

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

**“CATALISADORES DE Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFICADOS COM La:  
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
CATALÍTICAS NAS REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR  
E AUTOTÉRMICA DO METANO”**

Wellington Henrique Cassinelli\*

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIA, área de  
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Clelia Mara de Paula Marques

\* bolsista CNPq

São Carlos - SP  
2010

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

C345cp

Cassinelli, Wellington Henrique.

Catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados com La :  
preparação, caracterização e propriedades catalíticas nas  
reações de reforma a vapor e autotérmica do metano /  
Wellington Henrique Cassinelli. -- São Carlos : UFSCar,  
2011.

179 p.

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

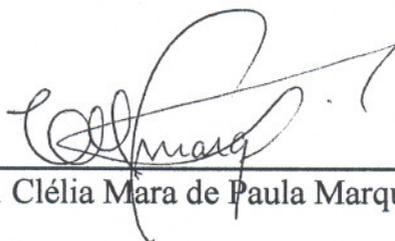
1. Química. 2. Catálise heterogênea. 3. Sol-Gel. 4.  
Reações de reforma do CH<sub>4</sub>. 5. XPS. 6. Espectroscopia no  
infravermelho do CO adsorvido. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Wellington Henrique Cassinelli, realizada em 26 de novembro de 2010:*



---

Profa. Dra. Clélia Mara de Paula Marques



---

Dr. Fabio Bellot Noronha



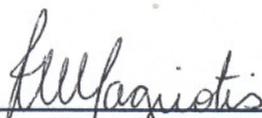
---

Prof. Dr. Marcelo Nalin



---

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho



---

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis

*“Não diga que a vitória está perdida.*

*Tenha fé em Deus, tenha fé na vida.*

*Tente outra vez”!*

*(Raul Seixas)*

*“Há mais pessoas que desistem,*

*do que pessoas que fracassam”*

*(Henry Ford)*

*Dedico este trabalho a todos*

*aqueles que estiveram e estão sempre ao meu lado:*

*Minha mãe, meus irmãos, minha namorada, meus amigos e Deus*

## AGRADECIMENTOS

- A Prof.a Dr.a Clelia M. P. Marques pela orientação, amizade, carinho e atenção desde os primórdios do tempo de graduação até os finalmente desta tese.
- Ao Prof. Dr. José Maria C. Bueno pelos ensinamentos, paciência, colaboração e incentivos durante o desenvolvimento de todo este trabalho.
- A Prof.a Dr.a Daniela Zanchet e sua equipe de profissionais, especialmente Dr.a Daniela Coelho e Mr. Fábio Zambello, pelas medidas de XPS e TEM e disponibilidade dos laboratórios do Laboratório Nacional de Luz Síncroton.
- Ao LIEC – UFSCar pelas medidas de DRS.
- A querida Denise pelo amor, carinho e compreensão.
- Aos doutores Natália Parizotto, Benecildo Riguetto, Jesuína Cássia Santiago, Vanessa Mortola e André Leopoldo pelo auxílio e colaboração no início deste trabalho.
- Aos amigos do Laboratório de Catálise Eduardo, Thiago Faheina, Diana, Sato, Cícero e Letícia pela amizade, companheirismo e bons momentos que passamos juntos, especialmente no glorioso horário do café.
- Ao Eduardo Tanabe pela amizade, companheirismo, apoio, compreensão e pelos muitos happy hours.
- Aos amigos colegas do nosso grupo de pesquisa Adriana, Renata Uema, Renata Bessa, Isabel, Débora, Paulo e Franciele pela amizade, companheirismo, colaboração e discussões dos trabalhos de forma geral.
- Aos muitos amigos e colegas do LabCat e DEQ por todo os meus 6 anos de estadia no DEQ-UFSCar.
- A todos os professores do DQ e DEQ – UFSCar que contribuíram com este trabalho.
- Aos técnicos do Departamento de Engenharia Química Oscar, Adilson, Rômulo, Espanhol e Alcione pela imprescindível ajuda no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos grandes amigos de infância Renato, Danilo, Thadeu, Cláudio e Daniel e os graduação Carlos, Luís Gustavo e Ygor pelos anos de amizade e inesquecíveis bons momentos.
- A todos aqueles que ajudaram direta ou indiretamente neste trabalho.
- Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- BF/AF: Relação de intensidade de bandas de baixa frequência e alta frequência
- $D_{Pd}$ : Dispersão aparente do Pd
- DRS: Espectroscopia de refletância difusa
- DRX: Difração de raios X
- DTA: Análise térmica diferencial
- DTG: Termogravimetria derivada
- $E_{a_{ap}}$ : Energia de ativação aparente
- FTIR-CO: Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier do CO Adsorvido
- $r_{CH_4}$ : Velocidade de consumo de metano
- $S_{BET}$ : área específica
- TEM: Microscopia eletrônica de transmissão
- TG: Termogravimetria
- $TOF_{ap}$ : Frequência de reação aparente
- TPD-CO: Temperatura programada de dessorção
- TPR: Redução à temperatura programada
- TPSR: Reação superficial a temperatura programada
- u.a.: Unidades arbitrárias
- $V_p$ : Volume total de poros
- xLaAl: Óxido misto composto de um percentual mássico x de óxido de lantânio ( $La_2O_3$ ) e alumina ( $Al_2O_3$ )
- XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_{\text{P}}$ ) e dispersão aparente do Pd para os catalisadores Pd/(x)LaAl.....	48
TABELA 4.2: Percentual de redução (%) em $\text{H}_2$ das diferentes espécies de PdO e $\text{La}_2\text{O}_3$ nos catalisadores de Pd/(x)LaAl.....	52
TABELA 4.3: Atribuição das bandas de CO adsorvido sobre as diferentes espécies de Pd°.....	59
TABELA 4.4: Relação entre a intensidade das bandas BF/AF dos catalisadores de Pd/(x) $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ e a dispersão do aparente Pd.....	63
TABELA 4.5: Parâmetros XPS para os catalisadores oxidados e reduzidos.....	67
TABELA 4.6: Energia de ativação aparente ( $E_{\text{a,ap}}$ ), frequência de reação aparente ( $\text{TOF}_{\text{ap}}$ ) e velocidade de consumo ( $r_{\text{CH}_4}$ ) do $\text{CH}_4$ na reação de reforma a vapor do $\text{CH}_4$ a $510\text{ }^\circ\text{C}$ .....	71
TABELA 5.1: Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_{\text{p}}$ ) e dispersão aparente do Pd para os catalisadores Pd/(x)LaAl.....	97
TABELA 5.2: Razão de intensidade das bandas BF/AF e dispersão aparente do Pd para os catalisadores de Pd impregnados em diferentes suportes.....	112
TABELA 5.3: Parâmetros XPS para os catalisadores oxidados e reduzidos.....	116
TABELA 5.4. Energia de ativação aparente ( $E_{\text{a,ap}}$ ), frequência de reação aparente ( $\text{TOF}_{\text{ap}}$ ) e velocidade de consumo de metano ( $r_{\text{CH}_4}$ ) para reação de reforma a vapor do $\text{CH}_4$ a $510\text{ }^\circ\text{C}$ .....	120
TABELA 6.1: Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_{\text{p}}$ ) e taxa de reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores (y)Pd/(x)LaAl.....	132
TABELA 6.2: Razão de intensidade de bandas BF/AF e taxa de reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores de (y)Pd/(x) $12\text{LaAl}$ .....	140
TABELA 6.3: Parâmetros de XPS para os catalisadores oxidados e reduzidos	146
TABELA 6.4. Energia de ativação aparente ( $E_{\text{a,ap}}$ ), frequência de reação aparente ( $\text{TOF}_{\text{ap}}$ ) e velocidade de consumo ( $r_{\text{CH}_4}$ ) de $\text{CH}_4$ na reação de reforma a vapor do $\text{CH}_4$ a $510\text{ }^\circ\text{C}$ .....	150
TABELA 6.5: Temperatura de ignição e extinção da reação de ATR nos ensaios de TPSR para os catalisadores de Pd.....	156

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Composição no equilíbrio dos reagentes e produtos para a reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> em função da temperatura.....	9
FIGURA 2.2: Esquema de ativação do metano e o mecanismo proposto por IGLESIA.....	12
FIGURA 2.3: Esquema da energia livre de reação incluindo as etapas limitantes sobre catalisadores de Ru e Ni proposto por Jones e colaboradores.....	13
FIGURA 2.4: Parâmetros de Arrhenius para as espécies Pd <sup>o</sup> e PdO na reação de combustão total do CH <sub>4</sub> . Condições reacionais: 1,5 Torr de O <sub>2</sub> , 0,3 Torr de CH <sub>4</sub> e 0 Torr de H <sub>2</sub> O.....	19
FIGURA 2.5: Esquema da dissociação do CH <sub>4</sub> em uma superfície Pd <sup>o</sup> /PdO.....	20
FIGURA 2.6: Relação entre a temperatura e a transformação de fase e área superficial específica da alumina.....	21
FIGURA 2.7: Modelo representando a desidroxilação superficial entre duas hidroxilas adjacentes.....	24
FIGURA 3.1: Esquema da célula DRIFT HTHV da Spectra Tech.....	38
FIGURA 3.2: Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos.....	41
FIGURA 3.3: Esquemas das válvulas de amostragem do cromatógrafo.....	43
FIGURA 4.1: Distribuição de tamanho de poros: (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.....	48
FIGURA 4.2: DRX. (a) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) Pd/Al; (c) Pd/1LaAl; (d) Pd/6LaAl; (e) Pd/12LaAl e (f) Pd/20LaAl.....	50
FIGURA 4.3: TPR. (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.....	52
FIGURA 4.4: Espectros de DRS. (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.....	56
FIGURA 4.5: FTIR-CO dos catalisadores reduzidos a 500°C. (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.....	58
FIGURA 4.6: Espectros de TPD-CO para os catalisadores de Pd/(x)LaAl em função do aumento de temperatura: (A) Pd/Al; (B) Pd/1LaAl; (C) Pd/6LaAl; (D) Pd/12LaAl e (E) Pd/20LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C e (e) 200°C.....	60
FIGURA 4.7: Espectros de XPS na região do Pd 3d para os catalisadores oxidados e reduzidos a 500 °C em H <sub>2</sub> . (a) Pd/Al_Oxi. (b) Pd/Al_red. (c) Pd/12LaAl_oxi. e (d) Pd/12LaAl_red.....	66
FIGURA 4.8: Espectros de XPS na região do La 3d para os catalisadores oxidados e reduzidos a 500 °C em H <sub>2</sub> . (a) Pd/12LaAl_oxi. E (b) Pd/12LaAl_red.....	67
FIGURA 4.9: Ilustração da interação Pd-LaO <sub>x</sub> proposto por Fleisch.....	69
FIGURA 4.10: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> : (●) Pd/Al; (■) Pd/1LaAl; (◆) Pd/6LaAl e (▲) Pd/12LaAl.....	70

