevada temperatura de calcinação do suporte. Isto demonstra que a formação efetiva da solução sólida entre os óxidos promotores é um fator bastante importante para a atividade catalítica.

De acordo com a literatura [39,100], uma vez introduzido na rede da céria o zircônio proporciona vacâncias na rede da mesma. Desta forma, existe uma maior mobilidade do oxigênio, ajudando na limpeza da superfície catalítica contra depósitos carbonáceos. Além disto, uma maior temperatura de calcinação do suporte ocasiona a diminuição das propriedades texturais, da dispersão metálica e das propriedades oxi-redutoras o que se reflete diretamente na perda de atividade catalítica [8].

Todas as amostras (Figuras 5.14 e 5.17) apresentaram tendência à desativação durante a reação de oxidação parcial do metano. Este comportamento, de perda de atividade, nas primeiras horas de reação, está relacionado ao

crescimento da partícula metálica de platina e ao rearranjo do óxido de cério, conforme demonstrado anteriormente por intermédio dos ciclos de oxidação-redução (Figura 5.8).

As Figuras 5.18 a 5.20 apresentam os resultados de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção L_{III} da Pt para os catalisadores de P/A, PCA e P/CZA sob condições de oxidação parcial do metano.

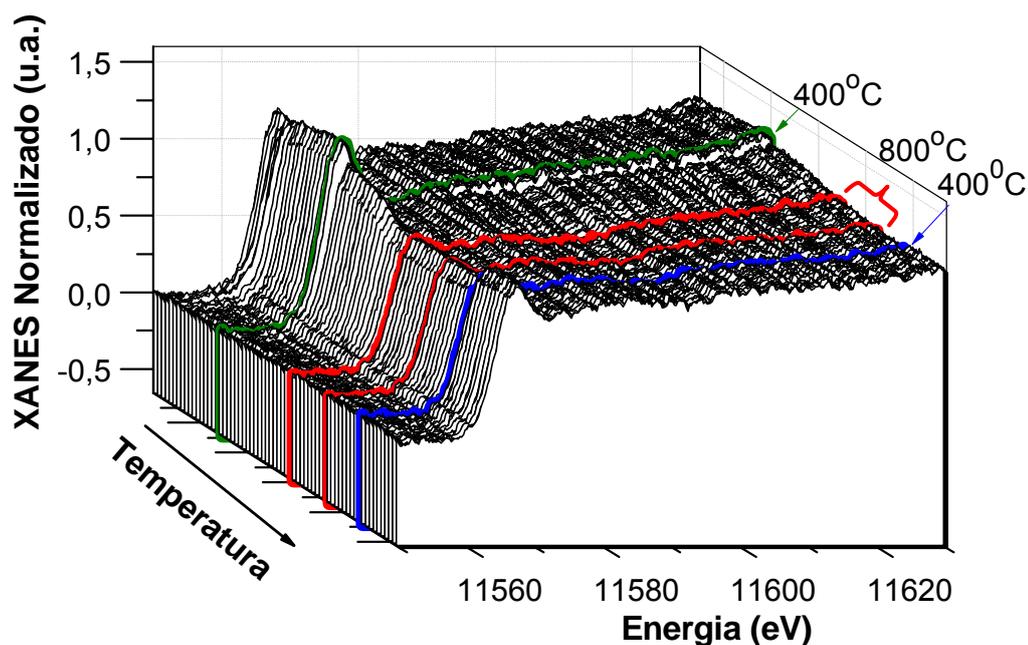


Figura 5.18: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/A sob condições de oxidação parcial do metano.

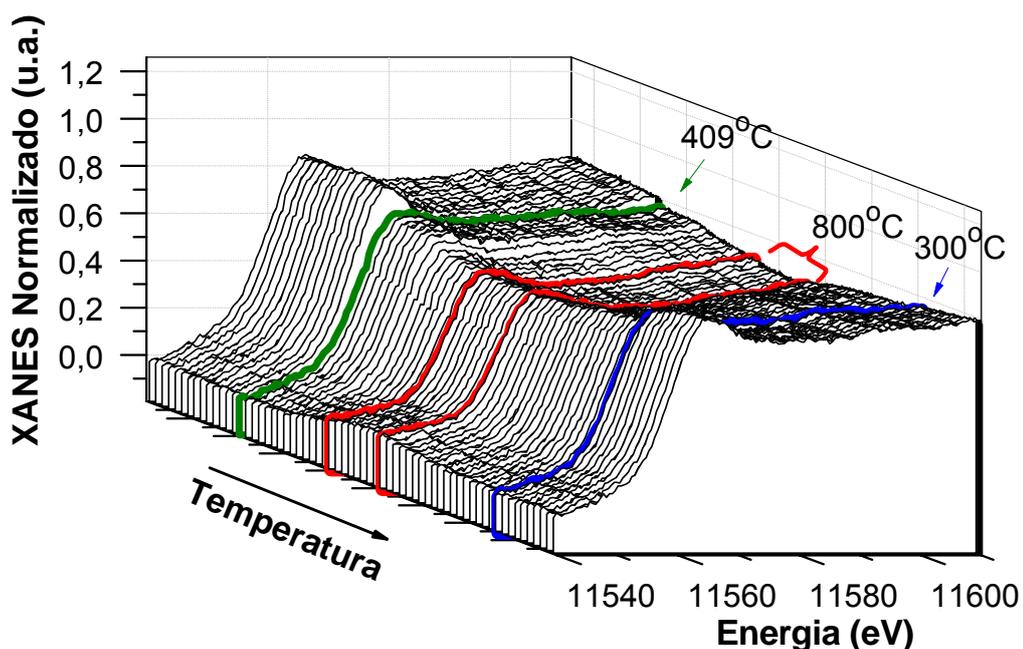


Figura 5.19: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CA sob condições de oxidação parcial do metano.

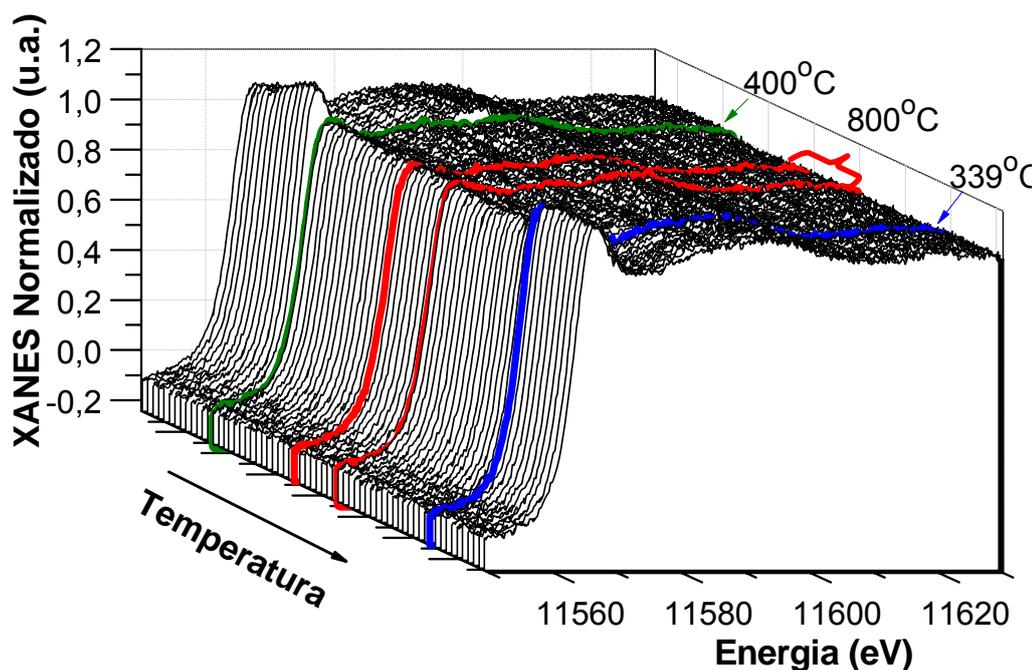


Figura 5.20: Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção do catalisador de P/CZA sob condições de oxidação parcial do metano.

Através das Figuras 5.18 a 5.20 é possível verificar que inicialmente, quando submetida à mistura de gases presentes na reação de oxidação parcial do metano, houve um aumento da linha branca das amostras, demonstrando, desta forma que houve uma pequena oxidação dos catalisadores. No entanto, em temperaturas próximas a 400 °C todas as amostras apresentaram uma queda abrupta desta linha, mostrando-se reduzidas.

Nota-se que, durante a reação de oxidação parcial do metano, os catalisadores encontram-se reduzidos e somente apresentam características de amostras oxidadas com o decréscimo da temperatura, apresentando um aumento abrupto da linha branca em torno de 400 °C para a amostra de P/A e 300 °C para as amostras de P/CA e P/CZA.

A repentina diminuição da intensidade da linha branca estaria relacionada à redução de espécies de PtO₂ pelo metano, aumentando o número de espécies de platina reduzidas (Pt⁰), as quais são sítios ativos para a reforma seca e reforma a vapor do metano [90].

Além disto, o aumento da linha branca com a diminuição da temperatura, verificado para todas as amostras, sugere que quanto menor a temperatura, na qual se tem este aumento da linha branca, maior a concentração de oxigênio nas amostras. Estes resultados estão de acordo com a literatura [14].

É possível perceber por meio dos espectros de XANES (Figuras 5.18 a 5.20) que os catalisadores suportados em cério ou em cério-zircônio tiveram a capacidade de se re-oxidarem a temperatura mais baixa, quando comparados com a amostra suportada somente em alumina. Isto indica a maior concentração de oxigênio apresentada por estas amostras.

5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

A Figura 5.21 apresenta as imagens de microscopia de transmissão eletrônica do catalisador PCZA reduzido a 500°C por 90 minutos.

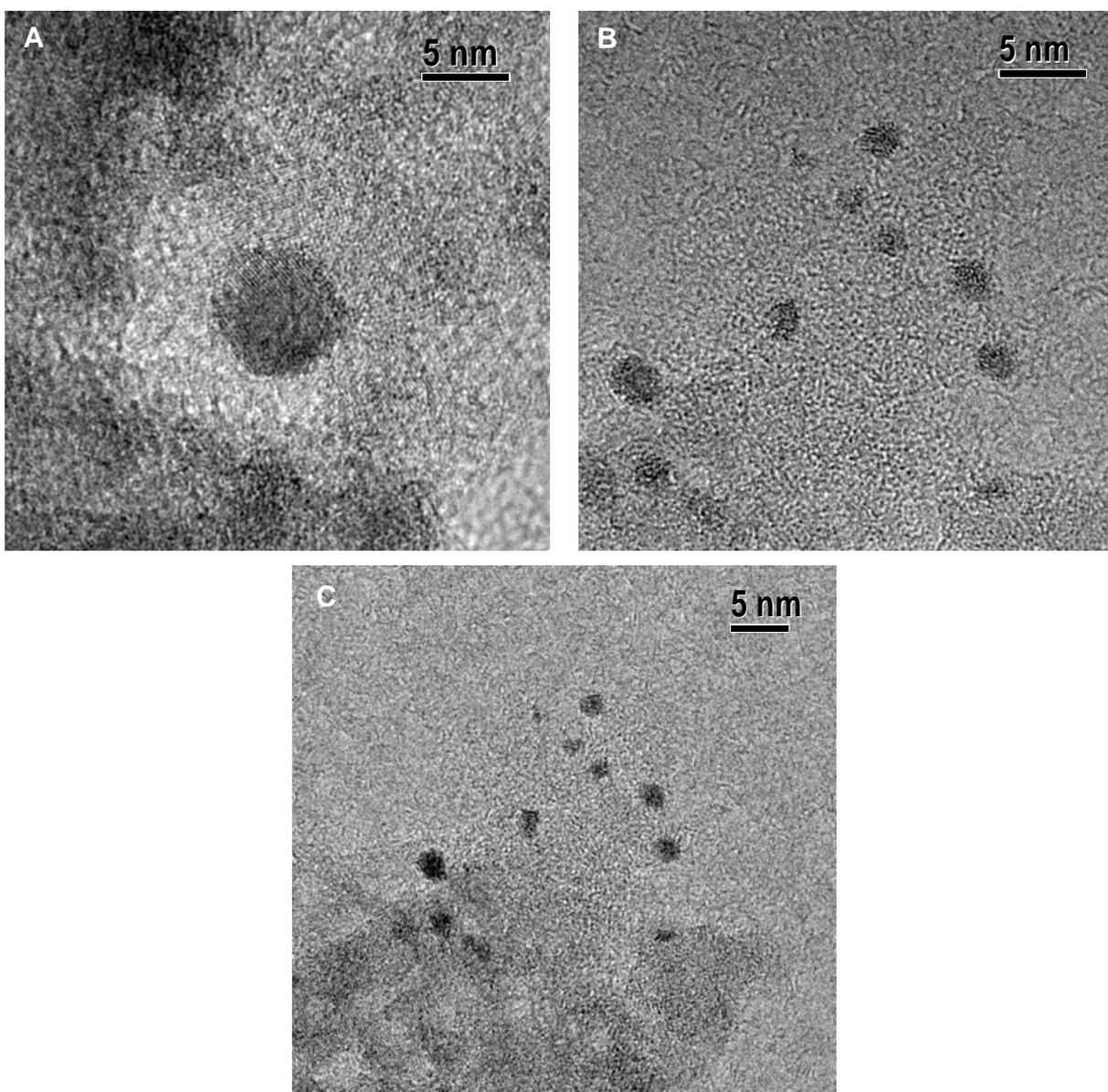


Figura 5.21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra P/CZA reduzida.

Analisando-se as imagens de TEM pode-se afirmar que as partículas encontram-se na faixa de 4 a 15 nm. Além disto, é possível perceber por meio da Figura 5.21a que algumas partículas metálicas de Pt encontram-se envolvidas pelo suporte.

A Figura 5.22 apresenta as imagens de microscopia de transmissão eletrônica do catalisador PCZA após ser submetido à reação de oxidação parcial do metano.