FIGURA 4.11: Ilustração da formação da espécie interfacial Pd <sup>0</sup> *Pd <sup>δ+</sup> O-La e o mecanismo de remoção de carbono.....	74
FIGURA 4.12: TPSR na reação de reforma autotérmica CH <sub>4</sub> para o catalisador de Pd/Al utilizando diferentes escalas. (A) escala linear e (B) escala logarítmica.....	76
FIGURA 4.13: TPSR na reação de reforma autotérmica CH <sub>4</sub> para o catalisador de Pd/12LaAl utilizando diferentes escalas. (A) escala linear e (B) escala logarítmica..	77
FIGURA 4.14: Esquema do mecanismo de ignição e extinção da reação de ATR nos ensaios de TPSR sobre os catalisadores de Pd.....	80
FIGURA 4.15: Conversão de CH <sub>4</sub> a 800°C na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: Pd/Al (○), Pd/6LaAl (◆), Pd/12LaAl (▲) e Pd/20LaAl (▼).....	81
FIGURA 4.16: Seletividade para H <sub>2</sub> a 800°C na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: Pd/Al (○), Pd/6LaAl (◆), Pd/12LaAl (▲) e Pd/20LaAl (▼).....	82
FIGURA 4.17: Seletividade para CO (A) e CO <sub>2</sub> (B) a 800°C na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: Pd/Al (○), Pd/6LaAl (◆), Pd/12LaAl (▲) e Pd/20LaAl (▼).....	83
FIGURA 4.18: Termogravimetria dos catalisadores de Pd após 24 h de ATR.....	84
FIGURA 4.19: Imagens de TEM para o catalisador de Pd/Al antes (A e B) e após 24 horas de ATR (C e D).....	86
FIGURA 4.20: Imagens de TEM para o catalisador de Pd/12LaAl antes (A e B) e após 24 horas de ATR (C e D).....	87
FIGURA 4.21: Ilustração do esquema do mecanismo de Ostwald ripening.....	90
FIGURA 5.1: Distribuição de tamanho de poros: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.....	98
FIGURA 5.2: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K. (A) Pd/Al e (B) Pd/12LaAl.....	100
FIGURA 5.3: (A) Morfologia dos poros inter e intrapartículas: (a) aberto, (b) fechado, (c) tipo garrafa tinteiro e (d) cilíndrico de terminações abertas. (B) Interporosidade do sistema: (a) empacotamento fechado de partículas constituídas de poros do tipo garrafa tinteiro com gargalos estreitos e (b) empacotamento fracamente fechado com poros tipo cilindros (tipo garrafa-tinteiro com gargalos abertos).....	102
FIGURA 5.4: DRX do suporte 12LaAl calcinado a 950 °C.....	103
FIGURA 5.5: Estrutura da boemita: octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco) em seus vértices.....	104
FIGURA 5.6: Termogravimetria dos precursores dos suportes: (A) Al e (B) 12LaAl.	106
FIGURA 5.7: DRX do suporte 12LaAl calcinado a 950 °C.....	108
FIGURA 5.8: Espectros de DRS. (a) Pd/Al e (b) Pd/12LaAl.....	110
FIGURA 5.9: FTIR-CO dos catalisadores de Pd reduzidos a 500 °C. (a) Pd/Al e (b) Pd/12LaAl.....	111

FIGURA 5.10: Espectros FTIR-CO de dessorção do CO sobre os catalisadores em função da temperatura: (A) Pd/Al e (B) Pd/12LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C e (e) 200°C.....	113
FIGURA 5.11: Espectros de XPS na região do Pd 3d para os catalisadores oxidados e reduzidos a 500 °C em H <sub>2</sub> . (a) Pd/Al_Oxi. (b) Pd/Al_red. (c) Pd/12LaAl_oxi. e (d) Pd/12LaAl_red.....	115
FIGURA 5.12: Espectros de XPS na região do La 3d para os catalisadores oxidados e reduzidos a 500 °C em H <sub>2</sub> . (a) Pd/12LaAl_oxi. E (b) Pd/12LaAl_red.....	116
FIGURA 5.13: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> : (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.....	119
FIGURA 5.14: Conversão de CH <sub>4</sub> a 800°C na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.....	122
FIGURA 5.15: Seletividade para H <sub>2</sub> a 800°C na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.....	123
FIGURA 5.16: Seletividade para CO (A) e CO <sub>2</sub> (B) a 800°C na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.....	124
FIGURA 5.17: Termogravimetria dos catalisadores de Pd após 24 h de ATR.....	126
FIGURA 6.1: DRX dos catalisadores: <b>A</b> (y)Pd/Al. (a) padrão PdO; $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) 0,5Pd/Al; (d) 1Pd/Al e (e) 2Pd/Al. <b>B</b> (y)Pd/12LaAl. (a) padrão PdO; (b) suporte 12LaAl; (c) 0,5Pd/12LaAl; (d) 1Pd/12LaAl e (e) 2Pd/12LaAl.....	134
FIGURA 6.2: Espectros de DRS: (a) 0,5Pd/Al; (b) 1Pd/Al; (c) 2Pd/Al; (d) 0,5Pd/12LaAl; (e) 1Pd/12LaAl e (f) 2Pd/12LaAl.....	136
FIGURA 6.3: FTIR-CO dos catalisadores de (y)Pd/Al reduzidos a 500°C. (a) 0,5Pd/Al; (b) 1Pd/Al e (c) 2Pd/Al.....	138
FIGURA 6.4: FTIR-CO dos catalisadores (y)Pd/LaAl reduzidos a 500°C. (a) 0,5Pd/12LaAl; (b) 1Pd/12LaAl e (c) 2Pd/12LaAl.....	139
FIGURA 6.5: Espectros de TPD-CO para os catalisadores em função da temperatura: (A) 0,5Pd/Al; (B) 0,5Pd/12LaAl; (C) 1Pd/Al; (D) 1Pd/12LaAl; (E) 2Pd/Al e (F) 2Pd/12LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C e (e) 200°C.....	142
FIGURA 6.6: Espectros de XPS na região do Pd 3d para o catalisador de 2Pd/Al. (a) oxidado; (b) após redução a 300°C; (c) após redução a 500°C e (d) após redução a 700°C.....	144
FIGURA 6.7: Espectros de XPS na região do Pd 3d para o catalisador de 2Pd/12LaAl. (a) oxidado; (b) após redução a 300°C; (c) após redução a 500°C e (d) após redução a 700°C.....	145
FIGURA 6.8: Espectros de XPS na região do La 3d para o catalisador de 2Pd/12LaAl. (a) oxidado; (b) após redução a 300°C; (c) após redução a 500°C e (d) após redução a 700°C.....	147
FIGURA 6.9: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> : (●) 0,5Pd/Al; (○) 0,5Pd/12LaAl; (▲) 1Pd/Al; (△) 1Pd/12LaAl; (◆) 2Pd/Al e (◇) 2Pd/12LaAl.....	149

FIGURA 6.10: TPSR na reação de reforma autotérmica  $\text{CH}_4$ : (A) 0,5Pd/Al; (B) 0,5Pd/12LaAl; (C) 1Pd/Al; (D) 1Pd/12LaAl; (E) 2Pd/Al e (F) 2Pd/12LaAl..... 153

## RESUMO

CATALISADORES DE Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFICADOS COM LA: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS NAS REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR E AUTOTÉRMICA DO METANO. Os catalisadores de Pd foram preparados por impregnação dos suportes utilizando-se uma solução aquosa de nitrato de paládio. Os suportes (x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com x = 0 a 20 % em peso, foram obtidos pelos métodos de impregnação úmida e sol gel. Os suportes e catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N<sub>2</sub>, difração de raios X, termogravimetria, redução à temperatura programada, espectroscopia na região do infravermelho do CO adsorvido, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e reação de desidrogenação do cicloexano. A presença de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos suportes promove uma diminuição nos valores de E<sub>a</sub><sub>ap</sub> e um aumento nos valores TOF<sub>ap</sub> e consumo de CH<sub>4</sub> a 510 °C na reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>. A maior atividade se deve a formação de espécies interfaciais do tipo Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La. Estas espécies favorecem a formação de sítios de Pd<sup>0</sup> de maior densidade eletrônica, mais ativos para a clivagem da ligação C-H, e também são susceptíveis de serem oxidadas pela H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, promovendo a transferência de O\* para a superfície do metal, a qual atuaria na oxidação do carbono quimissorvido (C\*). Este fato faz com que as etapas determinantes do processo sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do CH<sub>4</sub> à superfície do Pd. A natureza do suporte tem uma alta influência nas propriedades dos catalisadores de Pd na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> (ATR). Os catalisadores de Pd/Al apresentaram uma alta desativação na ATR, devido ao acentuado crescimento dos cristalitos de Pd durante o tempo que o catalisador manteve-se a 800 °C. Para os catalisadores contendo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a formação de espécies interfaciais do tipo Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>O-La promoveu uma maior atividade e estabilidade na ATR. Todavia, verificou-se a formação de carbono do tipo gráfico para as amostras de Pd/12LaAl. A formação de espécies interfaciais promove um aumento tanto na velocidade de ativação do CH<sub>4</sub>, quanto na remoção das espécies de C\* formado durante a ativação. No entanto, a taxa de ativação do CH<sub>4</sub> e formação de C\* devem ser superiores a taxa de difusão ou remoção deste carbono. Este fato somado ao tamanho de partícula adequado durante os ensaios de ATR resultam num maior acúmulo e crescimento de C\* na forma de filamentos.

**ABSTRACT**

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS MODIFIED WITH La: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES IN THE STEAM AND AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE REACTIONS. The Pd catalysts were prepared by wet impregnation method of the supports using an aqueous solution of palladium nitrate. (x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carriers, with x = 0 to 20 wt %, were obtained by wet impregnation and sol gel methods. The supports and catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction, thermogravimetry, temperature-programmed reduction, Fourier transformed infrared spectroscopy of the adsorbed CO, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy and dehydrogenation of cyclohexane reaction. The La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presence on the carriers promotes a decrease in the E<sub>a</sub><sub>ap</sub> and an increase in the TOF<sub>ap</sub> and CH<sub>4</sub> consumption values at 510 °C in the steam reforming of CH<sub>4</sub> reaction. This increase in activity was related to Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La interfacial species type formation. These interfacial species promote the formation of Pd<sup>0</sup> sites of higher electron density, most active to C-H bond cleavage, and are also likely to be oxidized by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> co-reagents, promoting the O\* transfer to the metal surface, which act on the oxidation of chemisorbed carbon (C\*). This fact makes that the determining steps process to be more balanced, promoting a greater of CH<sub>4</sub> accessibility to the Pd surface. The nature of the supports has a high influence on the properties of Pd catalysts in autothermal reforming of CH<sub>4</sub> reaction (ATR). The Pd/Al catalysts showed a high deactivation in the ATR, due to strong agglomeration of Pd crystallites during the time the catalyst was maintained at 800 °C. For La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing catalysts, the Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La interfacial species type formation promoted a higher activity and stability in ATR. However, was observed the formation of graphitic carbon type for Pd/12LaAl samples. The interfacial species promote both an increase in the CH<sub>4</sub> activation rate, as in the removal of the C\* species formed during CH<sub>4</sub> activation. However, the CH<sub>4</sub> activation and C\* formation rate should be higher than diffusion or removal carbon rate. This effect coupled with the suitable particle size formed during the ATR tests results in a greater C\* accumulation and growth in the filaments form.