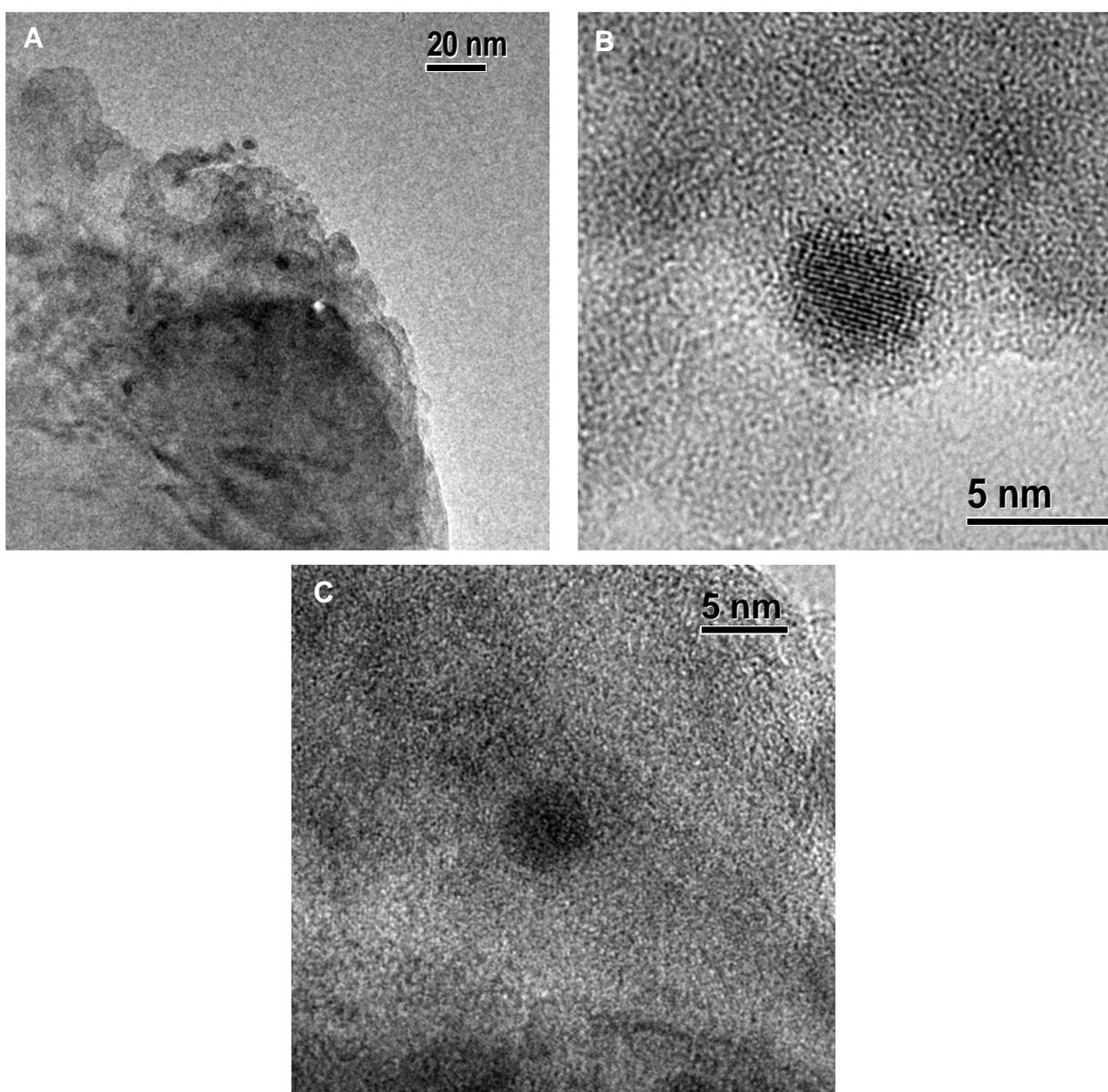


Figura 5.22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra P/CZA utilizada na reação de oxidação parcial do metano.

Através das imagens de microscopia realizadas após a reação de POM (Figura 5.22) pode-se constatar que não houve um crescimento expressivo das partículas de Pt após serem submetidas as condições adversas da reação. Também, através destas imagens não foi evidenciada a presença de coque nos catalisadores, confirmando a capacidade de remoção de depósitos carbonáceos da superfície catalítica apresentada por este tipo de suporte.

A obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão é um desafio grande quando se trata de suportes a base de cério, lantânio, zircônio. Por se tratarem de matrizes pesadas, o contraste nas imagens é bastante prejudicado. Desta maneira, a técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios -X (EDS) tem uma grande importância na identificação das partículas de Pt.

A Figura 5.23 apresenta a imagem de TEM de uma amostra P/CZA após a reação e os resultados para as análises de EDS das regiões 1 e 2 indicadas na figura. Para a realização da análise nestas regiões, utilizou-se uma sonda de 10 nm.

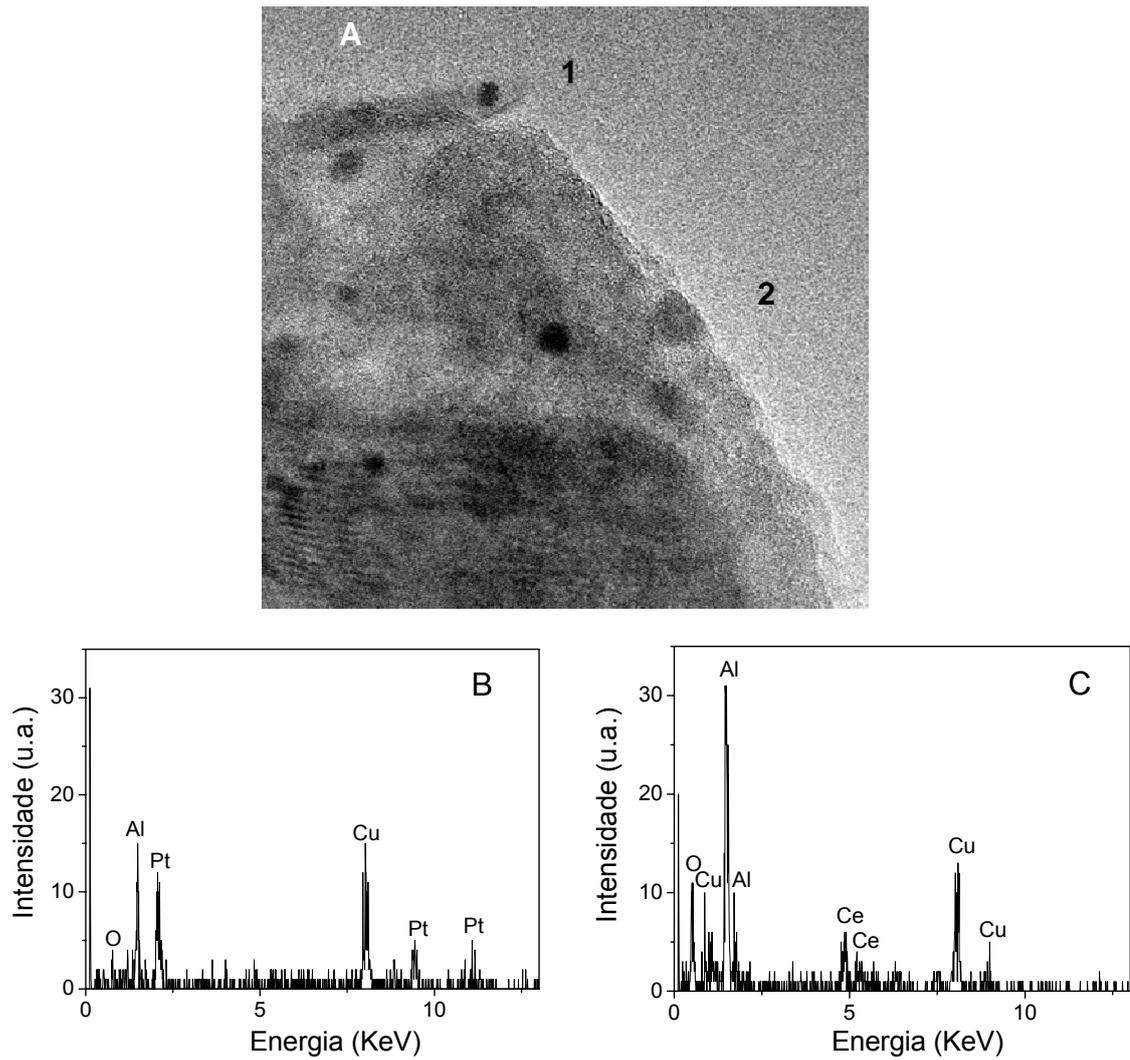


Figura 5.23: (A) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra P/CZA utilizada na reação de oxidação parcial do metano. Análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios -X (EDS): (B) região 1 e (C) região 2 indicadas na figura.

5.8 Conclusões Parciais

Neste trabalho, envolvendo os catalisadores de Pt/CeO₂-ZrO₂Al₂O₃, têm-se a necessidade da realização de técnica adicionais de caracterização para que com isto se possa descrever mais claramente as características que levam a tais comportamentos das amostras quando submetidos a reação de oxidação parcial do metano. Os resultados obtidos até o presente momento para estas amostras permitiram concluir que:

- ✓ A técnica sol gel demonstrou-se efetiva na obtenção de amostras mais homogêneas quando os óxidos de CeO₂-ZrO₂ foram adicionados a alumina sol gel.
- ✓ Foi possível a formação da solução sólida entre cério-zircônio para todas as rotas de preparação, quando os suportes foram submetidos a temperatura de 800 °C. No entanto, estas soluções apresentaram composições diferenciadas entre as amostras, dependendo da rota de síntese empregada.
- ✓ A amostra P/CZA apresentou a melhor composição da solução sólida, demonstrando-se a rota de síntese mais adequada.
- ✓ Os catalisadores de Pt suportados nos óxidos mistos de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ apresentaram comportamento de re-dispersão do suporte, quando submetidos a atmosferas oxi-redutoras, levando a um maior contato entre metal suporte.
- ✓ A atividade na oxidação parcial do metano para os catalisadores suportados nos óxidos mistos apresentou valores superiores do que a amostra suportada apenas em alumina. O desempenho catalítico mostrou-se dependente da formação ou não da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio.

Capítulo 6

6 Conclusão

O método sol gel demonstrou-se apropriado para a síntese dos catalisadores de Pt suportados em alumina promovida com os óxidos de cério, zircônio e lantânio.

A adição de CeO_2 , La_2O_3 e ZrO_2 ocasionou modificações texturais, estruturais e no comportamento de oxi-redução dos catalisadores. A mobilidade do suporte foi evidenciada quando as amostras foram submetidas a condições redutoras. Estas amostras apresentaram também, maior capacidade de oxi-redução, quando comparadas com os catalisadores suportados em alumina não promovida.

Assim, a maior interface metal suporte proporcionou um melhor desempenho nas reações de reforma do metano, evidenciado para os catalisadores promovidos. A leve desativação evidenciada para estas amostras foi atribuída à mobilidade do suporte, quando submetidas às condições das reações de reforma. Já para as amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a desativação está provavelmente ligada ao crescimento das partículas metálicas e a deposição de coque.

Capítulo 7

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para o aprimoramento do estudo dos catalisadores abrangidos neste trabalho algumas sugestões para futuros trabalhos são listadas a seguir.

Sistema Pt/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃

- ✓ Realização de medidas de capacidade de estocagem de oxigênio: para que se torne possível a comparação desta propriedade entre as amostras e, desta maneira, se possa visualizar de forma mais clara a mobilidade de O₂ nos catalisadores.
- ✓ Visualização das amostras após cada uma das etapas dos ciclos de oxidação-redução por microscopia eletrônica de transmissão. Neste sentido, poderiam ser realizadas também, medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para que se possa obter informações a respeito da superfície destes catalisadores após serem submetidos a tais condições.
- ✓ Medidas de espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS) *in situ*: para que se verifique as interações entre a Pt e seus átomos vizinhos nas condições de reação. Buscando, desta maneira, esclarecer as diferenças entre as amostras.
- ✓ Variação do teor de Pt: investigando-se qual o efeito de diferentes cargas da fase ativa, escolhendo-se para isto um determinado suporte, provavelmente o mais ativo, e comparando com amostras não promovidas.

Sistema Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃

Para que melhores conclusões possam ser formadas a respeito do sistema em questão, diversas técnicas de caracterização necessitam ser efetuadas.

- ✓ Medida de energia de ativação aparente por meio da reação de reforma a vapor do metano, dispersão metálica aparente por meio da reação de desidrogenação do cicloexano e frequência de reação (TOF).
- ✓ Medida da capacidade de estocagem de oxigênio das amostras.
- ✓ Realização de experimentos de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS-CO), na tentativa de se visualizar diferenças entre os tipos de sítios de Pt formados.
- ✓ Realização de experimentos *in situ* de XANES e EXAFS, visando a caracterização das amostras frente as condições reacionais.

Referências Bibliográficas

1. Rostrup-Nielsen, J R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, v. 63, p. 159-164, **2000**.
2. Rostrup-Nielsen, J.R. Syngas in perspective. *Catalysis Today*, v. 71, p. 243-247, **2002**.
3. Aasberg-Petersen, K. *et al.* Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. *Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 253-261, **2003**.
4. Damyanova, S. *et al.* Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 337, p. 86-96, **2008**.
5. Yao, M. H., *et al.* An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria–zirconia. *Journal of Catalysis*, v. 166, p. 67-74, **1997**.
6. Araujo, J. C. S. *Efeito do La no desempenho e nas propriedades dos catalisadores de Pt/Al₂O₃ aplicados a reações de reforma e oxidação parcial do metano*. Tese de Doutorado. **2008**.
7. Wei, J. & Iglesia, H. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rodium. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 116-127, **2004**.
8. Mortola, V. B., *et al.* Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalyst—Effect of the thermal treatment of the support. *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 906-912, **2008**.
9. Navarro, R. M. *et al.* Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 55, p. 229-241, **2005**.

10. Silva, P. P. *et al.* Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts - effect of preparation methods. *Catalysis Today*, v. 101, p. 31-37, **2005**.
11. Nagai, Y., *et al.* Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. *Journal of Catalysis*, v. 242, p. 103-109, **2006**.
12. Wynblatt, P. Particle growth in model supported metal catalysts - II. Comparison of experiment with theory. *Acta Metallurgica*, v. 24, p. 1175-1182, **1976**.
13. Bengard, H. S. *et al.* Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 365-384, **2002**.
14. Wang, D. *et al.* Reaction mechanism and role of the support in the partial oxidation of methane on Rh/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 159, p. 418-426, **1996**.
15. Gheno, S. M. *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over Ru/zeolite catalysts modified with Ti. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 198, p. 263-275, **2003**.
16. Araujo, J. C. S. *et al.* The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 84, p. 552-562, **2008**.
17. Ferreira, A. P. *et al.* Design Pt catalysts by sol-gel chemistry: influence of the Pt addition methods on catalysts stability in the partial oxidation of methane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 167, p. 511-516, **2007**.
18. Santos, A. C. S. F. *et al.* The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 290, p. 123-132, **2005**.

19. Damyanova, S. & Bueno, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 135-150, **2003**.
20. Vazquez, A. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 167, p. 91-99, **2001**.
21. Deganello, F. & Martorana, A. Phase analysis and oxygen storage capacity of ceria-lanthana-based TWC promoters prepared by sol-gel routes. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 163, pp. 527-533, **2002**.
22. Deganello, F.; Longo, A. & Martorana, A. EXAFS study of ceria-lanthana-based TWC promoters prepared by sol-gel routes. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, p. 289-298, **2003**.
23. Alvarez-Galvan, M. C. *et al.* Performance of La,Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 652 – 663, **2008**.
24. Kozlov, A. I. *et al.* 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**.
25. Mortola, V. B. *et al.* The performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts on the partial oxidation and autothermal reforming of methane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 167, p. 409-414, **2007**.
26. Feio, L. S. F. *et al.* The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 107-116, **2007**.

27. Rossignol, S. & Kappenstein, C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, p. 51-58, **2001**.
28. Johnson, M. F. L. Surface area stability of alumina. *Journal of Catalysis*, v. 123, p. 245-259, **1990**.
29. Mattos, L. V. *et al.* Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, v. 77, p. 245–256, **2002**.
30. COMPAGAS. Disponível em: <www.compagas.com.br>. Acesso em 26 de março de 2010.
31. GasNet. Disponível em: <www.gasnet.com.br>. Acesso em 26 de março de 2010.
32. Samuel, P. GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis. *Bulletin of the Catalysis society of India*, v. 2, p. 82-99, **2003**.
33. Otsuka, K. *et al.* Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152-160, **1998**.
34. Fox, J. M. The different catalytic routes for methane valorization: an assessment of processes for liquid fuels. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 35, p. 169-212, **1993**.
35. Dry, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, v. 71, p. 227-241, **2002**.
36. Wilhelm, D. J. *et al.* Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 139–148, **2001**.

37. Donazzi, A. *et al.* Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/ α -Al₂O₃ catalyst. Part I: Kinetic study in annular reactor. *Journal of Catalysis*, v. 255, p. 241-258, **2008**.
38. Hickman, D. A. & Schmidt, L. D. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *Science*, v. 259, p. 343-346, **1993**.
39. Mattos, L. V. *et al.* Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce–ZrO₂ catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 147-161, **2003**.
40. Choudhary, T. V. & Goodman, D. W. Methane activation on Ni and Ru model catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, p. 9-18, **2000**.
41. Wei, J. & Iglesia, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 370-383, **2004**.
42. Jones, G. *et al.* First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 147-160, **2008**.
43. Bartholomew, C. H. Catalyst Deactivation. *Chemical Engineering*, v. 91, p. 96-112, **1984**.
44. Forzatti, P. & Lietti, L. Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, v. 52, p. 165-181, **1999**.
45. Lai, X. & Goodman, D. W. Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 162, p. 33-50, **2000**.

46. Bartholomew, C. H. Sintering kinetics of supported metals: perspectives from a generalized power law approach. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 88, p. 1-18, **1994**.
47. Wanke, S. E. & Flynn, P. C. The sintering of supported metal catalysts. *Chemical and Materials Engineering*, v. 12, p. 93-135, **1975**.
48. Lieske, H. *et al.* Reactions of platinum in oxygen and hydrogen treated Pt/ α -Al₂O₃ Catalysts-I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 8-16, **1983**.
49. Barrera, A. *et al.* Structural properties of Al₂O₃-La₂O₃ binary oxides prepared by sol-gel, *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 640-648, **2007**.
50. Butt, J. B.; Delgado-Dia, S. & Muno, W. E. Effects of coking on the transport properties of H-mordenite. *Journal of Catalysis*, v. 37, p. 158-165, **1975**.
51. Ozawa, Y. & Bischoff, K. B. Coke formation kinetics on silica-alumina catalyst. Basic experimental data. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 7, p. 67-71, **1968**.
52. Bartholomew, C. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 17-60, **2001**.
53. Gonzalez, R. D.; Lopez, T. & Gomez, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 35, p. 293-317, **1997**.
54. Balakrishnan, K. & Gonzalez, R. D. Preparation of Pt/Alumina catalysts by sol-gel method. *Journal of Catalysis*, v. 144, p. 395-413, **1993**.
55. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science - The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, San Diego, California, USA, **1990**.

56. Kim, S. M. *et al.* Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 104, p. 56-61, **2007**.
57. Holmgren, A. & Andersson, B. Oxygen storage dynamics in Pt / CeO₂ / Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 14-25, **1998**.
58. Damyanova, S. *et al.* Characterization of ceria-coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, **2002**.
59. Feio, L. S. F. *et al.* The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 107-116, **2007**.
60. Riguetto, B. A. *et al.* 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*, v. 108, p. 5349-5358, **2004**.
61. Hori, C. E. *et al.* Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, p. 105-117, **1998**.
62. Rogemond, E. *et al.* Characterization of model Three-Way Catalysts. I. Determination of the accessible metallic area by cyclohexane aromatization activity measurements. *Journal of Catalysis*, v. 166, p. 229-235, **1997**.
63. Wendhausen, P. A. P. *Apostila de Análises Térmicas*. Florianópolis, Santa Catarina, 2002.
64. Rinaldi, R. & Schuchardt, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂. *Journal of Catalysis*, Vol. 227, p. 109-116, **2004**.

65. Wang, J. A. *et al.* Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. *Journal of Physics Chemistry*, v. 103, p. 299-303, **1999**.
66. Nguéfack, N. *et al.* Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, p. 4279-4289, **2003**.
67. Vratny, F, Kern, S & Gugliotta, F. The thermal decomposition of cerium (III) nitrate hydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. v. 17, p. 281-285. **1961**.
68. Arai, H. & Machida, M. Thermal stabilization of catalysts supports and their application to high-temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 161-176, **1996**.
69. Tsukada, T. *et al.* Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 549-553, **1998**.
70. Digne, M. *et al.* Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 54-68, **2004**.
71. 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. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.
72. Bensalem, A.; Muller, J. C. & Bozon-Verdura, F. From bulk CeO_2 to supported cerium-oxygen clusters: a diffuse reflectance approach. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, p. 153-154, **1992**.
73. Liotta, L. F. & Deganello, G. Thermal stability, structural properties and catalytic activity of Pd catalysts supported on Al_2O_3 - CeO_2 -BaO mixed oxides

- prepared by sol–gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 204-205, p. 763-770, **2003**.
74. Yang, Z. et al. Comparison of effect of La-modification on the thermostabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29, p. 185–194, **2001**.
75. Meunier, F. C. et al. Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by DRIFTS over a Au/Ce(La)O₂ 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**.
76. Jacobs, G. et al. 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**.
77. Faria, W. L. S. et al. In situ characterizations of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of propane. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 217-224, v. 92, **2009**.
78. Yates, J. T. & Xu, J. 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**.
79. Papavasiliou, A. et al. Development of a Ce–Zr–La modified Pt/g-Al₂O₃ TWCs' washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behavior and thermal durability. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 162-174, **2009**.
80. Bourane, A. & Bianchi, D. Heats of adsorption of the linear CO species on Pt/Al₂O₃ using infrared spectroscopy: impact of the Pt dispersion. *Journal of Catalysis*, v. 218, p. 447-452, **2003**.

81. Fan, J. *et al.* The SMSI between supported platinum and CeO₂–ZrO₂–La₂O₃ mixed oxides in oxidative atmosphere. *Catalysis Today*, v. 126, p. 303–312, **2007**.
82. Perrichon, V. *et al.* Metal dispersion of CeO₂–ZrO₂ supported platinum catalysts measured by H₂ or CO chemisorption. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, p. 1–8. **2004**.
83. Tanaka, K. & White, J. M. Infrared studies of CO adsorption on reduced and oxidized Pt/TiO₂. *Journal of Catalysis*, v. 79, p. 81–94, **1983**.
84. Passos, F. B. *et al.* Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catalysis Today*, v. 101, p. 23–30, **2005**.
85. Farias, A. M. D.; 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**.
86. Pantu, P. & Gavalas, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v. 223, p. 253–260, **2002**.
87. Feio, L. S. F. *et al.* Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂–Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v. 348, p. 183–192, **2008**.
88. Yao, H. C. & Yao, Y. F. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen Storage. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254–265, **1984**.
89. Sum, K.; Wang, W. & Xu, X. Characterization and catalytic performances of La doped Pd/CeO₂ catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*. v. 268, p. 107–113, **2004**.

90. Silva, F. A. *et al.* Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria–zirconia mixed oxide and of metal content. *Applied Catalysis A: General*, v. 364, p. 122-129, **2009**.
91. Weng, W. Z. *et al.* Mechanistic study of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium and ruthenium catalysts using in situ time-resolved FTIR spectroscopy. *Catalysis Today*, v. 63, p. 317-326, **2000**.
92. Ruiz, J. A. C. *et al.* Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 259-267, **2008**.
93. Boumaza, A, *et al.* Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 1171–1176, **2009**.
94. Silva, F. *et al.* The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts on the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 145-152, **2008**.
95. Bozo, C. Gaillard, F. & Guilhaume, N. Characterisation of ceria–zirconia solid solutions after hydrothermal ageing. *Applied Catalysis A: General*, v. 220, p. 69-77, **2001**.
96. Martínez-Arias, A. *et al.* Characterization of high surface area Zr-Ce (1:1) mixed oxide prepared by a microemulsion method. *Langmuir*, v. 15, p. 4796-4802, **1999**.
97. Nunam, J. G. Physico-chemical and catalytic properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions supported and dispersed on gamma-Al₂O₃. *SAE Paper*, v. 970467. **1996**.

98. Fornasiero, P. *et al.* Interaction of molecular hydrogen with three-way catalyst model of Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ type. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 204-205, p. 683-691, **2003**.
99. Ramallo-López, J. M. & Requejo, F. G. X-ray absorption fine structure studies of fundamental properties of nanostructures. *Recent Advances in Nanoscience*, p. 1-41, **2007**.
100. Trovarelli, A. *et al.* Nanophase Fluorite-Structured CeO₂-ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling. *Journal of Catalysis*, v. 169, p. 490-502, **1997**.

Parte II: Doutorado Sandwich

Avaliação do processo de cristalização de ZSM-5 nano-particulada com alto rendimento e elevado teor de alumínio

RESUMO

ZSM-5 nano-particulada com alta cristalinidade, elevado teor de Al na rede (Si/Al=25) e baixo grau de aglomeração, foi sintetizada usando NaCl como precursor de Na⁺, onde a razão Na/Al foi igual a unidade. Quando NaCl foi adicionado no início da síntese, aglomerados na forma de cubos, entre 100-150 nm, formados de partículas cristalinas primárias de 60 nm de ZSM-5, foram sintetizados com apenas 2 horas de tratamento hidrotérmico a 165 °C. O processo de cristalização foi monitorado por meio de técnicas de caracterização como a espectroscopia de refletância difusa, ressonância magnética nuclear do ²⁹Si, ²⁷Al, ¹³C, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Por meio dos resultados obtidos se propôs que a cristalização das partículas nanocristalinas de ZSM-5 de ~60 nm ocorreu via uma não convencional transformação de estado sólido.

Palavras Chave: ZSM-5 Nanocristalina. Elevado Teor de Al. Síntese Rápida.

ABSTRACT

Synthesis of highly crystalline nanosized ZSM-5 particles, rich in framework Al content (Si/Al=25) and low in the degree of intergrowth, was accomplished by using NaCl as the precursor for Na⁺ in a solution, where the Na/Al ratio was unity. When NaCl was added at the start of synthesis, 100-150 nm cubic clusters, of 60 nm primary crystallites of ZSM-5, was synthesized with only 2 h hydrothermal treatment at 165 °C. The crystallization process was followed by multiple characterization techniques such as diffuse reflectance, ²⁹Si, ²⁷Al, ¹³C MAS NMR, TEM and XRD spectroscopy. The crystallization of such ~60 nm ZSM-5 nanocrystallites occurred via an abrupt, unconventional solid phase transformation. A model of the crystallization process was proposed based on the spectroscopic characterization.

Keywords: Nanocrystalline ZSM-5. Al Rich. Facile Synthesis.

Capítulo 1

1 Introdução

ZSM-5 é muito utilizada como catalisador e para aplicações que envolvem separações. Isto porque este material apresenta uma configuração de canais que oferecem seletividade de forma em escala molecular [1]. Assim, quando utilizada como suporte em um catalisador, seus canais confinados controlam o tamanho dos clusters metálicos, que são os sítios ativos que residem dentro destes canais [2].

Existem métodos bem estabelecidos para a síntese de ZSM-5, através dos quais materiais com estruturas bem formadas e cristais com dimensões na ordem de micrometro podem ser obtidos rotineiramente. Entretanto, existem aplicações onde a difusão no interior do poro em grandes cristais é indesejável e, resultam em taxas de reações inferiores ou baixas seletividades para os produtos de interesse. Por exemplo, em uma reação em série $A \rightarrow B \rightarrow C$, onde B é o produto de interesse, é desejável que B tenha um curto caminho difusional para fora da zeólita, para minimizar o seu tempo de residência nos poros reativos.

No mesmo sentido, surgem as reações de transformação do metano em hidrocarbonetos de maior peso molecular, como por exemplo, as reações de acoplamento oxidativo do metano, as quais visam à transformação do CH_4 em etano e etileno. No entanto, benzeno, que em alguns casos não é um dos produtos desejáveis, pode ser formado em grandes proporções se tempos de residência maiores forem aplicados [3,4].