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – ESTADO DA ARTE.....	5
2.1 – Tecnologias para a obtenção de energia.....	5
2.2 – Obtenção de hidrogênio e gás de síntese a partir do CH <sub>4</sub> .....	8
2.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	8
2.2.2 – Reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	15
2.3 – Suportes.....	20
2.3.1 – Suportes obtidos pelo método sol gel.....	26
2.4 – Estudo dos catalisadores de metais nobres suportados nas reações de reforma e oxidação do metano.....	29
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 – Reagentes utilizados.....	33
3.2 – Síntese dos suportes e catalisadores.....	34
3.2.1 – Preparação dos suportes a partir de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial.....	34
3.2.2 – Preparação dos suportes pelo método sol-gel.....	34
3.2.3 – Preparação dos catalisadores.....	35
3.3 – Caracterização dos suportes e catalisadores.....	35
3.3.1 – Propriedades texturais a partir da fisissorção de N <sub>2</sub> .....	35
3.3.2 – Termogravimetria (TG).....	36
3.3.3 – Difração de raios X (DRX).....	36
3.3.4 – Redução à temperatura programada (TPR).....	36
3.3.5 – Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS).....	37
3.3.6 – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do CO adsorvido.....	37
3.3.6.1 – Célula DRIFT.....	38
3.3.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	38
3.3.8 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	39
3.4 – Testes Catalíticos.....	40
3.4.1 – Medida de dispersão aparente do Pd a partir da reação de desidrogenação do cicloexano (D <sub>Pd</sub> ).....	40
3.4.2 – Ensaio de atividade e estabilidade dos catalisadores.....	41
3.4.2.1 – Equipamento utilizado.....	41
3.4.2.2 – Análise dos efluentes.....	42
3.4.2.3 – Parâmetros cinéticos na reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	43

3.4.2.4 – Ensaio de atividade e estabilidade catalítica na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	45
3.4.2.5 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR) na reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4 – Efeito do conteúdo de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de 1%Pd/(x)La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , preparadas a partir da γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial, nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	47
4.1 – Caracterização dos catalisadores.....	47
4.1.1 – Propriedades texturais.....	47
4.1.2 – Difração de raios X.....	50
4.1.3 – Redução à temperatura programada (TPR).....	51
4.1.4 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS).....	56
4.1.5 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO).....	58
4.1.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	65
4.2 – Testes catalíticos.....	70
4.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	70
4.2.2 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR) na reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	75
4.2.3 – Ensaio de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	81
4.3 – Conclusões Parciais.....	94
5 – Atividade e estabilidade dos catalisadores de Pd, impregnados nos suportes (x)La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidos pelo método sol gel, nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	97
5.1 – Caracterização dos catalisadores.....	97
5.1.1 – Propriedades Texturais.....	97
5.1.2 – Difração de raios X.....	102
5.1.3 – Termogravimetria.....	105
5.1.4 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS).....	109
5.1.5 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO).....	111
5.1.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	114
5.2 – Testes catalíticos.....	119
5.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	119
5.2.2 – Ensaio de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	121
5.3 – Conclusões parciais.....	129

---

6 – Efeito do conteúdo de Pd nas propriedades superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de (y)Pd/(x)La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	131
6.1 – Caracterização dos catalisadores.....	131
6.1.2 – Difração de raios X (DRX).....	133
6.1.3 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS).....	135
6.1.4 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO).....	137
6.1.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	143
6.2 – Testes catalíticos.....	149
6.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	149
6.2.2 – Reação de reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> acoplada ao espectrômetro de massa.....	152
6.3 – Conclusões Parciais.....	159
7 – CONCLUSÕES GERAIS.....	161
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
ANEXOS.....	179

## 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos grandes desafios da sociedade é a questão energética. Os problemas ambientais que se agravaram nas últimas décadas, em virtude do aumento da emissão de gases poluentes, contaminação de nascentes, rios e reservas aquíferas e o efeito estufa promoveram mudanças climáticas e catástrofes presenciadas pela humanidade. Neste sentido, novas regulamentações e leis ambientais surgiram na tentativa de resolver, ou ao menos, minimizar os problemas já existentes. Assim, há uma nova tendência para utilização de fontes de energias alternativas ao petróleo, carvão mineral e nuclear, sobretudo a partir de fontes renováveis ou menos poluentes.

Neste cenário, o gás natural se tornou uma opção bastante interessante, pois além de ser uma fonte de energia alternativa aos derivados de petróleo, gasolina e diesel, como combustível para automóveis, pode ser extensamente utilizado na produção de energia elétrica nas usinas termoeletricas. Como combustível, o gás natural proporciona uma combustão limpa, isenta de agentes poluidores, sendo assim, ideal para processos que exijam a queima em contato direto com o produto final, como por exemplo, na indústria cerâmica e na fabricação de vidro e cimento. O gás natural também pode ser utilizado como redutor siderúrgico na fabricação de aço, como matéria-prima na indústria petroquímica, principalmente para a produção de metanol e na indústria de fertilizantes para a produção de amônia e uréia.

O principal componente do gás natural é o metano ( $\text{CH}_4$ ) que corresponde em média a cerca de 80 a 90% de sua composição, além de hidrocarbonetos mais pesados como etano e propano. A geração de produtos de maior valor agregado como  $\text{H}_2$  e/ou gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), por meio de reações com o  $\text{CH}_4$ , tem sido amplamente utilizada nas refinarias e intensamente investigada na literatura. A geração de  $\text{H}_2$  não só é importante por sua grande demanda na indústria química, mas também por ser considerada uma fonte de energia limpa, sendo aplicada em células a combustível. Já em relação ao gás de síntese, o objetivo central é gerar compostos de maior valor agregado, como os combustíveis líquidos sintéticos, tais como gasolina e diesel de maior qualidade, isentos de compostos aromáticos e compostos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ).

A transformação de  $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2$  ou gás de síntese se processa por meio de reações de reforma e/ou oxidação parcial na presença de um catalisador sólido. Industrialmente, a reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  é a mais utilizada e possui a vantagem de produzir uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximo de 3, bastante indicada para a produção de  $\text{H}_2$ . No entanto, esta reação é altamente endotérmica e requer uma grande quantidade de energia, elevando os gastos do processo. Deste modo, as reações de reforma com a adição de  $\text{O}_2$ , como a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ , apresenta-se como uma alternativa vantajosa, pelo fato do calor gerado nas reações de combustão ser utilizado no processo, diminuindo o custo energético global. Além do mais, variando-se a concentração dos reagentes na alimentação do leito catalítico, há a possibilidade de obter-se uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  de acordo com o interesse, próxima de 2 para a síntese de Fisher-Tropsch ou mais elevada para a produção de  $\text{H}_2$ .

As propriedades termodinâmicas das reações de reforma e oxidação parcial do  $\text{CH}_4$  mostram que altas conversões são obtidas somente a elevadas temperaturas ( $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Além disso, os catalisadores empregados nestes sistemas são submetidos a condições adversas, tais como altas pressões, altas temperaturas e atmosfera de reação não constante, podendo variar de oxidante a redutora. Nestas condições, problemas como a formação e deposição de espécies carbonáceas ( $\text{C}^*$ ), sinterização do suporte e dos sítios ativos e oxidação do metal são muito frequentes e levam a desativação dos catalisadores.

Os catalisadores a base de metais nobres Ru, Pt, Rh e Pd apresentam-se como um sistema muito interessante para ser utilizado nas reações de reforma do  $\text{CH}_4$  por exibirem uma maior atividade e serem mais resistentes a oxidação e deposição de carbono em relação aos catalisadores comerciais a base de Ni. Estas características dos metais nobres podem superar os seus custos mais elevados e os tornam uma alternativa mais viável economicamente.

Recentes trabalhos do nosso grupo de pesquisa [1,2] demonstraram que os catalisadores de Pd impregnados sobre os óxidos mistos de  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram uma maior atividade na reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  em relação aos catalisadores de  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tal efeito foi atribuído à formação de uma fração de sítios de Pd de maior densidade eletrônica e a formação de espécies interfaciais  $\text{Pd-CeO}_x$  e  $\text{Pd-LaO}_x$ . Estas espécies podem ser oxidadas pelos produtos da reação  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , promovendo a transferência de oxigênio do suporte para a

superfície do Pd, o qual atuaria na remoção de espécies de carbono (C\*) e um aumento da acessibilidade do CH<sub>4</sub> aos sítios ativos de Pd.

Em um outro trabalho do nosso grupo [3], verificou-se que a adição de CeO<sub>2</sub> ao catalisador de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também promoveu uma maior atividade e estabilidade nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> em relação ao catalisador de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes fatos foram atribuídos a um parcial recobrimento do Pd por espécies interfaciais [CePd<sub>x</sub>O]Pd<sup>o</sup> que mostram uma alta capacidade de promover a gaseificação das espécies de carbono (C\*) formadas durante a ativação do metano.

Embora estes resultados revelem que o óxido de cério pode ser um componente importante nos catalisadores de reforma e oxidação parcial, vários estudos têm demonstrado que metais nobres suportados em óxido de lantânio exibem uma alta atividade e estabilidade catalítica nas reações de reforma e oxidação parcial do CH<sub>4</sub> [2, 4-8]. Além disso, trabalhos da literatura [9-15] descrevem que o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o melhor ou um dos melhores promotores para a estabilização da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a altas temperaturas. Neste sentido, a formação de um óxido misto La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deve ser hábil em manter o metal disperso sobre a superfície do suporte. Além do mais, a formação de uma interface metal-suporte (Pd-LaO<sub>x</sub>) poderia ser bastante benéfica, pois esta atuaria como uma “âncora”, contribuindo na manutenção do tamanho de partícula e na dispersão do Pd. Isto evitaria a aglomeração das partículas de Pd e a queda nos valores de atividade e seletividade nas reações realizadas a altas temperaturas.

A formação de um óxido misto La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por meio da adição de lantânio a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser um sistema de considerável interesse nas reações de reforma e oxidação parcial do CH<sub>4</sub>. Apesar dos esforços realizados no nosso grupo de pesquisa para compreender o efeito da adição de promotores, como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>, na atividade, seletividade e estabilidade dos metais nobres, o efeito da adição destes promotores ainda é um desafio e este tema se encontra aberto e não totalmente estabelecido na literatura.

Considerando-se estes aspectos e dando continuidade aos estudos de catalisadores de Pd e Pt suportados em diferentes óxidos mistos, este trabalho teve como objetivo principal elucidar o efeito do conteúdo de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd nas propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e catalíticas dos catalisadores de Pd/(x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>.

As estratégias realizadas para esclarecer as propriedades dos catalisadores de Pd suportado sobre os óxidos mistos  $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  e o desempenho destes catalisadores nas reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  estarão divididos em 3 capítulos, cujos objetivos específicos de cada uma destas partes são:

→ Avaliar e identificar o efeito do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nas propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de  $1\%\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , preparados a partir da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial, nas reações de reforma a vapor e autotérmica do  $\text{CH}_4$ .