Algumas das estratégias, para se obter materiais que proporcionem um curto caminho difusional, incluem a introdução de mesoporosidade controlada via desaluminação ou dessilicação e a síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas [5,6]. O uso de ZSM-5 em dimensões nanométricas é ainda uma aproximação bastante atrativa. Serrano e colaboradores [7] mostraram que ZSM-5 nanocristalina é mais ativa e seletiva do que ZSM-5 microcristalina, em catalisar o rearranjo do epóxido. Além disto, ZSM-5 nano-particuladas podem ter outras aplicações, tais como para a preparação de filmes e membranas zeolíticas [8].

Assim, nos últimos anos um grande esforço em sintetizar ZSM-5 nanocristalina vêm sendo feito [9,10].

Existem muitos problemas associados à síntese de nanozeólitas, os quais incluem baixo rendimento [11] e a tendência a aglomeração dos cristais em partículas maiores quando a razão Si/Al é baixa [10]. O alto grau de aglomeração representa uma desvantagem da síntese destes nanomateriais. Além disto, ZSM-5 com alto conteúdo de Al é altamente desejável para a aplicação em catálise. Esta rede de Al pode funcionar tanto como sítio ativo ou como ponto de ancoramento para sítios catalíticos (via troca iônica, por exemplo).

Alguns trabalhos [12,13] reportam que produtos amorfos são formados ao invés da estrutura cristalina MFI quando a razão Si/Al ≤ 50 . Um método utilizando uma solução translúcida para preparar nanozeólitas com alto teor de alumínio é reportado por Song e colaboradores [10]. No presente trabalho, a primeira tentativa em reproduzir este procedimento foi realizada com sucesso. No entanto, subseqüentes esforços resultaram na formação de um gel amorfo ao invés de nanocristais.

Na busca de uma explicação, para a fonte de não reprodutibilidade de tal procedimento, encontrou-se a variação no conteúdo de cloreto no reagente TPAOH. Esta observação sugeriu que esta metodologia de síntese é muito sensível a pureza dos reagentes. Desta maneira, o objetivo deste trabalho era inicialmente sintetizar nanozeólitas, trocar com metais apropriados e testar estes catalisadores em reações de transformação do metano a outros hidrocarbonetos, tais como etano e etileno.

No entanto, as dificuldades encontradas na síntese da ZSM-5 nanoparticulada fez com que o objetivo principal do trabalho se tornasse a investigação e o desenvolvimento de um procedimento de síntese com alto rendimento, que não seja sensível às impurezas de cloreto e, que resulte em ZSM-5 nanocristalina com alto conteúdo de Al e mínima aglomeração entre as partículas. Para um melhor entendimento da relação entre as mudanças nos parâmetros de síntese e a morfologia final da zeólita, precursores de ZSM-5, em diferentes estágios dos processos de nucleação e cristalização foram caracterizados espectroscopicamente.

Desta forma, presumiu-se que um alto conteúdo de Al (Si/Al = 25) e uma baixa razão Na/Al (0,16) na solução de síntese pode ter contribuído para dificultar a síntese utilizando o procedimento de Song e colaboradores [10]. Desde

que a incorporação de Al na rede requer simultânea inclusão de um cátion para compensação de carga [14], a utilização de Na⁺ ao invés de TPA⁺ bulk para este fim pode melhorar a taxa de formação de zeólita. Assim, a composição da síntese foi modificada tal que a razão Na/Al fosse igual a 1.

No sentido de minimizar o efeito da impureza Cl⁻, NaCl foi usado como fonte, entretanto amostras usando NaOH também foram preparadas para comparação. O tempo de adição de NaCl foi também investigado como parâmetro de síntese. Para reduzir a tendência de aglomeração, o efeito de diluição da solução de síntese após a nucleação, mas antes de completar o crescimento do cristal foi testado. A interrupção do processo nucleação-cristalização ainda permite a flexibilidade de examinar o efeito da concentração de cloreto na nucleação e crescimento do cristal independentemente.

A demarcação entre os estágios de nucleação e crescimento de cristal no presente trabalho é arbitrária e, é usada mais por conveniência de discussão. No estágio de nucleação busca-se maximizar a densidade de núcleos viáveis, enquanto que no estágio de cristalização, o objetivo é otimizar o crescimento dos cristais com a mínima aglomeração.

Capítulo 2

2 Materiais e Métodos

2.1 Procedimento de síntese da ZSM-5

ZSM-5 foi sintetizada usando uma solução onde as razões molares entre os reagentes Si:TPAOH:Al:H₂O:Na foram 25:9:1:300:0,16 ou 1, adicionados na ordem listada. Isopropóxido de alumínio, tetraetoxisilano (TEOS) e hidróxido de tetrapropil amônio (TPAOH, lote n. 109T030, Cl=0.01 % m/m) utilizados na síntese são da marca Alfa Aesar. NaCl (Aldrich) ou NaOH (Fisher Scientific) foram utilizados como fonte de Na⁺. A H₂O adicionada à síntese foi destilada e purificada através de troca iônica, a mesma é chamada de DDI H₂O.

Todos os reagentes foram misturados no início da síntese, exceto o NaCl, o qual foi adicionado no início junto com os demais reagentes ou após 20 minutos. A hidrólise dos alcoóxidos foi percorrida a temperatura ambiente e o álcool gerado foi removido a 80 °C de maneira similar ao procedimento de Song e colaboradores [10]. A solução resultante foi colocada em autoclaves da marca Parr equipadas com frascos de Teflon. Após, o sistema foi colocado em forno a 165 ° para a nucleação e crescimento dos cristais (N/CC) sob pressão constante e condições estáticas.

Em um procedimento, a etapa de N/CC foi ininterrupta por 24 horas. Estas amostras são denominadas Z(#)-a, onde o número (#) denota o número da batelada, e a é o tempo de N/CC utilizado. Em outro procedimento, a etapa N/CC foi percorrida por 1 a 4 horas (N = 1 a 4) na tentativa de otimizar o rendimento de núcleos viáveis. Então, a mistura de reação foi resfriada a temperatura ambiente e diluída com H₂O, enquanto o pH foi mantido constante através da adição de NH₄OH. O frasco de reação foi selado novamente e reaquecido a 165 °C para continuar a etapa de N/CC por mais 24 horas (CC=24). Estas amostras são denominadas de Z(#)-(N/CC) para denotar os valores de N e CC.

Ao final da etapa de N/CC, as amostras foram submetidas à centrifugação. Os sólidos foram lavados, re-suspensos em DDI H₂O e centrifugados novamente. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. O rendimento foi

calculado baseado no peso da amostra relativo ao peso de SiO₂ esperado, calculado a partir da quantidade de TEOS na solução inicial.

2.2 Caracterização

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

As amostras para a realização da microscopia eletrônica de varredura foram preparadas através da colocação dos catalisadores em isopropanol para a formação de uma suspensão. Esta suspensão foi então gotejada em um porta-amostra ("stub"), sob o qual se colocava previamente uma fita de carbono e um waffle de silicone. As amostras sofreram a cobertura de um filme de Pt para que se tornassem condutivas e apropriadas a análise.

As imagens de SEM foram adquiridas através de um microscópio de varredura modelo Hitachi S-4800 FE-SEM. A preparação e as medidas foram procedidas no Electron Probe Instrumentation Center – EPIC na Northwestern University.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

As amostras para a realização da microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas através da colocação dos catalisadores em isopropanol, para a formação de uma suspensão. Esta suspensão foi então gotejada em um filme de carbono amorfo suspenso em uma grade de cobre.

As imagens de TEM foram adquiridas através de um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL TEM, JEOL 2100F. As medidas foram realizadas no Electron Probe Instrumentation Center – EPIC na Northwestern University.

2.2.3 Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram previamente secas a 120 °C, sob vácuo, por aproximadamente 12 h. Para determinação dos valores de área superficial específica (S_{BET}) utilizou-se o método de BET. Estas medidas foram realizadas antes e após a remoção do TPAOH por meio de calcinação. A diferença entre os valores foram usadas para o cálculo da área superficial interna, seguindo o método proposto por Song e colaboradores [10].

2.2.4 Difração de Raios X - DRX

As amostras foram analisadas por meio de difração de raios X, através de um difratômetro Rigaku D/Max. Os dados de DRX foram coletados com um passo de 0,05 ° entre 2θ = 5 e 55 °, com um tempo de integração de 2 segundos por passo. Para a determinação do tamanho de cristalito, a região entre 2θ = 20 e 26 ° foi analisada através de uma varredura lenta, com um passo de 0,01 °. Esta região do espectro foi escolhida, ao invés de regiões de menores valores de 2θ e com maiores resoluções dos picos, devido à geometria Bragg-Brentano do equipamento utilizado [15]. Correções de alargamento do pico (instrument line broadening) foram feitas através da medida de difração de raios X de uma ZSM-5 padrão (~10 μm). Os tamanhos dos cristalitos foram calculados por meio da equação de Scherrer (equação 1).

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

Onde:

T 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;

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, no caso desta trabalho utilizou-se Cu K_α (λ = 1,5418 Å);

β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração;

θ é o ângulo de Bragg, a posição do pico de difração ($2\theta=24,44^\circ$).

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

Os espectros na região do infravermelho das amostras foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de reflectância difusa Perkin Elmer Spectrum GX. Foram realizados 64 scans na região entre 400 a 4000 cm^{-1} . Óxido de magnésio (MgO) foi utilizado como padrão.

2.2.6 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – RMN

Todas as medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um espectrômetro de alta resolução Varian 400MHz equipado com uma sonda de três canais e 5 mm (H-C-Si e H-C-Na). Os espectros para os núcleos de ^{29}Si foram obtidos com frequência de operação igual a 79,43 MHz e experimento de pulso único, foram adquiridos 256 transientes com um tempo de espera da reciclagem do sinal de 300 s. A referência externa utilizada foi $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{C}$ e a frequência de rotação de 5000 Hz. As medidas de ^{13}C foram percorridas a 100,54 MHz, com seqüências de pulsos de polarização cruzada (CP) de ^1H , 5 s de tempo de espera, rotação de 5000 Hz e 1023 transientes adquiridos. Adamantano foi utilizada como referência externa. Os espectros para os núcleos de ^{27}Al foram adquiridos a 104,18 MHz, utilizou-se experimento padrão de pulso único com 5s de espera, rotação de 1000 Hz para 1312 transientes adquiridos. Os deslocamentos químicos foram referenciados com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ líquido.

Capítulo 3

3 Resultados e Discussão

Existem duas fontes de Cl^- na solução de síntese, uma proveniente da impureza do reagente TPAOH, que resulta em uma razão Cl/Al de 0,013 e outra do NaCl adicionado como fonte de Na que resulta na razão $\text{Cl}/\text{Al} = 1$.

3.1 Baixo teor de Cl^- ($\text{Cl}/\text{Al}^{3+} = 0,013$)

Para as preparações nas quais $\text{Cl}/\text{Al} = 0,013$, isto é, quando NaOH foi utilizado como fonte de Na, cristaltos aglomerados de ZSM-5 foram formados após 24 horas de N/CC. As imagens de SEM para a amostra Z(5)-24 (Figuras 3.1a e 3.1b) mostram os grandes agregados (>500 nm) e a larga distribuição de tamanho obtida para as amostras submetidas a estas condições de síntese. As partículas primárias apresentaram-se na forma de pequenos cubos com dimensões de aproximadamente 60 nm.

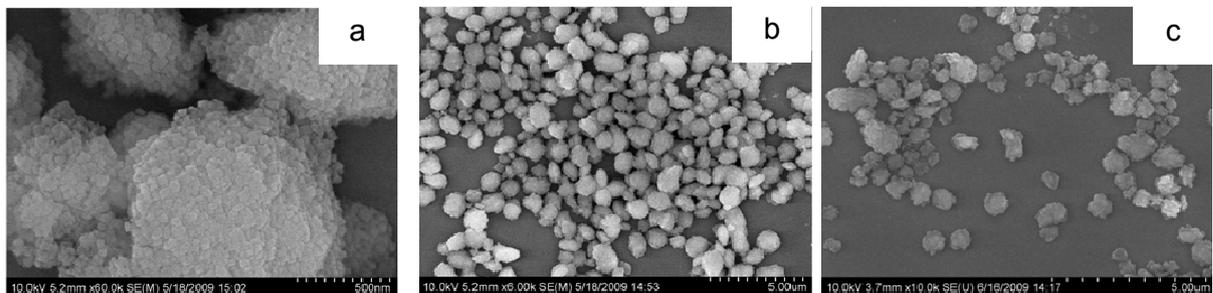


Figura 3.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) e (b) Z(5)-24, e (c) Z(9)-8. A escala representada pela barra denota 500 nm para 1a e 5 μm 1b e 1c.

A Figura 3.2 curva b apresenta o difratograma de raios X para a amostra Z(5)-24.

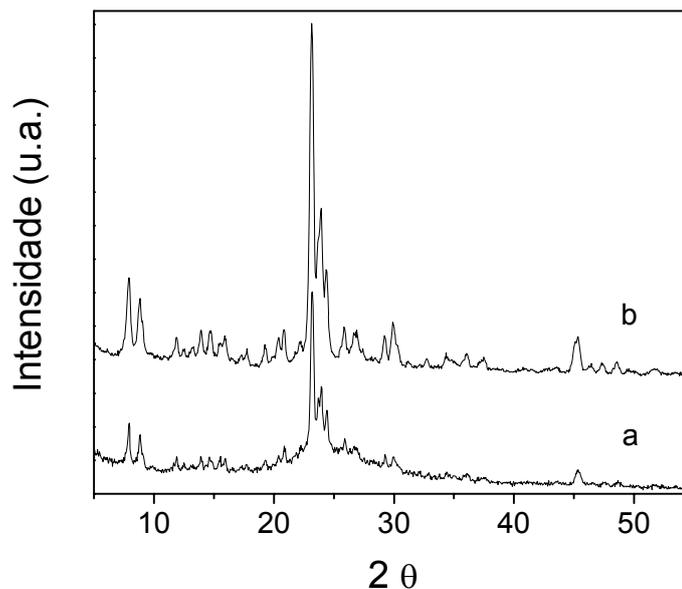


Figura 3.2: Difratograma de raios X de (a) Z(9)-8, e (b) Z(5)-24.

Por meio das análises de difração de raios X da amostra Z(5)-24, exposta na Figura 3.2b, pode-se visualizar que o material obtido é bastante cristalino e apresenta os picos de difração nas posições características ao difratograma de uma ZSM-5. A diminuição do tempo de N/CC para 8 horas não preveniu a aglomeração das amostras, conforme apresentado na imagem de SEM da amostra Z(9)-8 (Figura 3.1c). No entanto, a estrutura formada apresentou menor cristalinidade (Figura 3.2, curva a).

Com o intuito de minimizar a condensação entre as partículas durante o estágio de crescimento, algumas amostras foram diluídas com DDI H_2O , após 4 horas de nucleação, e colocadas no forno para a cristalização por 24 horas. As amostras sintetizadas sem o ajuste do pH após a diluição apresentaram baixa cristalinidade. Entretanto, se a diluição fosse acompanhada pela adição de NH_4OH até pH ~ 12 , agregados cristalinos de ZSM-5, de acordo com o exposto no DRX da Figura 3.3 para a amostra Z(12)-4/24, com partículas primárias de ~ 60 nm foram obtidos.

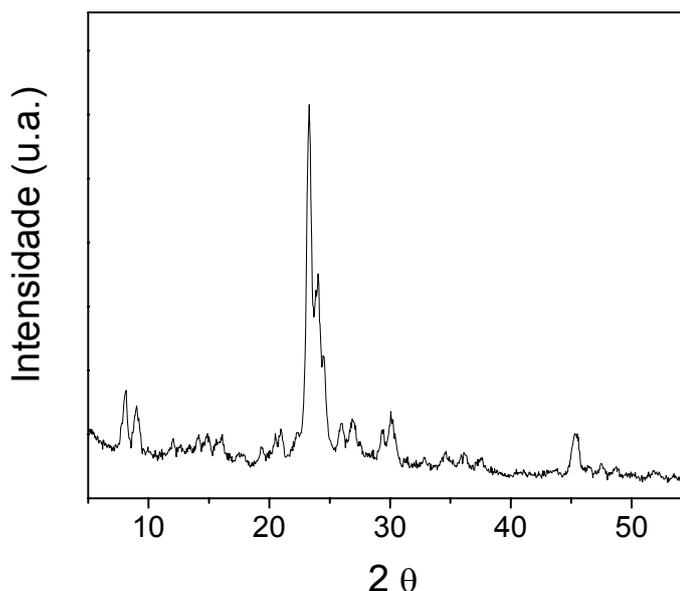


Figura 3.3: Difratoograma de raios X da amostra Z(12)-4/24.

A distribuição de tamanho dos agregados conforme indicado por SEM foi bastante largo, por outro lado a quantidade de pequenos cristais foi significante mente maior do que a amostra preparada sem diluição (compare as Figuras 3.1b e 3.4a). Os agregados menores puderam ser recuperados, como partículas uniformes de forma cúbica de 150 nm (Figuras 3.4b e 3.4c), através de centrifugação em alta velocidade (10.500 rpm), enquanto que os agregados maiores foram previamente sedimentados utilizando-se menor velocidade de centrifugação (5.000 rpm).

A Figura 3.4 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(12)-4/24, a qual foi obtida submetida ao processo de diluição após 4 horas de síntese.

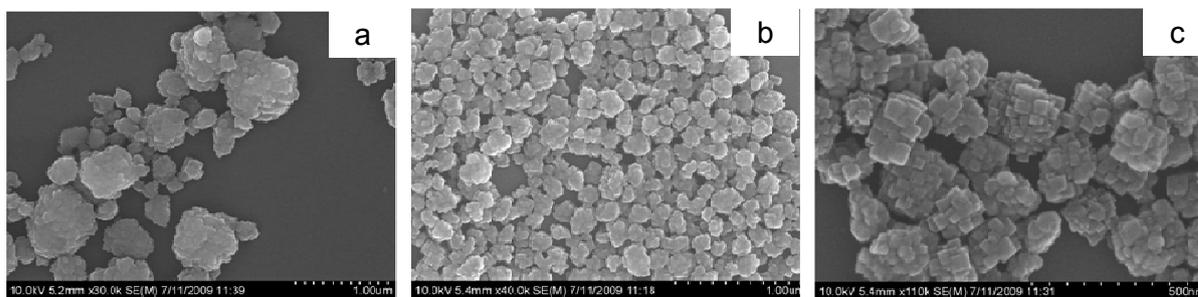


Figura 3.4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) Z(12)-4/24 e (b, c) pequenos agregados de Z(12)-4/24 após sedimentação das partículas maiores. Barra de escala = 1µm para 3a e b e 500 nm para 3c.

Para estas amostras, sintetizadas utilizando NaOH como fonte de sódio e que foram submetidas ao processo de diluição, o rendimento total de ZSM-5

obtido, após a calcinação a 500 °C, foi de 46 % e os pequenos aglomerados representaram apenas 20 % do produto final total. A formação de quartzo no fundo dos frascos de teflon utilizados na síntese corresponde aos demais produtos.

3.2 Alto teor de Cl^- ($\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+} = 1$)

Para as amostras preparadas com alta concentração de Cl^- , o tempo de adição de Cl^- à solução de síntese influenciou fortemente na morfologia do produto final obtido, bem como no tempo N/CC necessário para a obtenção de um material cristalino. A amostra Z(40)-4/24 foi preparada com NaOH similarmente a amostra Z(12)-4/24, no entanto, Cl^- foi adicionado na forma de NH_4Cl para alcançar a razão $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+} = 1$ após 4 horas de N/CC. Esta adição de Cl^- na etapa de CC acelerou o crescimento das partículas, resultando em agregados alongados de até 0.5 μm , formado por partículas primárias de 60 nm, de acordo com o exposto na Figura 3.5.

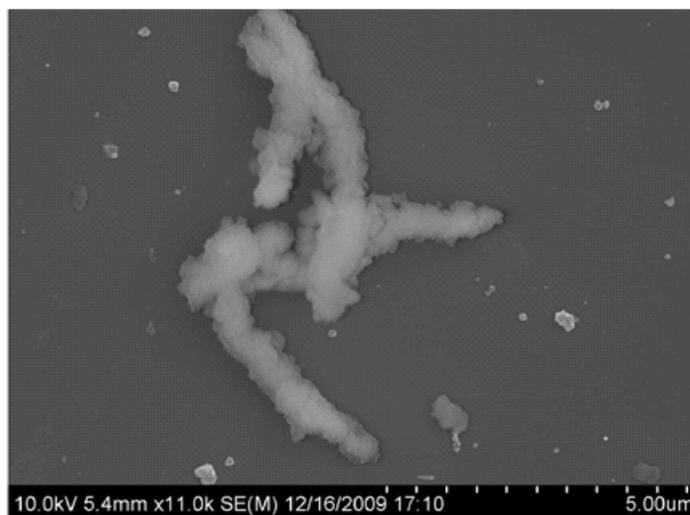


Figura 3.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(40)-4/24. NH_4Cl foi adicionado após 4 horas de nucleação.

Quando NaCl foi adicionado com os demais reagentes, a solução demonstrou-se translúcida imediatamente e, logo em seguida, tornou-se turva. A turbidez aumentou com o tempo de hidrólise à temperatura ambiente. A alta densidade de partículas na suspensão, após 2 horas de N/CC, sugeriu que a

formação de partículas estava em um estágio avançado e um maior tempo de N/CC não seria necessário.

Desta maneira, a amostra Z(30)-2 foi centrifugada após somente 2 horas de aquecimento a 165 °C e um produto altamente cristalino, com um rendimento de 75% após calcinação a 500 °C, foi obtido para este material. Este procedimento foi reprodutível e partículas no formato de cubos entre 100 – 150 nm foram obtidas, conforme exposto na Figura 3.6.

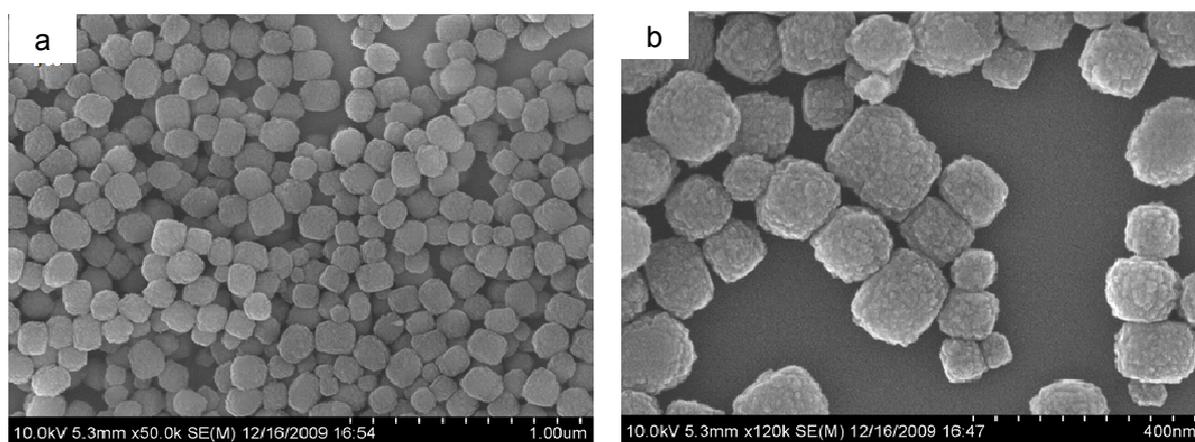


Figura 3.6: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(30)-2. Barra de escala = 1 μm para 4a e 400 nm para 4b.

Os cubos visualizados por meio da Figura 3.6 são provavelmente compostos de pequenas partículas primárias, de acordo com o evidenciado pelos resultados de tamanho de partículas estimados por meio de DRX, que apresentaram um tamanho médio de 60 nm. Por meio da análise das imagens de SEM, pode-se verificar que as superfícies não são lisas, mas apresentam evidências de pequenas partículas em torno de 10 nm.

Quando NaCl foi adicionado após 20 minutos da mistura dos outros reagentes, a solução permaneceu translúcida durante todo o processo de hidrólise, remoção de álcool e mesmo após aquecimento por 2 horas a 165 °C. A mistura somente tornou-se viscosa e turva após 4 horas de tratamento térmico. As amostras foram então, sintetizadas com diferentes tempos de nucleação (N = 1, 2 e 4), diluídas com água e tiveram o pH ajustado a aproximadamente 12, antes do processo de CC por mais 24 horas.

De acordo com o determinado por difração de raios X, Figura 3.7, todas as amostras demonstraram estruturas bastante cristalinas e partículas

primárias entre 46 e 51 nm, conforme disposto na Tabela 3.1 que apresenta um resumo das propriedades de diferentes ZSM-5 nanocristalinas, obtidas por variações nos parâmetros de síntese.

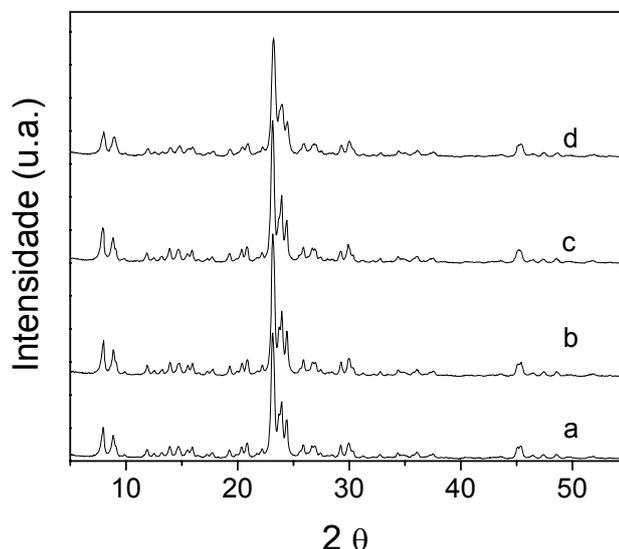


Figure 3.7: Difratoograma de raios X de (a) Z(25)-1/24 sedimentada a 3.000 rpm; (b): Z25-Cl-1/24 sedimentada a 10.5000 rpm; (c) Z(25)-4/24 sedimentada a 3.000 rpm e (d) Z(25)-4/24 sedimentada a 10.500 rpm.

Tabela 3.1: Características da ZSM-5 sintetizadas.

Amostra	Si/Al	Área Superficial (m ² /g)		XRD Tamanho da partícula primária (nm)	SEM Tamanho do agregado (nm ²)	Rendimento Após calcinação ^a (%)
		Fresca	Calcinada			
Z(24)-4/24 ^b	17	100	349	63	100-1000 "cúbica"	46
Z(25)-1/24	26	46	421	51	100-200 "cúbica"	86
Z(25)-2/24	26	51	436	46	100-200 "cúbica"	79
Z(25)-4/24 ^b	27	62	445	51	2.5*0.5µm "alongadas"	75
Z(30)-2	25.	58	438	61	100-150 "cúbica"	75

a: O rendimento foi calculado com base na massa da amostra relativa a massa de SiO₂ esperada com base na quantidade de TEOS na solução inicial de síntese.

b: A análise de Si/Al e área superficial foram feitas para os produtos coletados com alta velocidade de centrifugação, após os grandes agregados serem removidos.

Os agregados de partículas primárias das amostras Z(25)-1/24 e Z(25)-2/24 foram bastante similares, conforme é possível verificar nas imagens de SEM da Figura 3.8.