→ Estudar a atividade e estabilidade dos catalisadores de Pd, impregnados nos suportes  $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidos pelo método sol gel, nas reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ .

→ Avaliar e identificar o efeito do conteúdo de Pd nas propriedades superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de  $(y)\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  nas reações de reforma a vapor e autotérmica do  $\text{CH}_4$ .

## 2 – ESTADO DA ARTE

### 2.1 – Tecnologias para a obtenção de energia

Nos dias atuais há um grande interesse na ampliação e diversificação da matriz energética, sobretudo pela utilização de fontes renováveis e menos poluidoras. A utilização do gás hidrogênio ( $H_2$ ) já é uma realidade e futuramente se tornará a principal ou uma das principais fontes de energia. O hidrogênio molecular apresenta-se como uma fonte de combustível interessante, pois sua queima é limpa, produzindo apenas água como produto, pode ser estocado na forma líquida ou gasosa e distribuído via hidrogenodutos e ser o substituto do petróleo, carvão mineral e gás natural em um futuro próximo. De acordo com o Departamento Nacional de Energia dos Estados Unidos a demanda e o consumo de hidrogênio nos últimos anos aumentaram em torno de 10 a 15 % ao ano e estima-se que até o ano de 2025 o gás hidrogênio ( $H_2$ ) contribuirá entre 8 e 10 % da energia consumida nos Estados Unidos [16].

Além de ser utilizado como combustível para a geração de energia, o hidrogênio é amplamente utilizado na indústria química, alimentícia, eletroeletrônica e nas refinarias. Atualmente, as refinarias são as maiores consumidoras de  $H_2$ , pois com as novas exigências e leis em relação às questões ambientais para se diminuir a emissão de benzeno, compostos de enxofre e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) da gasolina e do diesel, o hidrogênio começou a ser utilizado nos processos de dessulfurização e denitrogenação. Assim como nas refinarias, o  $H_2$  é extensamente utilizado na indústria química para a produção de toluidina, peróxido de hidrogênio, amônia e gás de síntese para produção de metanol, álcoois de cadeias maiores e combustíveis líquidos sintéticos como a gasolina e o diesel de maior qualidade, isentos de compostos de enxofre e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ).

Atualmente, com as recentes regulamentações ambientais para diminuir a emissão de  $CO_2$  e hidrocarbonetos pouco reativos, principais responsáveis pelo efeito estufa, e a busca por combustíveis mais limpos, há um grande incentivo para o uso de fontes alternativas de energia. Neste contexto, o gás natural encontra-se economicamente atrativo, pois há alguns anos suas reversas estão aumentando mais rapidamente que as de petróleo, deixando este de ser apenas uma opção, para se tornar o seu substituto direto a curto prazo. Com a

implementação de programas de incentivos a utilização do gás natural para a geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas e como combustível automotivo, o Brasil aumentou significativamente a sua produção diária, de 32 milhões m<sup>3</sup>/dia no ano de 1997 para uma produção diária em média de 69 milhões m<sup>3</sup>/dia no ano de 2009. Neste mesmo período, as reservas comprovadas de gás natural passaram de 219 bilhões de m<sup>3</sup> para mais de 360 bilhões de m<sup>3</sup> [17].

Além do interesse na utilização do gás natural para a produção de energia elétrica por meio das usinas termelétricas e como combustível automotivo, há um grande interesse na utilização do gás natural para diferentes fins: i) a produção de hidrogênio para o uso em células a combustível, com a finalidade de se gerar energia elétrica, ii) a produção de gás de síntese (H<sub>2</sub>/CO), com o objetivo de gerar combustíveis líquidos sintéticos a partir das tecnologias GTL (*gas-to-liquid*) e GTG (*gas-to-gas*) [18]. As tecnologias GTL e GTG consistem inicialmente na conversão do gás natural em gás de síntese. Em seguida, fazendo-se uso da reação de Fischer-Tropsch, o gás de síntese é convertido em combustíveis líquidos como a gasolina, o metanol e o diesel através processo GTL. Já no processo GTG, o gás de síntese é convertido em éter-dimetílico, de grande importância econômica.

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de novos catalisadores e de tecnologia para gerar hidrogênio e gás de síntese, a partir do gás natural, em quantidades expressivas e a preços mais baixos com o objetivo de torná-lo competitivo, com as tradicionais fontes de energia. Desta forma, sendo o metano um dos principais constituintes do gás natural, o hidrogênio pode ser obtido a partir das seguintes reações [19]:

Reação de reforma a vapor do metano



Reação de reforma com CO<sub>2</sub> (reforma seca)



Reação de oxidação parcial do metano



Pelo fato da reação de reforma a vapor do metano ser altamente endotérmica, um eficiente trocador de calor é requerido para transferir o calor de outra fonte, tal como um queimador de combustíveis, para o reformador. Para que os catalisadores industriais não apresentem uma forte desativação com o tempo de operação, devido à deposição de carbono, torna-se necessário que a alimentação seja feita com um excesso de vapor de água em relação ao estequiométrico. Para as plantas industriais alimentadas com gás natural uma razão vapor/metano entre 3 e 4 é comumente utilizada [16]. Embora a tecnologia para a reforma a vapor do metano seja uma tecnologia madura, muitos esforços são ainda empreendidos para a busca de catalisadores mais estáveis para operação com baixa razão vapor/carbono, isto significaria uma grande economia de energia no processo. Devido às características do processo de reforma a vapor, sua utilização é apenas adequada para aplicação em grandes plantas industriais. A alta razão  $H_2/CO = 3$  obtida, faz com que este processo seja empregado com a finalidade de geração de hidrogênio.

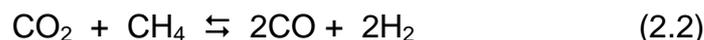
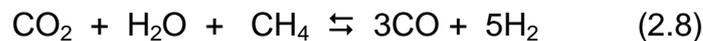
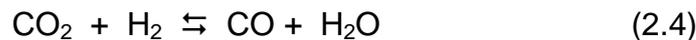
O aproveitamento do gás natural para a produção de combustíveis líquidos via gás de síntese é um dos temas que tem assumido grande importância nos últimos anos. O gás de síntese a ser empregado neste processo deve apresentar uma razão  $H_2/CO$  entre 1 e 2, muito abaixo do obtido pela reação de reforma a vapor. A obtenção do gás de síntese via a reação de oxidação parcial do metano embora seja levemente exotérmica, o que a torna o processo extremamente atrativo do ponto de vista energético, apresenta uma grande dificuldade para a obtenção de catalisadores seletivos a  $H_2$  e  $CO$ . A obtenção de gás de síntese via a reação de reforma com  $CO_2$ , embora seja altamente endotérmica, apresenta uma razão  $H_2/CO$  extremamente adequada para o emprego na síntese de hidrocarbonetos. A grande dificuldade encontrada nesta reação é em relação à obtenção de catalisadores estáveis a deposição de carbono [16,19,20]. Um processo alternativo para a geração de  $H_2$  é a reação de reforma autotérmica, a qual combina as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano.

## 2.2 – Obtenção de hidrogênio e gás de síntese a partir do CH<sub>4</sub>

Neste item serão abordadas as principais reações utilizadas para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese a partir do metano.

### 2.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>

A reação de reforma a vapor do metano é uma tecnologia bastante desenvolvida e amplamente utilizada na obtenção de H<sub>2</sub> e gás de síntese [16, 19-23]. Esta reação é altamente endotérmica e favorecida a altas temperaturas. Normalmente, as plantas industriais utilizam temperaturas superiores a 700 °C para a obtenção de H<sub>2</sub> e CO no equilíbrio [16, 20]. Além da reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub> (equação 2.1), outras reações também podem ocorrer [16, 23]:



As reações 2.1 e 2.4 são reversíveis e muito rápidas, estando normalmente em equilíbrio durante o processo. A composição dos reagentes e produtos gasosos a partir de um reator convencional de reforma é, portanto, governada pela termodinâmica. Na Figura 2.1 encontra-se a composição de equilíbrio dos reagentes e produtos em função da temperatura para a reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>. Embora a estequiometria da reação apresentada pela equação 2.1 sugira a necessidade de apenas um mol de H<sub>2</sub>O por mol de CH<sub>4</sub>, um excesso de vapor normalmente é adicionado para que o equilíbrio das reações seja direcionado para a obtenção máxima CO e evite a deposição de carbono.

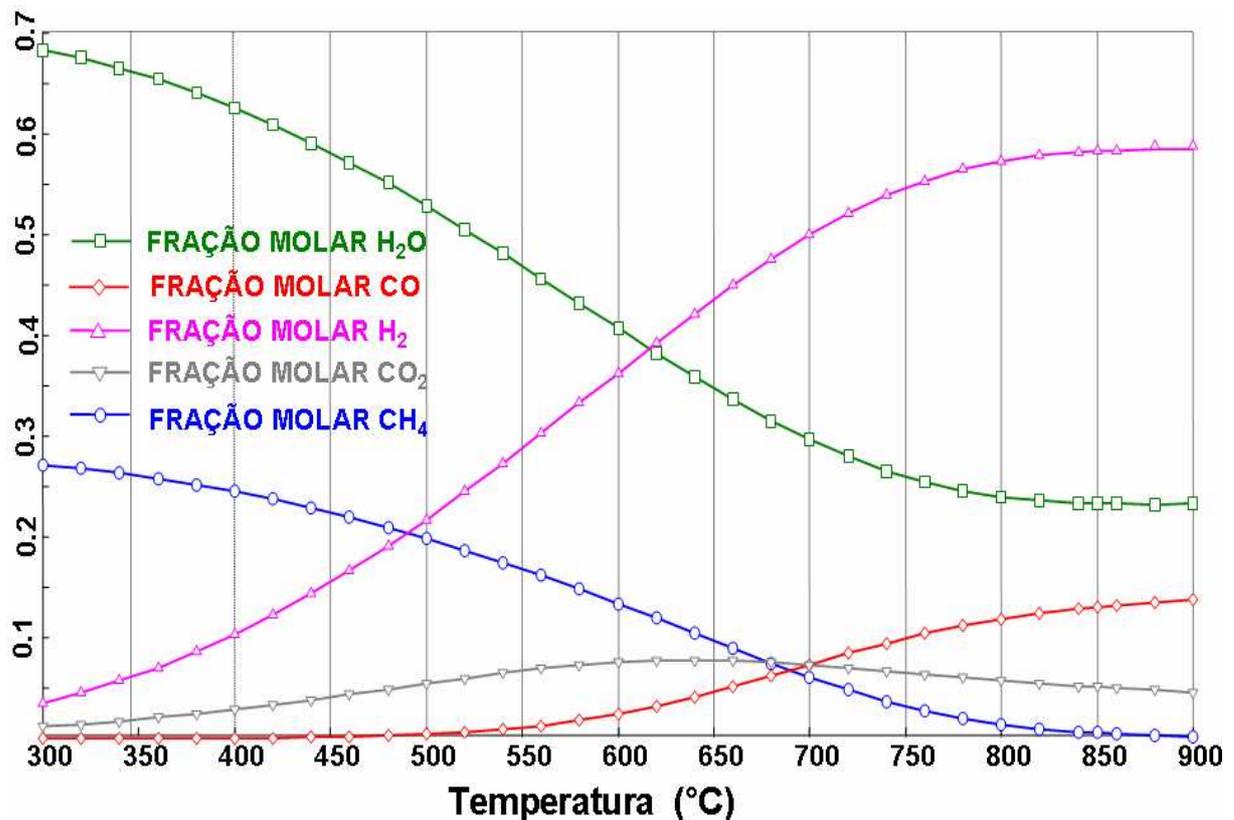


FIGURA 2.1: Composição no equilíbrio dos reagentes e produtos para a reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub> em função da temperatura [24].