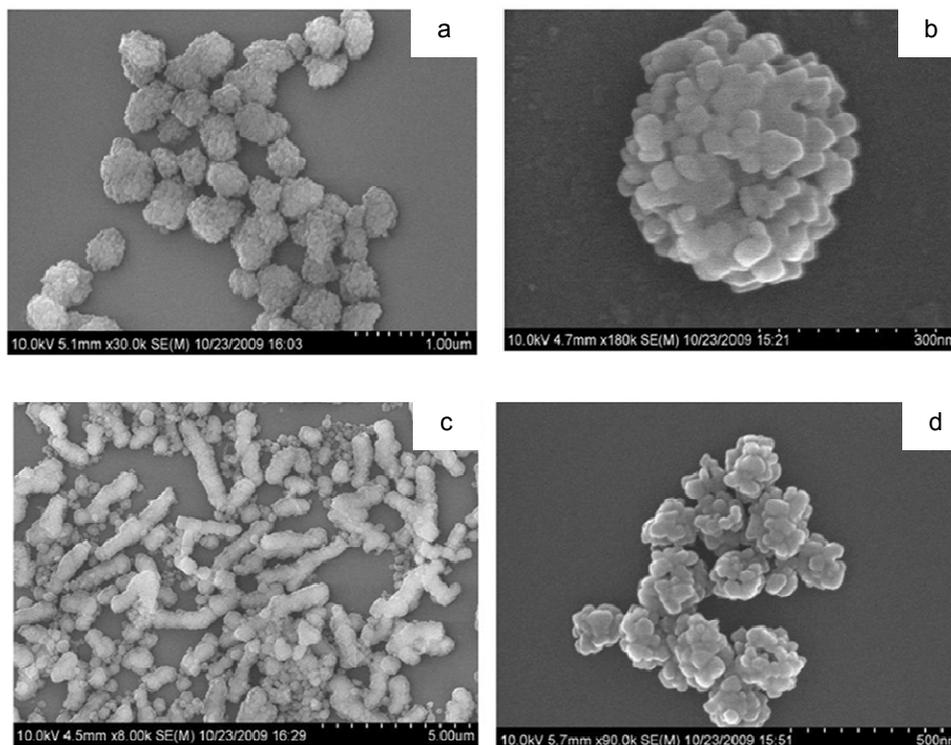


Figura 3.8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z(25)-1/24: (a) e (b); Z(25)-4/24: (C) sedimentada a 5.000 rpm e (d) sedimentada a 10.500 rpm. Barra de escala representa 1μm para 5a, 300 nm para 5b; 5 μm para 5c e 500 nm para 5d.

Através da análise das Figuras 3.8a e 3.8b nota-se que estes agregados são bastante pequenos e uniformes em tamanho, mas que as partículas primárias, com cerca de 50 nm, cresceram de maneira desordenada, resultando em formas irregulares. A distribuição de tamanho destes aglomerados para a amostra Z(25)-4/24 foi bastante larga, consistindo de dimensões na ordem de micron (Figura 3.8c). Os agregados menores apresentaram-se uniformes e puderam ser separados daqueles maiores através de diferentes condições de centrifugação (Figura 3.8d). Estas partículas representam 40 % do rendimento total da zeólita.

Desta maneira, pode-se verificar, por meio dos resultados obtidos, que utilizando uma razão Na/Al igual a 1, tornou-se possível a síntese de ZSM-5 nanocristalina com alto teor de Al. Elevados valores de rendimento e área superficial foram obtidos quando NaCl foi utilizado como fonte Na^+ , ao invés de NaOH.

Song e colaboradores [16] relataram que a área superficial externa das zeólitas pode ser correlacionada ao tamanho do cristal com o uso de um modelo simples, no qual se assume que o cristal apresenta forma cúbica. Os autores observaram ainda que a área externa, determinada usando os valores de área

superficial da zeólita, apresenta uma correlação melhor com o tamanho real do cristal do que quando esta propriedade é determinada utilizando o método t-plot, por meio dos dados adsorção de N_2 . Assim, usando o modelo proposto pelo os autores encontrou-se que os valores de tamanho de cristal são bastante coerentes com os valores estimados por meio dos dados de difração de raios X (Tabela 3.1).

3.3 Caracterização do processo de N/CC

O curto tempo N/CC (2h) necessário para a formação de ZSM-5 cristalina, quando NaCl foi adicionado a solução de síntese no início da hidrólise, sugere que o mecanismo N/CC pode não ser usual. Assim, as partículas em estágios diferentes da síntese foram coletadas, recuperadas por meio de centrifugação e caracterizadas.

A Figura 3.9 apresenta os espectros de reflectância difusa na região do infravermelho para os sólidos coletados a diferentes N/CC tempos (de 0 a 2 horas), de duas diferentes sínteses (41 e 42). As características das amostras foram muito similares.

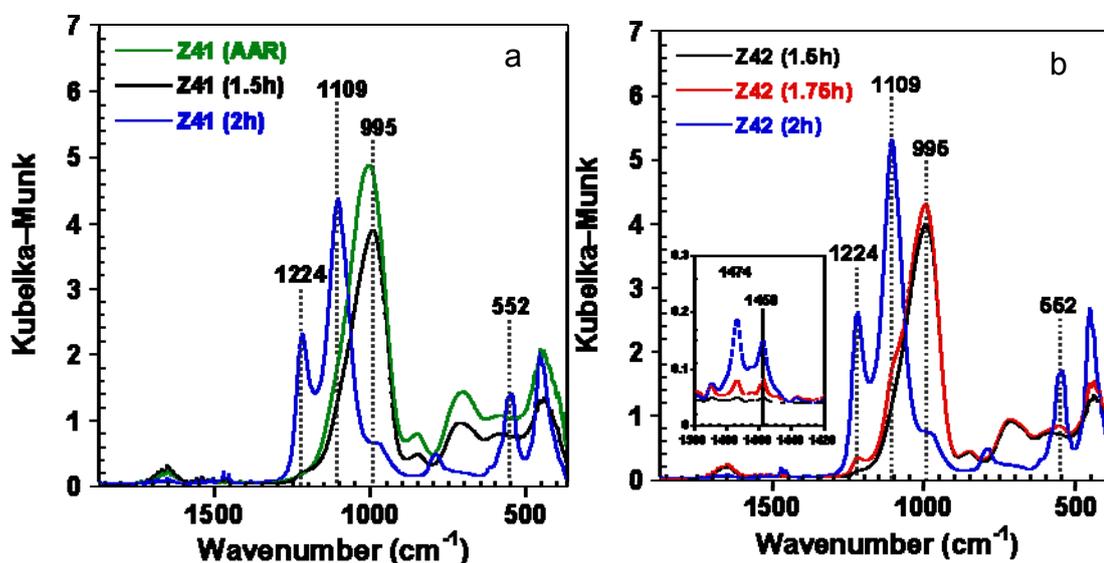


Figura 3.9: Espectroscopia de reflectância difusa de (a) Z(41) depois da remoção de álcool a 80 °C (denominado AAR) e aquecido a 165 °C por 1,5 e 2 horas; (b) Z(42) aquecido a 165 °C por diferentes N/CC tempos.

Por meio da análise da Figura 3.9 pode-se verificar que o espectro do sólido para um tempo N/CC de 1,5 horas apresentou uma intensa banda em 995 cm^{-1}

¹ e uma banda mais fraca e larga em torno de 590 cm^{-1} , a qual se sobrepõe com outras bandas. A banda em 590 cm^{-1} é uma indicação do baixo grau de conectividade entre os polissilicatos, uma vez que esta é associada a vibrações dos anéis de 5 membros não conectados a rede da zeólita [17]. De acordo com as simulações que utilizam a teoria da dinâmica molecular, esta banda poderia ser relacionada a 22 unidades de Si, um precursor da estrutura do canal de 10 anéis [18].

Não foram evidenciadas bandas na região 1450 a 1500 cm^{-1} , referentes às espécies de CH_3 . Os espectros demonstraram um perfil bastante similar ao espectro da amostra após a remoção do álcool e antes do tratamento hidrotérmico a 165 °C , conforme verificado por meio da Figura 3.9 espectro denominado AAR.

Por outro lado, após o tempo de N/CC de 1,75 horas, pequenas alterações nos espectros de infravermelho podem ser observadas. A banda em 590 cm^{-1} sofreu um deslocamento para 554 cm^{-1} , e uma pequena banda em 1230 cm^{-1} pode ser observada. Além disto, pode-se verificar a presença de três bandas pequenas em 1458 , 1474 and 1484 cm^{-1} , região relacionada a espécies de CH_3 . A ausência de bandas associadas a espécies de TPA^+ nos primeiros estágios da síntese sugere que os íons de TPA^+ não estavam fortemente ligados as partículas em crescimento e por isto puderam ser removidos durante a etapa de lavagem das amostras.

Todas as bandas características da ZSM-5 podem ser identificadas após 2 horas de N/CC. A intensidade da banda em 995 cm^{-1} diminuiu e a mesma sofreu um deslocamento para a posição 976 cm^{-1} , a qual está associada a vibrações das espécies de $\equiv\text{Si-OH}$ [19]. Além disto, pode ser verificada a presença de bandas em torno de 1230 e 1150 cm^{-1} , relacionadas a vibrações da rede de estruturas do tipo ZSM-5 [20].

A banda em 552 cm^{-1} , característica da vibração da estrutura pentasil [18], aumentou sua intensidade com o aumento da cristalinidade das amostras, de acordo com o indicado pelos DRX (não apresentado). Os sinais referentes às espécies de CH_3 também apresentaram maior intensidade para a amostra com 2 horas de N/CC, com as bandas em 1458 e 1474 cm^{-1} demonstrando um aumento maior do que a banda em 1484 cm^{-1} .

Kragten e colaboradores [21] fizeram uma observação parecida, os autores relataram que somente duas bandas referentes a deformações relacionadas ao CH_3 foram observadas em grandes cristais de estruturas do tipo MFI (estrutura característica da ZSM-5), mas três bandas foram verificadas quando as nanopartículas extraídas da solução, durante o estágio de crescimento, foram analisadas. Assim, os autores atribuíram isto a diferença de conformação do TPA^+ nas amostras.

As amostras foram ainda caracterizadas por medidas de ressonância magnética nuclear no estado sólido do ^{29}Si , ^{13}C , e ^{27}Al , conforme apresentado na Figura 3.10.

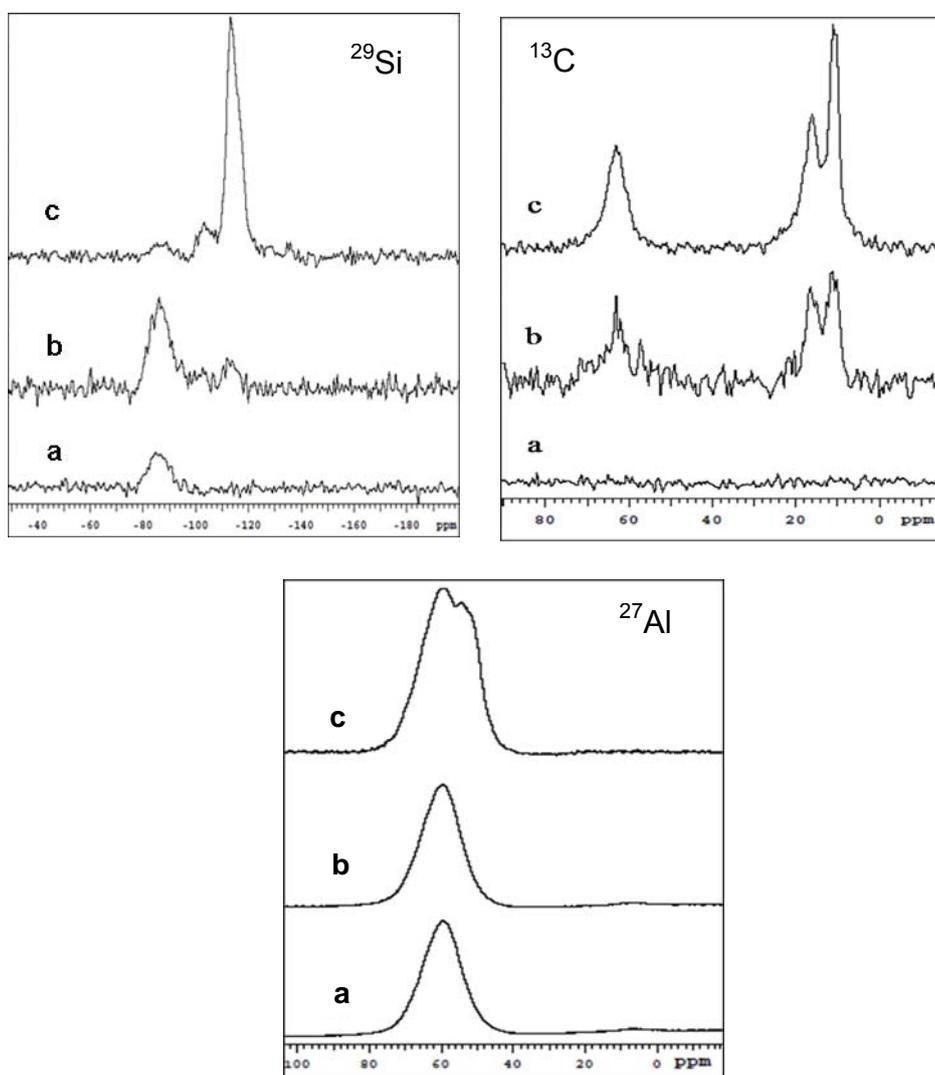


Figura 3.10: Ressonância magnética nuclear do ^{29}Si , ^{13}C e ^{27}Al para a amostra Z(42); (a) 1,5h, (b) 1,75 h e (c) 2 h a 165 °C.

Através da Figura 3.10, que apresenta os espectros de RMN do ^{29}Si para as amostras (a) Z(42)-1.5, (b) Z(42)-1.75 e (c) Z(42)-2, pode-se constatar que para a amostra Z(42)-1.5 o principal sinal de ressonância obtido foi em torno de -85 ppm. Segundo a literatura [22,23], este sinal está relacionado a espécies de Q^2 $[(\text{HO})_2\text{Si}^*(\text{OSi})_2$ ou $(\text{AlO})(\text{HO})\text{Si}^*(\text{OSi})_2]$.

Após 1,5 horas de N/CC dois pequenos picos a ~ -102 e ~ -112 ppm podem ser visualizadas. Após 2 horas, o espectro muda completamente com a presença dominante do pico de ressonância em -113 ppm e uma banda larga em torno de -103 ppm, enquanto que o pico previamente identificado em torno de -85 ppm diminui fortemente. O sinal de ressonância em -103 ppm é associado a espécies de Q^3 $[\text{HOSi}^*(\text{OSi})_3$ ou $\text{AlO-Si}^*(\text{OSi})_3]$ [23,24]. O pico mais intenso em -113 ppm apresentou uma forma bastante assimétrica, provavelmente devido a presença de um ombro em ~ -115 ppm. Estes sinais são associados a espécies de Q^4 $[\text{Si}^*(\text{OSi})_4]$ [23] e a assimetria é atribuída ao Si magneticamente não-equivalente na rede, o qual é induzido pelos diferentes graus de cadeias de anéis [25].

Não foram detectados sinais de ^{13}C para a amostra Z(42)-1.5, conforme pode ser visualizado na Figura 3.10 espectro a (para o ^{13}C). Para a amostra com tempo de N/CC igual a 1,75 horas (espectro b), picos pequenos e alargados em torno de 11, 17 e 60 ppm podem ser observados. Por outro lado, para a amostra Z(42)-2 foram observados picos bem definidos (Figura 3.10, espectro c). Um dubleto a 10,4 e 11,1 ppm, e sinais de ressonância em 16,2 e 62,7 ppm podem ser verificados para esta amostra. Estes sinais podem ser relacionados ao TPAOH dentro da zeólita. Já no que se refere ao dubleto, este pode ser associado ao TPAOH localizado em canais retos e sinoidais da estrutura MFI [25].

Os resultados de RMN para o ^{27}Al mostram que as amostras obtidas com 1,5 e 1,75 horas apresentam um pico intenso e simétrico, localizado em 53,1 ppm associado ao Al tetraédrico, e um pico com baixa intensidade em torno de 0 ppm, atribuído a traços de Al octaédrico [23]. Para a zeólita com N/CC de 2 horas podem ser constatados a presença de dois picos sobrepostos em 59,3 e 54,5 ppm, sugerindo a presença de sítios de Al tetraédricos não equivalentes. Além disto, traços de Al^{3+} octaédrico também foram detectados.

O progresso dos processos de N/CC também foi monitorado por DRX, SEM e TEM. As medidas de DRX indicaram que a amostra em 1,5 horas de síntese

é predominantemente amorfa, mas após 2 horas, a mesma torna-se bastante cristalina (Figura 3.11).

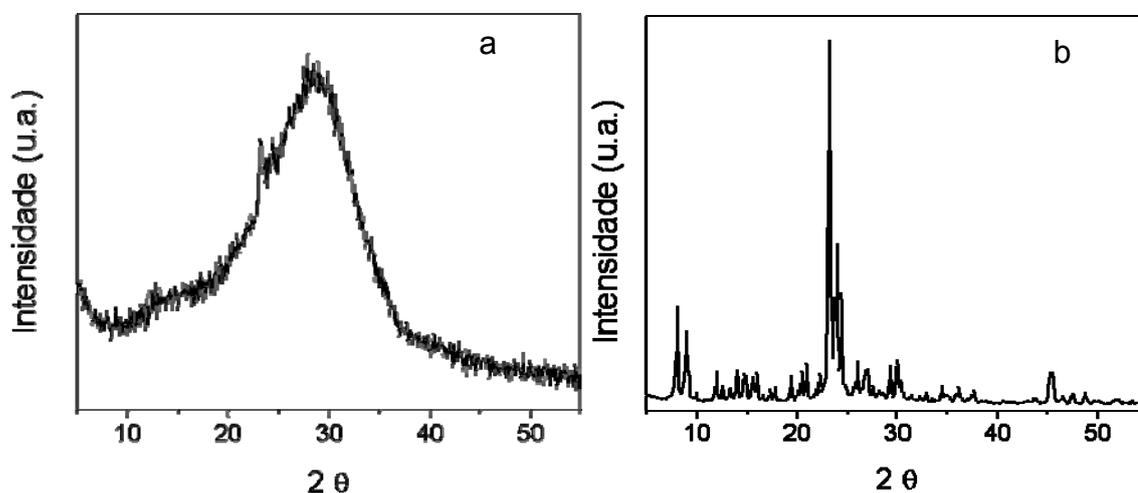


Figure 3.11: Difratograma de raios X para (a) Z(41)-1.5 e (b) Z(41)-2.

A Figura 3.12 de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras Z(42)-1.75 e Z(42)-2.

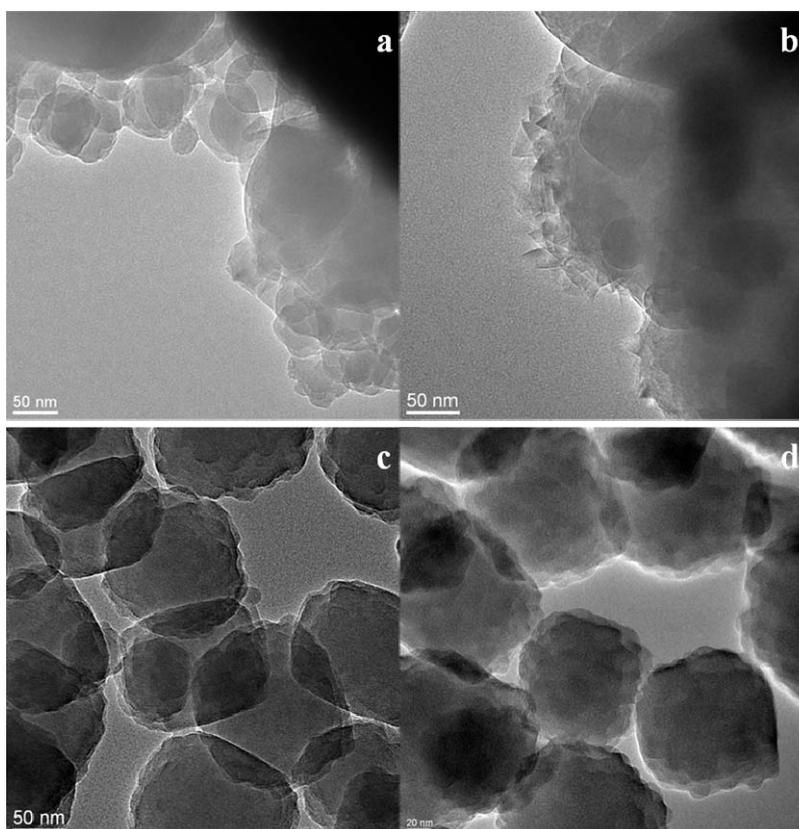


Figure 3.12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Z(42): (a) e (b) 1,75 h; e (c) e (d) 2h a 165°C. A barra de escala representa 50 nm para (a), (b) e (c); e 20 nm para (d).

Por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão expostas na Figura 3.12, que apresenta imagens para as amostras Z(42)-1.75 e Z(42)-2, nota-se que após 1,75 horas de síntese as partículas foram menores do que aquelas evidenciadas após 2 horas. Além disto, as amostras com menor tempo de síntese apresentaram uma superfície lisa, enquanto que para as amostras após 2 horas, a superfície apresenta partículas menores agregadas, em torno de 10 nm.

O objetivo do trabalho em desenvolver ZSM-5 nanocristalina com alto conteúdo de Al, de maneira mais rápida do que a convencional, e obter uma alto rendimento, sem uma aglomeração intensa foi atingido. Para isto foi necessária a utilização de NaCl como fonte de Na, manter a razão Na/Al igual a 1 e usar diluição entre os estágios de nucleação e crescimento, quando necessário.

Os diferentes procedimentos usados neste trabalho demonstraram-se reprodutíveis e muito menos sensíveis a presença de impurezas provenientes dos reagentes, quando comparado ao procedimento no qual se aplicou NaOH como fonte de sódio e baixa razão $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ (0,16). Assim, utilizando-se estas condições de síntese verificou-se que ZSM-5 cristalina foi obtida quando o TPAOH apresentava um conteúdo de $\text{Cl}^- < 0,001$ m/m %, mas material amorfo foi formado quando o conteúdo de cloreto foi superior a 0,01 m/m %. O elevado conteúdo de Na utilizado no presente trabalho contribuiu, ainda, para aumentar o rendimento da ZSM-5 nanocristalina rica em Al^{3+} .

Song e colaboradores [10] relataram que um total de 5 dias a 165 °C foi necessário para a formação de nanocristalina ZSM-5 usando $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ igual a 0,16. Person e colaboradores [12] e Cheng e colaboradores [13] não conseguiram sintetizar ZSM-5 cristalina usando relações Si/Al inferiores a 50. Van Koningsveld e colaboradores [26] sugeriram que os canais da estrutura MFI podem somente acomodar 4 íons TPA por célula unitária e, que o deslocamento do grande íon TPA^+ pelo menor Na^+ seria necessário para a compensação de carga, quando adicional Al^{3+} é incorporado [27]. Assim, em uma síntese com baixa concentração de Na^+ , o crescimento da ZSM-5 com alto teor de Al ocasionaria a diminuição do efeito do Na^+ .

O uso de NaCl como presursor de Na^+ é outro fator crítico na facilitação da formação eficiente de ZSM-5 nanocristalinas. Não somente o rendimento das amostras aumentaram neste tipo de síntese, mas também o tamanhos das partículas obtidas foram consideravelmente menores. Extensiva aglomeração das nanopartículas é esperada quando utiliza-se uma alta concentração de Na^+ , uma vez

que este íon compete com o cátion tetraalquilamônio para a compensação de carga dos sítios, na superfície das partículas de zeólita em crescimento. Isto afeta a camada eletrônica que estabiliza as nanopartículas [28], e poderia levar ao crescimento das partículas.

A presença dos íons cloreto parece melhorar este problema, embora a causa não seja completamente esclarecida. Alguns trabalhos relatam que o efeito do cloreto na síntese da ZSM-5 é algumas vezes contraditório. Erdem e colaboradores [29] afirmaram que a adição de NaCl a mistura de síntese ocasionou mudanças na morfologia da ZSM-5. Em outro trabalho [30] os autores constataram que a adição de cloretos metálicos na forma alcalina a síntese ao invés de hidróxidos afeta ambos, a forma e o estado de agregação das partículas de ZSM-5. Dwyer e colaboradores [31] relataram que dependendo se os íons K^+ forem adicionados como cloretos ou hidróxidos, cristais de ZSM-5 euédricos ou esferoidais podem ser obtidos, respectivamente. Person e colaboradores [12] verificaram que a utilização de NaOH no lugar de NaCl ocasionaram mudanças somente na razão Si/Al e não influenciou no tamanho do cristal da zeólita.

Assim, percebe-se que existe uma falta de informação a respeito do efeito do ânion cloreto no crescimento dos cristais de ZSM-5 e as informações existentes são fragmentadas. Kumar e colaboradores [32] observaram uma significativa aceleração na cristalização das zeólitas com a adição de oxiânions como promotores. A magnitude deste efeito foi diretamente ligada à polarização do promotor. Van Grieken e colaboradores [9] observaram um elevado rendimento na ZSM-5 sintetizada usando sulfato de alumínio ao invés de isopropóxido de alumínio como precursor de Al^{3+} .

Kunz e colaboradores [33] propuseram que a solubilidade de moléculas orgânicas é fortemente afetada pelo tipo de íons presentes na solução. Para íons inorgânicos, o efeito do ânion é mais pronunciado quando interações entre água-íon é o modo dominante de interação [34]. Tokatarev e colaboradores [35] exploraram o efeito do ânion proposto por Kunz e colaboradores na formação da zeólita beta usando diferentes compostos de tetraetilamônio. Segundo os autores as taxas de cristalização decrescem na seguinte ordem: $F^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$, $(CH_2COO)_2^{2-} > HCOO^- > (COO)_2^{2-}$, $CH_3COO^- \gg Cl^- \sim NO_3^- \gg Br^- \gg I^- \gg ClO_4^-$.

Desde que o deslocamento das ligações de hidrogênio nas moléculas de água, em torno dos cátions, é necessário durante a cristalização das zeólitas [27],

e a natureza do ânion pode influenciar a estrutura local da água ao redor do TPA^+ e Na^+ , os ânions afetariam a taxa de cristalização. Desta maneira, o efeito relatado por Kunz e colaboradores [33] pode explicar em parte a mudança na formação dos cristais quando cloreto é adicionado. Entretanto, os resultados do presente trabalho sugerem que interações adicionais ocorrem na presença do cloreto.

Outro fato que chama a atenção é que, para uma mesma composição global da solução de síntese, as partículas formadas apresentaram formas e dimensões bastante distintas, pelo fato de adicionar o reagente NaCl em tempos diferentes de síntese (em uma condição NaCl foi adicionado no início da síntese e, em outra, 20 minutos após a mistura dos demais reagentes). Quando NaCl foi adicionado imediatamente no início da síntese, a solução tornou-se turva e a turbidez aumentou com tempo, conforme relatado anteriormente. Este aspecto apresentado pela solução pode ser causado pela liberação de espécies monoméricas de $\text{Si}(\text{OH})_4\text{-xOx}$ e pequenos oligômeros do aluminossilicato.

Por outro lado, quando NaCl é adicionado após 20 minutos de síntese, a maioria dos íons de silicatos já estão integrados em pequenas nanopartículas [36], a concentração total dos íons é reduzida e nenhuma turbidez devido a presença dos mesmos em solução é observada. A solução permanece translúcida, mesmo após 2 horas de aquecimento a 165 °C. Deste modo, provavelmente neste caso a formação de ZSM-5 acontece por meio do processo de crescimento convencional [37].

Neste processo de crescimento há a formação espontânea das nanopartículas em solução [38], a transformação destas partículas em estruturas com características da estrutura MFI [39-41] e, sua subsequente participação como núcleo cristalino para o crescimento de partícula. Assim, a marca principal deste caminho de crescimento de partículas é a existência de um período de indução, durante o qual a solução permanece transparente enquanto os núcleos subcoloidais são formados, e um período de mudanças abruptas no tamanho das partículas em solução, relacionado ao crescimento linear dos cristais [42]. A morfologia irregular evidenciada para os agregados de cristais formados é consistente com o modelo de crescimento agregativo proposto para a formação das nanopartículas nos cristais da zeólita.

Por outro lado, as amostras preparadas com a adição imediata de NaCl não parecem seguir o mecanismo convencional de N/CC. Ao contrário, tudo

indica que estas partículas são formadas por uma transformação sólido-sólido dos agregados amorfos. Esta conclusão pode ser tirada porque após 1,75 horas de N/CC a maior parte do material obtido apresenta baixa cristalinidade. No entanto, este material com baixa cristalinidade se transforma em ZSM-5 cristalina em apenas 15 minutos. Esta transição abrupta de material amorfo para ZSM-5 cristalina foi verificada espectroscopicamente.

Os dados de difração de raios X indicam que o sólido obtido após 1,5 horas é amorfo. Para este tempo de síntese, as análises de infravermelho mostraram que a presença de bandas associadas à vibração da rede do pentasil a 552 cm^{-1} e vibrações associadas à rede da estrutura MFI a 1230 e 1150 cm^{-1} apresentaram-se fracas ou inexistentes. A ausência de uma conectividade ordenada entre os silicatos pode ser ainda verificada pelas medidas de RMN do ^{29}Si , as quais apresentam que em 1,5 horas a solução continha espécies de oligômeros ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$). Além disto, não foi observada a presença de TPAOH, que pode ser detectada por IV ou RMN, nos sólidos lavados coletados neste período.