Industrialmente, os catalisadores mais utilizados para a reação de reforma a vapor do metano são os catalisadores de Ni suportados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estes catalisadores são normalmente utilizados por serem ativos e apresentarem um baixo custo [25]. Embora já comprovada a eficiência e atividade, estes apresentam desativação devido principalmente a oxidação do metal pelo vapor de água e deposição de carbono em sua superfície. A deposição de carbono na superfície dos catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um dos maiores problemas encontrados pelas indústrias que utilizam à reação de reforma a vapor de metano para a produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese. Uma maneira de contornar este problema é aumentar razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> acima da razão estequiométrica. Pela estequiometria da reação, sugere-se que apenas um mol de H<sub>2</sub>O é necessário para reagir com um mol de metano. Considerando-se que a reação de deslocamento gás-água (*shift*) está acoplada, uma razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> igual a dois será suficiente para a reação. Entretanto, utilizam-se nas plantas industriais uma razão de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> entre 3 e 4 para evitar a formação e deposição de carbono. No entanto, do ponto de vista econômico, utilizar uma maior razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> aumenta os custos da produção de

H<sub>2</sub>, pois um aumento na quantidade de energia será necessário para aquecer e vaporizar a água até a temperatura de reação. Para contornar este problema, os estudos direcionados à estabilização dos catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para que se tornem menos susceptíveis à deposição de carbono, fazem uso da adição de pequenas quantidades de um segundo metal (Ag e Au) ou fazem modificações no suporte [20, 23, 26-28]. Os suportes mais utilizados são MgO, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Uma alternativa aos catalisadores de níquel é a utilização de metais nobres Ru, Rh, Pt e Pd. Estes catalisadores são interessantes, pois apresentam atividade e seletividade catalítica mais alta e são menos susceptíveis a deposição de carbono na reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>. Embora apresentem um alto custo, estes catalisadores a base de metais nobres podem ser viáveis para a geração de hidrogênio e gás de síntese em sistemas de pequeno porte e descentralizados. Este último tem fundamental importância, já que grandes reservas de gás natural encontram-se localizadas fora dos grandes centros urbanos e em regiões remotas do planeta.

Para a reação de reforma a vapor do metano, os dados da literatura mostram que a ativação do CH<sub>4</sub> se processa via adsorção dissociativa. O mecanismo da reação proposto por QIN e colaboradores [29] é mostrado a seguir:

#### 1. Ativação do CH<sub>4</sub>



#### 2. Decomposição da H<sub>2</sub>O



#### 3. Reações entre as espécies adsorvidas e produção de CO e H<sub>2</sub>



CAMPBELL e colaboradores [30] estudando a reação de reforma a vapor em monocristais de Ni, observaram que a ativação do CH<sub>4</sub> ocorre de maneira diferente em estruturas de Ni <110> comparado com Ni <111>. Os autores obtiveram uma maior conversão do metano para os catalisadores de Ni <110> em relação aos Ni <111>, sugerindo que a reação de reforma a vapor do metano é uma reação sensível à estrutura. ROSTRUP-NIELSEN [31] observaram também um aumento na atividade na reforma a vapor do CH<sub>4</sub> para os catalisadores de Ni suportados que apresentaram um tamanho de partícula menor. Os autores observaram que os cristalitos de Ni com uma estrutura do tipo defeitos (110), são mais ativos que os de Ni com uma estrutura do tipo terraços (111). Resultados similares a estes também foram obtidos para catalisadores de metais nobres Ir, Pt, Pd [32-35].

WEI e IGLESIA [36-39] publicaram alguns trabalhos no ano 2004 mostrando a influência de alguns parâmetros, tais como a dispersão da fase ativa, concentração dos reagentes e influência do suporte nas reações de reforma a vapor e reforma seca do CH<sub>4</sub>. Em um dos trabalhos [36], os autores propuseram um mecanismo cinético para as reações de reforma a partir dos dados experimentais de troca isotópica do metano (CH<sub>4</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) por metano e água deuterados (CD<sub>4</sub> e D<sub>2</sub>O) sobre os catalisadores de Ni, Pt, Ir, Rh e Ru suportados em MgO, ZrO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Na Figura 2.2 encontra-se o esquema das etapas de ativação do CH<sub>4</sub> e o mecanismo proposto.

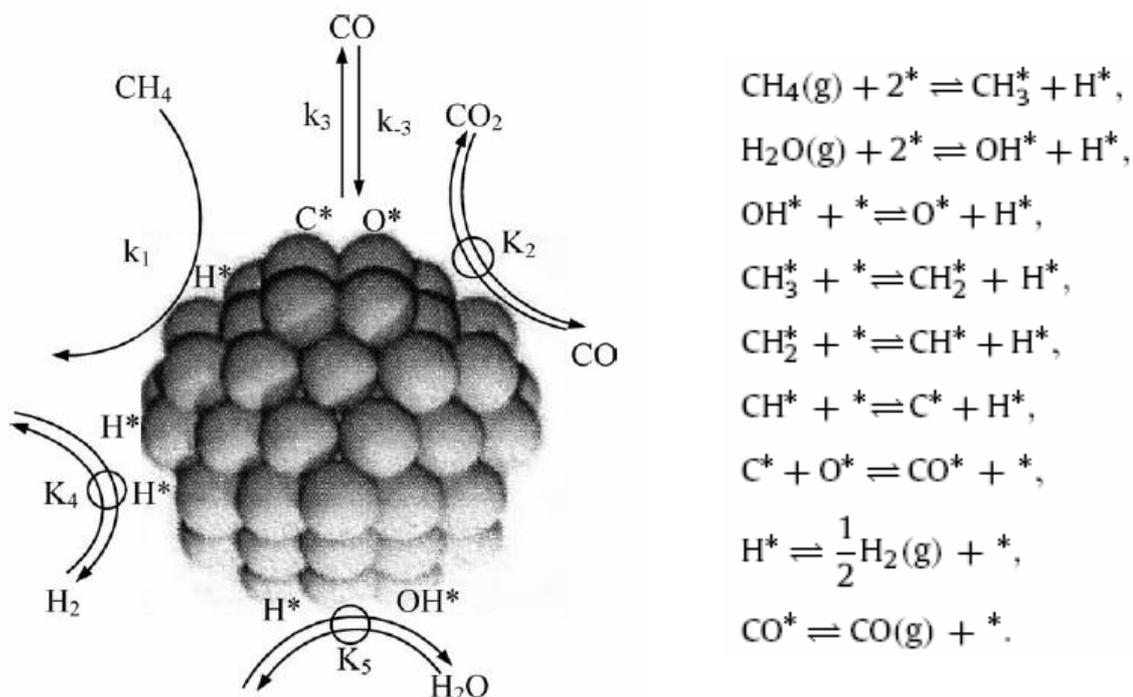


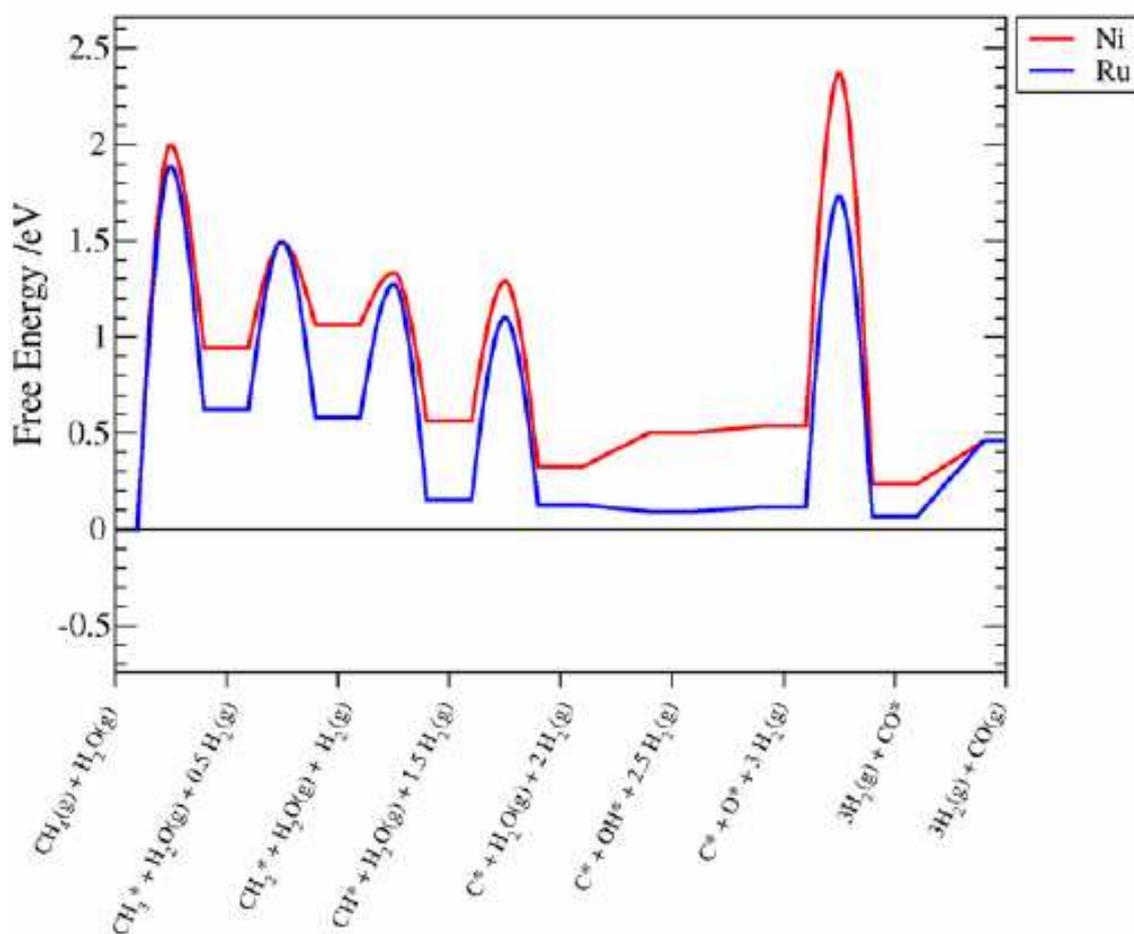
FIGURA 2.2: Esquema de ativação do metano e o mecanismo proposto por WEI e IGLESIA [36,38].

Neste mecanismo, o metano se decompõe de forma irreversível em espécies de carbono quimissorvidas ( $\text{C}^*$ ) através das etapas elementares de ativação da molécula, que envolvem a quebra da ligação C-H com a abstração de H. De acordo com os autores, a etapa limitante destas reações é a ativação do metano através da quebra da ligação C-H, que ocorre exclusivamente na superfície do metal, não sendo afetada pela concentração ou pressão dos co-reagentes ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Os autores também demonstraram que o aumento dos valores de frequência de reação (TOF) para as reações de reforma a vapor e reforma seca do  $\text{CH}_4$  estão relacionados apenas com o aumento da dispersão da fase ativa e independente da natureza do suporte, sendo influenciada apenas pela diminuição do número de coordenação e aumento da densidade eletrônica dos metais.

Apesar de WEI e IGLESIA mostrarem que a ativação do  $\text{CH}_4$  é a etapa limitante das reações de reforma, JONES e colaboradores [40] mostraram, a partir de cálculos teóricos utilizando-se a teoria da densidade funcional (DFT) e de resultados experimentais na temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , que a reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  pode apresentar mais que uma etapa energeticamente desfavorável dependendo das condições reacionais. Neste trabalho, os catalisadores de diferentes metais (Ru, Rh, Ir, Pt, Ni e Pd) impregnados sobre os suportes  $\text{ZrO}_2$  e

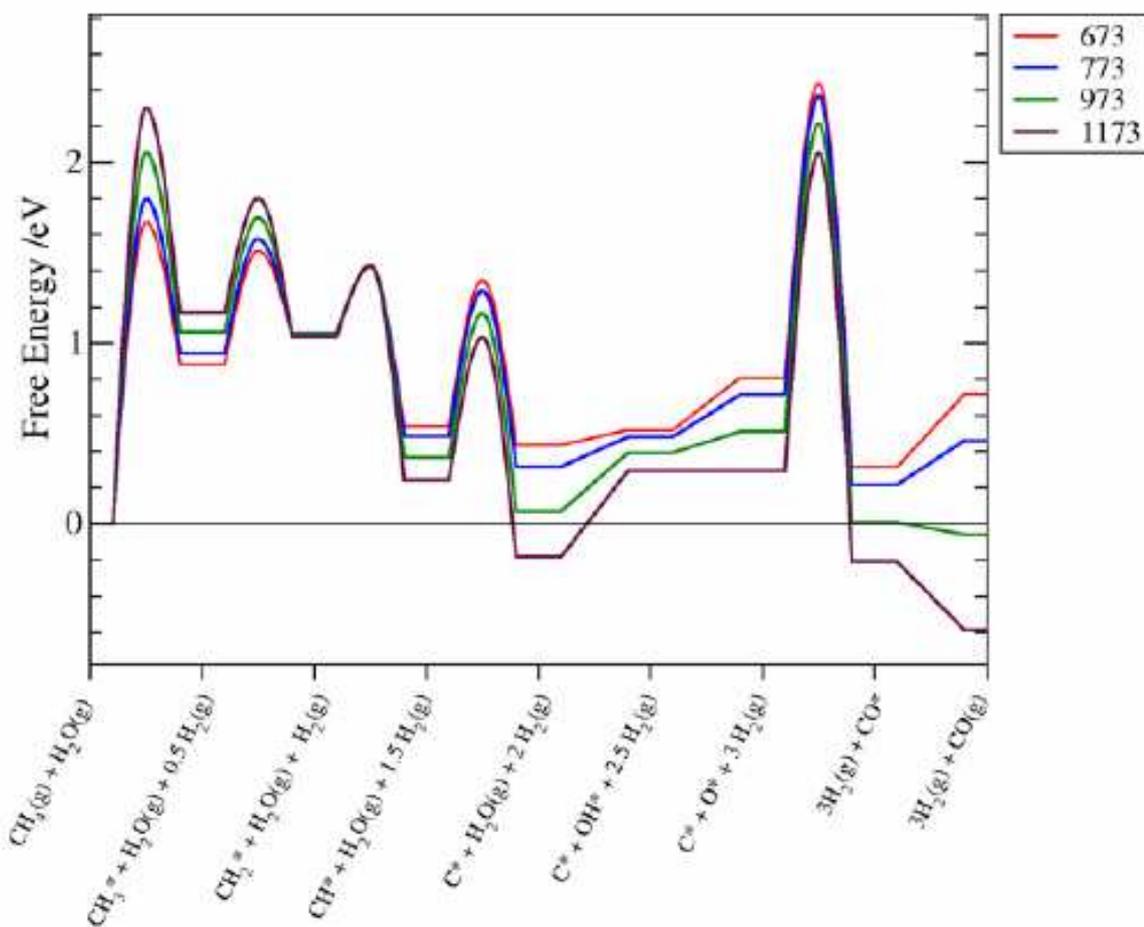
$\text{Al}_2\text{O}_3$  foram avaliados e os autores verificaram que a atividade catalítica aumentava com o aumento da dispersão da fase ativa na reforma a vapor, assim como observado por WEI e IGLESIA [36].

Nas Figuras 2.3 A-B encontram-se as etapas de ativação do metano em função da energia livre para os catalisadores de Ru e Ni na reação de reforma a vapor. As curvas foram construídas utilizando-se a teoria da densidade funcional e a análise no modo normal para energias livres totais a 500 °C.



**A**

FIGURA 2.3 (A): Esquema das barreiras de energia livre de reação das etapas envolvidas na reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  sobre catalisadores de Ru e Ni, proposto por JONES e colaboradores [40].



**B** FIGURA 2.3 (B): Esquema das barreiras de energia livre de reação das etapas envolvidas na reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  sobre o catalisador de Ni em função do aumento de temperatura (K), proposto por JONES e colaboradores [40].

A partir da Figura 2.3 A-B os autores observaram que para temperaturas mais baixas (500 °C), a etapa de ativação do CO a partir das espécies  $\text{C}^*$  e  $\text{O}^*$  é termodinamicamente desfavorável e pode ser a etapa limitante da reação. Por outro lado, quando a temperatura e a reatividade do metal aumentam, ou seja, o metal se torna menos nobre, a etapa de ativação do  $\text{CH}_4$  apresenta uma maior barreira energética em relação a etapa de ativação do  $\text{C}^*$ . De acordo com os autores, este fato ocorre pois a medida que a temperatura aumenta, a barreira energética de contribuição entrópica de dissociação do  $\text{CH}_4$  aumenta, em relação à energia livre dos reagentes, enquanto a barreira de energia livre da etapa de formação do CO, diminui. Este fato demonstra a importância das condições de reação sobre a taxa de reforma a vapor. Desta forma, quando se varia a temperatura

de reação, as etapas de barreira de energia mais desfavoráveis, como formação de CO e dissociação do CH<sub>4</sub> podem ser energeticamente modificadas.

Apesar da reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub> ser uma tecnologia bastante desenvolvida e a mais empregada industrialmente para a produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese, esta apresenta uma desvantagem do ponto de vista energético. Pelo fato desta reação ser um conjunto de reações paralelas globalmente endotérmicas, elevadas temperaturas e altas pressões são requeridas para se obter uma alta conversão do metano no equilíbrio. Além do mais, a necessidade de se operar nestas condições pode levar a desativação do catalisador através da sinterização da fase ativa ou por formação e deposição de espécies de carbono. Assim, estudos recentes tentam viabilizar a utilização de outras reações, tais como a oxidação parcial ou reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>, como alternativa para se diminuir os custos energéticos e a desativação dos catalisadores utilizados.

### 2.2.2 – Reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>

Nos últimos anos, observa-se um o aumento no interesse na conversão do metano, principal constituinte do gás natural, em gás de síntese para a produção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados de maior valor agregado utilizando as tecnologias GTL e GTG. Nas plantas GTL e GTG mais de 60% dos custos da produção destes compostos estão associados com a produção do gás de síntese [41]. Desta maneira, a redução dos custos na geração do gás de síntese terá uma grande e direta influência na economia total destes processos industriais.

A reforma autotérmica do metano, uma combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial, é uma vantajosa rota para a produção de gás de síntese por razões técnicas e econômicas.



Devido à natureza exotérmica da reação de oxidação parcial e endotérmica da reação de reforma a vapor, a reação de reforma autotérmica do metano é um processo que requer uma menor quantidade de energia. Assim, dependendo da razão de alimentação da mistura CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> o calor necessário

para conduzir a reação total pode ser fornecido pela reação de oxidação parcial, tornando o processo termicamente auto-sustentável e de menor custo em relação à reação de reforma a vapor do metano [41]. Economicamente, a reação de reforma autotérmica do metano é preferível em relação à reação de oxidação parcial por apresentar um maior rendimento e por ter um custo de operação menor para a produção do gás de síntese [42]. Outra vantagem, a reforma autotérmica pode promover a redução de pontos quentes (*hot spots*) no leito catalítico que pode levar a desativação do catalisador pela deposição de carbono ou sinterização do metal. A formação de pontos quentes é uma das grandes dificuldades e difícil de ser controlada na reação de oxidação parcial do CH<sub>4</sub>. Por esta reação ser altamente exotérmica, esta pode ocasionar a produção de uma grande quantidade de calor em uma pequena faixa do leito catalítico, causando um aumento da temperatura do leito e podendo ocasionar a desativação do catalisador [43,44].

De acordo com os trabalhos da literatura [45,46], ainda não há um consenso de qual o tipo mecanismo, direto ou indireto, H<sub>2</sub> e gás de síntese são obtidos a partir do CH<sub>4</sub>. No entanto, o mecanismo de reação via dois passos (mecanismo indireto) é o mais aceito para a reforma autotérmica do metano [47,48].



Neste mecanismo, no primeiro passo ocorre à combustão total do metano, produzindo H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Já no segundo passo, a formação de H<sub>2</sub> e CO ocorrem a partir das reações de reforma da H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> com o restante do CH<sub>4</sub>. Pelo fato da reação de combustão ser muito mais rápida que as reações de reforma, esta usualmente se processa mais próximo da entrada do leito catalítico, enquanto que as reações de reforma ocorrem mais perto da saída do leito, onde normalmente todo o oxigênio já foi consumido [24,48]. Geralmente, a fração do leito referente à reação de combustão não se sobrepõe à região das reações de reforma. Como resultado, um gradiente de temperatura irá aparecer no leito catalítico durante a reforma autotérmica do metano.

Trabalhos da literatura destacam a utilização da reação de reforma autotérmica do metano para a produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese [18, 41-47]. Uma das

maiores vantagens desta reação é o fato de poder direcioná-la para a produção de  $H_2$  e/ou gás de síntese variando-se as razões de alimentação  $CH_4/H_2O$  e  $CH_4/O_2$  na entrada do reator. A compreensão dos parâmetros que podem influenciar no rendimento da reação, tais como a temperatura de entrada e saída do reator, perda de calor do leito catalítico, pressão dos reagentes, razão de entrada dos reagentes e principalmente a busca por catalisadores que apresentem uma alta atividade e estabilidade catalítica frente à aglomeração e deposição de carbono são os principais desafios.