Após 1,75 horas de N/CC é possível observar algum grau de conectividade entre os oligômeros e os sólidos exibem pequenos picos nos espectros de RMN do ^{29}Si associados com espécies de Q^3 e Q^4 . Além disto, são evidenciadas bandas de baixa intensidade características das vibrações da rede da estrutura MFI aparecem no espectro de IV. Em curto período de tempo, entre 1,75 e 2 horas de N/CC a $165\text{ }^\circ\text{C}$, há a transição dos oligômeros de silicatos para ZSM-5 cristalina, verificado pela existência de picos bem definidos de difração de raios X, pela presença da banda em 552 cm^{-1} , 1230 e 1150 cm^{-1} , relacionadas a vibrações da rede do pentasil e vibrações estruturais características. Além disto, sinais de ressonância para o ^{29}Si em -113 a -115 ppm , características de espécies de Q^4 , podem ser observados.

Desta maneira, no presente trabalho propõe-se que o processo de liberação de espécies de silicatos fornece uma superfície heterogênea para iniciar a nucleação e a cristalização das partículas. De acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura [43-45], NaCl é efetivo na liberação de polisilicatos juntamente com TPA. Os sólidos amorfos identificados a 1,5 horas de síntese ainda apresentam espécies de Al^{3+} tetraédricamente coordenados, indicando que estes sólidos contêm todos os componentes químicos necessários para a formação da estrutura de ZSM-5.

Devido ao baixo grau de conectividade, as estruturas em 1,5 horas de síntese são abertas e polares com alta densidade de unidades do tipo $\text{SiO}^- \text{M}^+$ (onde M^+ é Na^+ ou TPA^+). As unidades hidrofóbicas de TPA^+ estão presentes em um ambiente altamente polar, envolvido por unidades de SiO^- e fase aquosa. Assim, a estrutura é metaestável e suscetível ao rearranjo, para que um estado de menor energia seja alcançado. Os blocos de alumínio silicato provavelmente se unem para formarem a estrutura MFI, já que a transição de oligômeros para cristais na forma 3D parece ocorrer de maneira abrupta.

As imagens de TEM (Figura 3.12) mostram que as dimensões das partículas a 1,75 horas são muito similares a aquelas obtidas com 2 horas de síntese, conforme determinado também pelo DRX (Tabela 3.1). A formação da periódica ZSM-5 provavelmente foi iniciada em torno de 1,75 horas, através da condensação de siloxanas, resultando no aumento do pH da solução de síntese ($-\text{SiO}^- + -\text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{OH}^-$). Ao mesmo tempo, existe uma migração de cátions da estrutura para a solução aquosa, no sentido de balancear o aumento de OH^- . Como consequência das mudanças na composição da solução de síntese, as unidades hidrofóbicas de tetrapropil necessitam reajustar suas posições para menores energias do sistema, o que provavelmente dá início a condensação “autocatalítica” dos oligômeros a estruturas metaestáveis.

Como resultado deste processo de cristalização abrupta obteve-se uma zeólita com superfície bastante ondulada e as imagens de TEM mostram que estas amostras são diferentes daquelas obtidas com 1,75 horas de N/CC, as quais tinham a superfície lisa. Além disto, nota-se que alguma aglomeração acompanha este estágio de cristalização, uma vez que as partículas obtidas após 2 horas apresentaram-se maiores.

A mudança no processo de crescimento do cristal induzida pela presença de íons já foi relatada por outros trabalhos. Van Grieken e colaboradores [9] verificaram uma transformação sólido-sólido, embora de maneira mais gradual, na síntese de ZSM-5 nanocristalina. Os autores relataram que os sólidos coletados durante as primeiras 12 horas de aquecimento a 170 °C eram amorfos e, gradualmente aumentaram sua cristalinidade, durante as 12 horas seguintes de síntese, resultando em ZSM-5 com alta cristalinidade. Os rendimentos obtidos foram constantes durante 26 horas, aumentando depois deste período. Os autores atribuíram a primeira fase a uma transformação sólido-sólido, e a segunda fase a um

processo convencional de cristalização, onde um período de indução para a formação de núcleos cristalinos é necessário. Neste trabalho [9] sulfato de alumínio foi utilizado como fonte de Al^{3+} , assim o ânion sulfato pode ter influenciado o caminho de cristalização.

Fan e colaboradores [46] também reportaram para a síntese de TS1, estrutura análoga a ZSM-5, com Ti no lugar do Al como heteroátomo, que quando a síntese convencional foi modificada com a adição de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, o mecanismo de crescimento mudou de uma nucleação homogênea típica, para uma transformação de estado sólido. Desta maneira, os resultados encontrados na literatura juntamente com os obtidos no presente trabalho mostram que explorar melhor o efeito ocasionado pelos ânions na solução de síntese da zeólita pode ser uma área rica a ser explorada.

Capítulo 4

4 Conclusão

O importante efeito da adição de ânions na síntese de ZSM-5 nanocristalinas foi confirmado. A inclusão de cloreto na solução de síntese facilitou a rápida formação da ZSM-5 nano-particulada cristalina, rica em Al, com um baixo grau de inter crescimento e com uniforme tamanho dos agregados. O fato de que ZSM-5 nano-particulada pode ser formada a partir de altas concentrações de Cl^- e Na^+ simplifica a preparação, uma vez que elimina a necessidade de controlar traços de impurezas nos reagentes utilizados. Adicionando NaCl no início da síntese, 2 horas de tratamento térmico a 165 °C resultou em um material altamente cristalino. Este procedimento constitui um dos mais rápidos já relatados na literatura.

O processo de formação dos cristais é consistente com o mecanismo de transformação de estado sólido e difere do mecanismo tradicional de crescimento de cristais por meio de soluções. Estas observações acrescentam no já relatado pela literatura, que ânions como sulfato e carbonato induzem a diferentes mecanismos de crescimento de cristal e em parte favorecem as propriedades finais das zeólitas obtidas.

Capítulo 5

5 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para dar continuação a este trabalho de pesquisa, algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros são sugeridas.

- ✓ A troca iônica da nanocristalina ZSM-5, obtida através dos procedimentos de síntese apresentados neste trabalho, com metais apropriados e a aplicação destes catalisadores nas reações de transformação do metano.
- ✓ Devido a grande carência de informações claras na literatura a respeito do efeito ocasionado por íons na síntese de ZSM-5, estudos neste campo de pesquisa também representariam uma vasta área de pesquisa a ser explorada.

Referências Bibliográficas

1. Seddon, D. Paraffin oligomerisation to aromatics. *Catalysis Today*, v. 6, p. 351-372, **2001**.
2. Chen, H.-Y.; Wang, X. & Sachtler, W. M. H. Reduction of NO_x over zeolite MFI supported iron catalysts: Nature of active sites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 2, p. 3083-3090, **2000**.
3. Lacheen, H. S. & Iglesia, E. Isothermal activation of Mo₂O₅²⁺-ZSM-5 precursors during methane reactions: effects of reaction products on structural evolution and catalytic properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 7, p. 538-547, **2005**.
4. Takenaka, S. *et al.* Oxidative coupling of methane over Li⁺-added Y₂O₃ catalyst prepared from Y(OH)₃. *Catalysis Today*, v. 71, p. 31-36, **2001**.
5. Serrano, D. P. *et al.* Molecular and meso- and macroscopic properties of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite prepared by seed silanization. *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 641-654, **2009**.
6. Choi, M. *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, v. 461, p. 246-249, **2009**.
7. Serrano, D. P. *et al.* Nanocrystalline ZSM-5: A catalyst with high activity and selectivity for epoxide rearrangement reactions. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, v. 318, p. 68-74, **2010**.
8. Tosheva, L. & Valtchev, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 2494-2513, **2005**.
9. Van Grieken, R. *et al.* Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 39, p. 135-147, **2000**.
10. Song, W. *et al.* Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5. *Langmuir*, v. 20, p. 8301-8306, **2004**.

11. Larsen, S. C. Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 18464-18474, **2007**.
12. Persson, A. E. *et al.* Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA)ZSM-5 crystals. *Zeolites*, v. 15, p. 611-619, **1995**.
13. Cheng, C.-H. *et al.* Synthesis, Characterization, and Growth Rates of Aluminum- and Ge,Al-Substituted Silicalite-1 Materials Grown from Clear Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 22488-22495, **2006**.
14. Derouane, E. G. *et al.* Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I. physico-chemical properties of precursors and intermediates. *Applied Catalysis*, v. 1, p. 201-224, **1981**.
15. Schmidt, I.; Madsen, C. & Jacobsen, C. J. H. Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites. *Inorganic Chemistry*, v. 39, p. 2279-2283, **2000**.
16. Song, W. *et al.* Size-dependent properties of nanocrystalline silicalite synthesized with systematically varied crystal sizes. *Langmuir*, v. 20, p. 4696-4702, **2004**.
17. Kirschhock, C. E. A. *et al.* Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O system. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 4965-4971, **1999**.
18. Lesthaeghe, D. *et al.* MFI fingerprint: how pentasil-induced IR bands shift during zeolite nanogrowth. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 9186-9191, **2008**.
19. Scarano, D. *et al.* Fourier-transform infrared and Raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: stretching-mode region. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 89, p. 4123-4130, **1993**.
20. Zecchina, A. *et al.* Silicalite characterization. 1. Structure, adsorptive capacity, and IR spectroscopy of the framework and hydroxyl modes. *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, p. 4985-4990, **1992**.

21. Kragten, D. D. *et al.* Structure of the silica phase extracted from silica/(TPA)OH solutions containing nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 10006-10016, **2003**.
22. Engelhardt, G. *et al.* High-resolution silicon-29 NMR of dealuminated and ultrastable Y-zeolites. *Zeolites*, v. 2, p. 59-69, **1982**.
23. Jacobsen, C. J. H. *et al.* Zeolites by confined space synthesis – characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ -MAS NMR spectroscopy. *Microporous Mesoporous Material*. v.39, p. 393-401, **2000**.
24. Nagy, J. B. *et al.* High-resolution magic-angle-spinning solid-state silicon-29. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 20, p. 327-336, **1983**.
25. Nagy, J. B. *et al.* Determination of silicon-aluminium orderings in mordenite and its aluminium deficient forms using high-resolution magic-angle-spinning ^{29}Si -NMR. *Chemistry Letters*, v. 12, p.199-202, **1982, 2003**.
26. Van Koningsveld, H.; Jansen, J. C. & Van Bekkum, H. The orthorhombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5. *Zeolites*, v. 7, p. 564-568 **1987**.
27. De Ruiter, R.; Jansen, J. C. & Van Bekkum, H. On the incorporation mechanism of B and Al in MFI-type zeolite frameworks. *Zeolites*, v. 12, p. 56-, **1992**.
28. Koegler, J. H.; Van Bekkum, H. & Jansen, J. C. Growth model of oriented crystals of zeolite Si-ZSM-5. *Zeolites*, v. 19, p.262-269, **1997**.
29. Erdem, A. & Sand, L. B. Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the $(\text{TPA})_2\text{O}---\text{Na}_2\text{O}---\text{K}_2\text{O}---\text{Al}_2\text{O}_3---\text{SiO}_2---\text{H}_2\text{O}$ system. *Journal of Catalysis*, v. 60, p. 241-256, **1979**.
30. Erdem, A. & Sand, L. B. Proceedings of 5th International Conference on Zeolites, p. 64, **1980**.
31. Dwyer, F. G.; Cormier, W. E. Jr. & Chu, P. *German Patent*. 78-28360762836076, 19780817., 1978.

32. Kumar, R. *et al.* Role of oxyanions as promoter for enhancing nucleation and crystallization in the synthesis of MFI-type microporous materials. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 22, p. 23-31, **1998**.
33. Kunz, W.; Henle, J. & Ninham, B. W. 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. *Current Opinion in Colloidal Interface Science*, v.9, p. 19-37, **2004**.
34. Kunz, W. Specific ion effects in colloidal and biological systems. *Current Opinion in Colloidal Interface Science*, v.15, p. 34-39, **2010**.
35. Toktarev, A. V. & Echevskii, G. V. Hofmeister anion effect on the formation of zeolite Beta. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 174, Part 1, p. 167-172, **2008**.
36. Fedeyko, J. M. *et al.* Spontaneous formation of silica nanoparticles in basic solutions of small tetraalkylammonium cations. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p.12271-12275, **2004**.
37. Davis, T. M. *et al.* Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals. *Nature Materials*, v. 5, p. 400-408, **2006**.
38. Fedeyko, J. M. *et al.* Initial stages of self-organization of silica–alumina gels in zeolite synthesis. *Langmuir*, v. 23, p. 4532-4540, **2007**.
39. Mintova, S. *et al.* Mechanism of the transformation of silica precursor solutions into Si-MFI zeolite. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, p. 2558-2561, **2002**.
40. Watson, J. N. *et al.* TPA–silicalite crystallization from homogeneous solution: kinetics and mechanism of nucleation and growth. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 10094-10104, **1997**.
41. Follens, L. R. A. *et al.* Characterization of nanoparticles in diluted clear solutions for Silicalite-1 zeolite synthesis using liquid ²⁹Si NMR, SAXS and DLS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, p. 5574-5583, **2008**.
42. Tokay, B. *et al.* Nanoparticle silicalite-1 crystallization from clear solutions: Nucleation. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 118, p. 143-151, **2009**.

43. Ravishankar, R. *et al.* Characterization of nanosized material extracted from clear suspensions for mfi zeolite synthesis. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 4960-4964, **1999**.
44. Ramanan, H.; Kokkoli, E. & Tsapatsis, M. On the TEM and AFM evidence of zeosil nanoslabs present during the synthesis of silicalite-1. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, p. 4558-4561, **2004**.
45. Kirschhock, C. E. A. *et al.* Reply. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, p. 4562-4564, **2004**.
46. Fan, W. *et al.* Synthesis, crystallization mechanism, and catalytic properties of titanium-rich TS-1 free of extraframework titanium species. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, p. 10150-10164, **2008**.