AYABE e colaboradores [49] estudaram a reação de reforma autotérmica do metano e propano sobre catalisadores de metais suportados. A sequência obtida para a atividade dos catalisadores contendo 2 % em massa de metal suportado em alumina para esta reação foi:  $Rh > Pd > Ni > Pt > Co$ . A atividade catalítica do catalisador 10%Ni/ $Al_2O_3$  foi maior do que a obtida para o catalisador de 2%Rh/ $Al_2O_3$ , entretanto, a atividade do catalisador de Ni diminuiu consideravelmente com o decorrer da reação, devido à oxidação do catalisador pelos gases reagentes a baixas temperaturas. Segundo os autores, uma baixa deposição de carbono foi observada na reação de reforma autotérmica do metano em uma região termodinamicamente desfavorável para a deposição de espécies de carbono. No entanto, uma grande quantidade de carbono depositado na forma de filamentos foi observada para a reforma autotérmica do propano, mesmo em condições de alta razão vapor/carbono.

LI e colaboradores [48] estudaram o desempenho catalítico e o perfil de temperatura do leito reacional para reforma autotérmica do  $CH_4$  sobre os catalisadores de Rh, Pt e Pd suportados em alumina. Os autores verificaram que o catalisador de Pd/ $Al_2O_3$  apresentou uma maior atividade em relação aos demais na entrada do leito catalítico, onde ocorre primeiramente a reação de combustão total do  $CH_4$ . No entanto, este catalisador apresentou uma pequena desativação no decorrer do leito catalítico, atribuído à aglomeração da fase ativa. Já o catalisador de Rh/ $Al_2O_3$  apresentou a maior atividade entre estas amostras considerando-se a reação global como um todo (combustão total e reações de reforma). De acordo com os autores, o catalisador de Rh apresentou uma maior atividade na reação de reforma autotérmica, pois este catalisador apresentou uma maior atividade nas reações de reforma que sucedem a combustão total do  $CH_4$ .

Apesar dos autores mostrarem neste trabalho uma maior atividade dos catalisadores de Rh e Pt na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>, há um considerável interesse na utilização de catalisadores de Pd nas reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do CH<sub>4</sub>. A utilização de catalisadores a base de Pd é motivada pelo fato deste metal ser bastante ativo e amplamente empregado nas reações de combustão total de hidrocarbonetos, especialmente do CH<sub>4</sub> [50-58]. Como visto anteriormente, as reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano envolvem inicialmente a reação de combustão total, assim, a utilização de catalisadores de Pd pode ser estrategicamente interessante, pois, envolve uma parte fundamental destas reações que é a ativação do CH<sub>4</sub> e também o fornecimento de calor para conduzir as reações de reforma.

Na reação de combustão total do metano alguns trabalhos da literatura destacam qual a natureza da fase ativa [52-58]. Porém, ainda não há um consenso no que diz respeito a qual das fases, PdO, Pd<sup>0</sup> ou mistura das fases PdO/Pd<sup>0</sup> é a mais ativa nas condições de alta temperatura e atmosfera de reação. Alguns trabalhos consideram que o Pd na forma de óxido é a fase mais ativa [52-55]. FARRAUTO e colaboradores [54] avaliaram a conversão do CH<sub>4</sub> sobre o catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma ampla faixa de temperatura durante ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra. Durante estes ciclos, foi observada a formação de uma histerese que relaciona a atividade catalítica e fase ativa do paládio. Na etapa de aquecimento, a conversão total do CH<sub>4</sub> foi atingida a uma temperatura acima de 800 °C. Na etapa de resfriamento, a amostra apresentou uma queda significativa na conversão do CH<sub>4</sub> e esta queda foi atribuída a redução do PdO em Pd<sup>0</sup>. No entanto, ao continuar o resfriamento do catalisador na faixa de temperatura entre 680 – 600 °C, a atividade catalítica foi novamente restabelecida. Este aumento na atividade foi atribuído a oxidação do Pd<sup>0</sup> em PdO (Pd<sup>0</sup> ⇌ PdO). Desta forma, os autores atribuíram que o paládio na forma de óxido é a fase mais ativa na reação de combustão total do CH<sub>4</sub>.

ZHU e colaboradores [55] estudaram os parâmetros cinéticos na reação de combustão total do metano em uma superfície de Pd constituída das fases PdO e Pd<sup>0</sup>. Assim como FARRAUTO e colaboradores, estes autores verificaram que o paládio na forma oxidada apresenta uma maior atividade em relação ao Pd metálico. Na Figura 2.4 encontra-se um gráfico mostrando os valores de TOF em função da temperatura para a reação de combustão total do CH<sub>4</sub> [55].

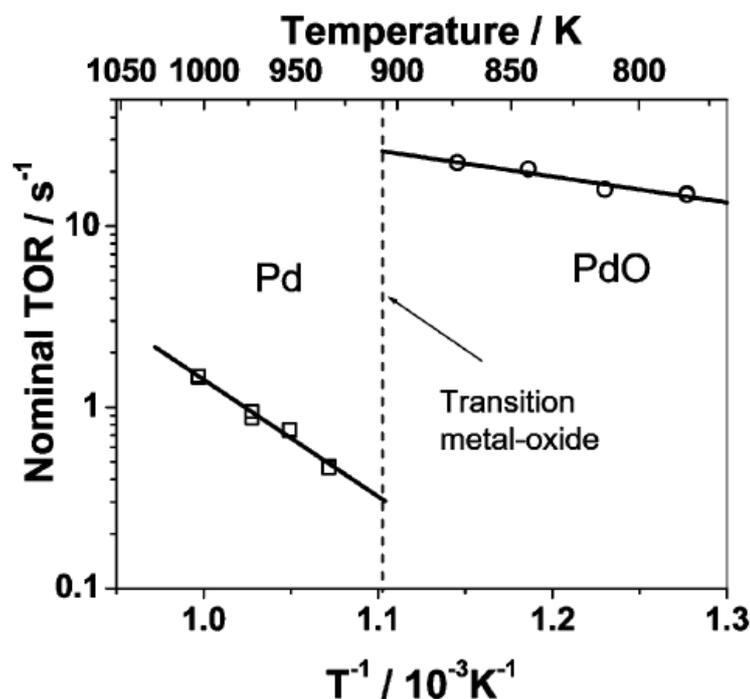


FIGURA 2.4: Parâmetros de Arrhenius para as espécies Pd<sup>0</sup> e PdO na reação de combustão total do CH<sub>4</sub>. Condições reacionais: 1,5 Torr de O<sub>2</sub>, 0,3 Torr de CH<sub>4</sub> e 0 Torr de H<sub>2</sub>O.

Neste trabalho os autores verificaram uma queda nos valores de TOF de 3,0 para 0,3 s<sup>-1</sup> e um aumento nos valores de energia de ativação aparente de 30 para 125 kJ/mol quando ocorre a transição entre as espécies PdO para Pd<sup>0</sup>, sugerindo que a ativação do CH<sub>4</sub> ocorre de maneira diferente em cada uma das fases.

Apesar de alguns autores sugerirem que o óxido de paládio é a fase mais ativa, outros autores sugerem que uma mistura de Pd<sup>0</sup>/PdO pode ser a fase mais ativa na reação de combustão total do CH<sub>4</sub> [56-58]. FUJIMOTO e colaboradores [58] propuseram um mecanismo de dissociação do metano baseado na existência das fases Pd<sup>0</sup>/PdO para oxidação total do CH<sub>4</sub> sobre o catalisador de Pd/ZrO<sub>2</sub> preparado por impregnação seca utilizando-se nitrato de paládio. O mecanismo baseia-se na quimissorção dissociativa do metano em um par de sítios constituído de vacâncias superficiais de Pd<sup>0</sup> e espécies de PdO<sub>x</sub>. Neste mecanismo, o CH<sub>4</sub> é ativado no par Pd<sup>0</sup>/PdO com a abstração de um átomo de H pelo PdO e formação de uma hidroxila superficial (Pd-OH) e também uma espécie de metano já

ativado ( $\text{Pd}^\circ\text{CH}_3$ ). Na Figura 2.5 encontra-se o esquema de ativação do  $\text{CH}_4$  proposto pelos autores [58].

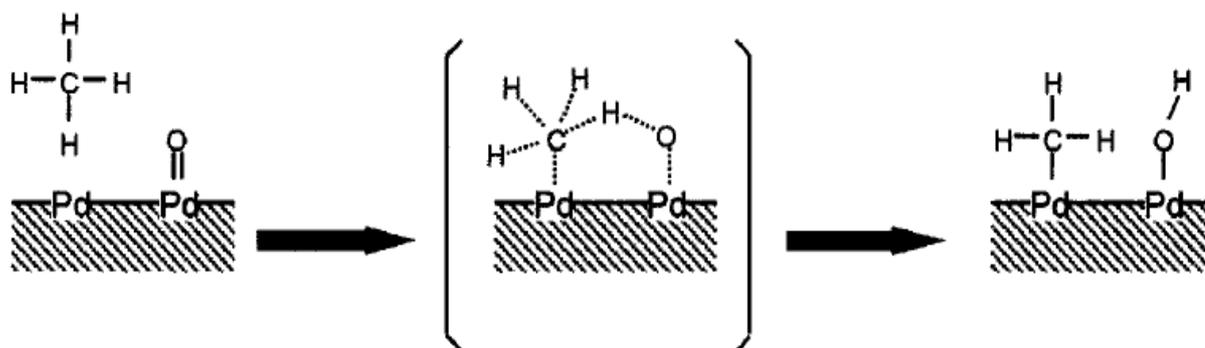


FIGURA 2.5: Esquema da dissociação do  $\text{CH}_4$  em uma superfície Pd/PdO.

Na literatura, muitos trabalhos destacam o estado de oxidação do Pd mais ativo nas reações de oxidação e reforma do  $\text{CH}_4$ . No entanto, há outros fatores, tais como: método de preparação, razão de alimentação dos gases, temperatura, carga do metal e principalmente, o tipo de suporte utilizado que podem influenciar na atividade, seletividade e estabilidade destes catalisadores.

### 2.3 – Suportes

Nos processos catalíticos realizados a altas temperaturas (800-1100 °C) que envolvem catalisadores metálicos, uns dos maiores desafios têm sido desenvolver catalisadores ativos e seletivos, mas que apresentem também uma alta estabilidade térmica. Para se obter uma alta estabilidade térmica em combinação com uma alta área específica, muitos sistemas catalíticos consistem na deposição de um metal ativo sobre uma matriz, o suporte.

A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é extensamente utilizada nos processos de hidrotreamento dos derivados de petróleo (hidrodenitrogenação e hidrodessulfurização), nos processos three way catalysts (TWC), na síntese da amônia, no hidrocraqueamento e nas reações de reforma dos derivados de petróleo, entre outros. A extensa aplicabilidade da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  está relacionada principalmente a sua alta área específica, porosidade, estabilidade mecânica, baixo custo e capacidade de interagir com a fase ativa. Entretanto, as suas propriedades como suporte tornam-se prejudicadas a altas

temperaturas. A elevadas temperaturas de reação, entre 600 °C e 1100 °C, observa-se uma gradual sinterização de suas partículas com posterior mudança da fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  em  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta mudança de fase é responsável por uma acentuada perda de área específica e porosidade do suporte e esta, por sua vez, proporciona uma perda de área metálica por meio da aglomeração da fase ativa. A Figura 2.6 apresenta uma relação entre temperatura, mudança de fase e a área específica da alumina.

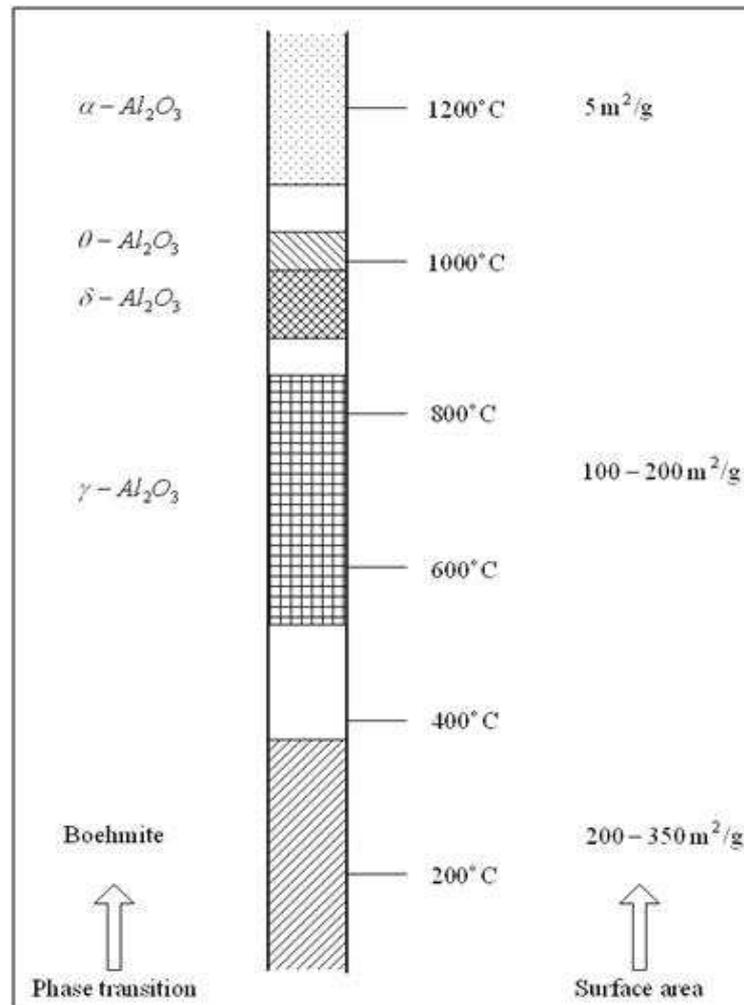


FIGURA 2.6: Relação entre temperatura, mudança de fase e área específica para a alumina [59].

Boemita, um dos precursores da  $\gamma$ -alumina, é decomposto para produzir as várias fases da alumina. A mudança de fase da alumina segue a seguinte sequência com o aumento da temperatura, boemita  $\rightarrow$   $\gamma$   $\rightarrow$   $\delta$   $\rightarrow$   $\theta$   $\rightarrow$   $\alpha$ , com correspondente variação da área específica. Durante sua mudança, a alumina na

fase  $\gamma$  apresenta uma estrutura cúbica, com empacotamento tetragonal distorcido dos átomos de oxigênio, em relação aos átomos de alumínio. Já na fase  $\alpha$ , a alumina é conhecida como *Coríndon*, com um empacotamento hexagonal denso dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de alumínio. Desse modo, para que ocorra a mudança de fase, um gradual e acentuado rearranjo dos átomos de oxigênio é necessário para promover a recristalização da fase  $\gamma$  para a fase  $\alpha$  da alumina com o aumento de temperatura.

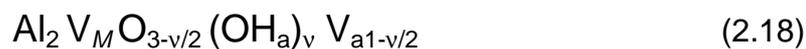
SOLED e colaboradores [60] descreveram a composição química da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pela seguinte fórmula unitária:



onde:

$\text{V}_M$ : vacância catiônica em um sítio divalente

BURTIN e colaboradores [13] estenderam os estudos de SOLED e descreveram a composição química entre as diferentes fases da alumina em estado de transição a partir da seguinte fórmula:



onde:

Al: íon alumínio em um sítio trivalente

$\text{V}_M$ : vacância catiônica em um sítio divalente

$\text{OH}_a$ : grupo hidroxila substituindo um átomo de oxigênio na superfície

$\text{V}_a$ : vacância aniônica

v: número de hidroxilas

Esta equação descreve a sequência de transformação da boemita, precursor da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{AlOOH}$ ,  $v=2$ ) para a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $v=0$ ) pela progressiva perda de grupos hidroxilas. Desta forma, a mudança de fase entre as aluminas pode ocorrer a partir de um mecanismo de desidroxilação.

Com a evolução deste mecanismo, há um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio e vacâncias catiônicas geradas próximas a região de

desidroxilação. Assim, com o aumento da temperatura, a mudança de fase  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ , principal responsável pela perda de área específica, ocorre como resultado da eliminação entre as vacâncias aniônicas e catiônicas. Esta eliminação entre as vacâncias ocasiona a destruição da estrutura tetragonal da fase  $\gamma$  com subsequente rearranjo dos ânions oxigênio na estrutura hexagonal da fase  $\alpha$ .

$$V_a + V_M \rightarrow \text{nulo} \quad (2.19)$$

SCHAPER e colaboradores [9] estudaram a perda de área específica das fases  $\gamma$  e  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a elevadas temperaturas. Os autores sugeriram que a perda de área específica ocorre por meio da sinterização via difusão superficial das partículas da alumina com posterior transformação de fase  $\gamma$  e  $\theta$  para  $\alpha$ . Os autores propuseram também que a adição de um promotor estrutural deve permanecer na superfície da alumina para diminuir a taxa de difusão superficial e que para isso, são necessários íons grandes que não “dissolvam” na estrutura da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e que formem um composto com o suporte na superfície do material.

JOHNSON [61] reportou que os grupos hidroxilas na superfície da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  têm um papel importante no crescimento das partículas quando a alumina está em fase de transição. De acordo com o seu modelo, o crescimento das partículas ocorre pela sucessiva eliminação de água entre dois grupos hidroxilas pertencentes às partículas adjacentes, próximas à área de contato entre elas. Este fato gera ligações Al–O–Al e atrai mais hidroxilas próximas umas as outras (Figura 2.7). Com o aumento da desidroxilação, há a formação de estruturas do tipo “*necks*” formadas entre as partículas de alumina. O aumento da quantidade destas partículas (“*necks*”) é acompanhado de uma significativa perda de área específica. A presença de vapor de água nas reações realizadas a altas temperaturas (reforma a vapor do metano ou reforma autotérmica) pode intensificar a perda de área específica. Isso ocorre, pois o vapor de água mantém a concentração das hidroxilas superficiais e conseqüentemente o mecanismo de desidroxilação e a transformação de fase.

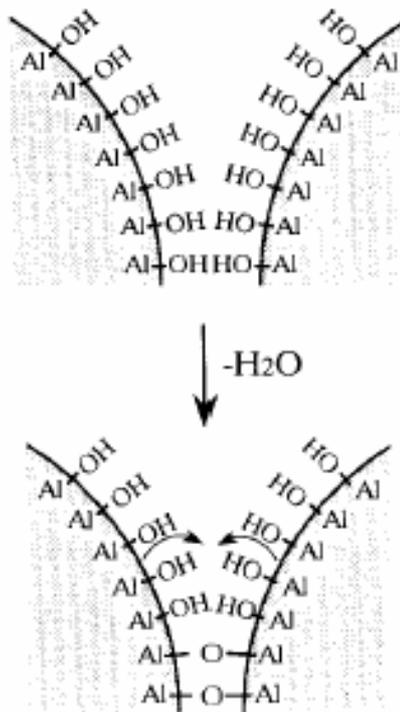


FIGURA 2.7: Modelo representando a desidroxilação superficial entre duas hidroxilas adjacentes [61].

A adição de um promotor óxido pode estabilizar estruturalmente e retardar a perda de área específica e porosidade da  $\gamma$ -alumina a altas temperaturas. CHURCH e CANT [14] estudaram o efeito da adição de cátions de terras raras e de alcalinos terrosos na perda de área específica da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A elevadas temperaturas, Ca<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup> não mostraram efeito estabilizador da alumina e Pr<sup>3+</sup> e Sr<sup>2+</sup> mostraram efeito estabilizador moderado, com menor perda de área específica em relação aos primeiros. Os autores também verificaram que os cátions Ce<sup>4+</sup> e La<sup>3+</sup> são bastante eficazes como estabilizadores da área específica da alumina em condições moderadas de temperatura de envelhecimento. Mas em condições mais severas, foi observado que Ce<sup>4+</sup> segregava na forma de CeO<sub>2</sub> e perdia a capacidade de estabilizar a superfície da alumina. Por final, o menor decréscimo de área específica ou o melhor desempenho foi observado para o suporte modificado com lantânio.

BURTIN e colaboradores [13] também estudaram a influência de vários cátions, tais como Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ga<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> e Th<sup>4+</sup> na transição de fase da  $\gamma$  em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores sugeriram a presença de inúmeros defeitos na superfície da  $\gamma$ -alumina e, com o aumento da temperatura, estes defeitos apresentam maior

mobilidade e reatividade. De acordo com os autores, a interação estrutural entre as partículas de alumina através de suas hidroxilas promove eliminação de água e, com a continuidade desse processo, o resultado é uma alumina com baixa área específica. Assim, a única maneira de inibir ou ao menos reduzir a sinterização da alumina, segundo os autores, é remover ou neutralizar os defeitos presentes na superfície. Neste caso, os autores propuseram que a adição de cátions de lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) promove a formação de uma fase do tipo aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) na superfície. A formação desta fase evita a sinterização da alumina por meio da imobilização dos íons alumínio em uma estrutura estável e, conseqüentemente, torna o processo de difusão menos pronunciado, o que diminui a perda de área específica.

Na literatura, há muitos trabalhos que mostram a estabilização da  $\gamma$ -alumina através da adição de diferentes cátions. No entanto, há um consenso entre estes trabalhos que a adição de 1 a 15 % em massa do óxido de terra rara lantânia ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) apresenta os melhores resultados.

SCHAPER e colaboradores [10] estudaram a estabilização da  $\gamma$ -alumina entre as temperaturas de 600 a 1100°C pela adição de 1 a 5 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Os autores sugeriram que a adição de cátions de  $\text{La}^{3+}$  aumenta a estabilidade térmica da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido à formação de aluminato de lantânio na superfície, assim como descrito por BURTIN e colaboradores [13].

ALVAREZ e colaboradores [62] em estudos de simulação molecular dinâmica da adição de íons lantânio na estrutura da  $\gamma$ -alumina, observaram a tendência de cátions de lantânio ocupar sítios de maior número de coordenação na estrutura da alumina. Estes sítios apresentam número de coordenação e distâncias de ligação com átomos de oxigênio (2,43 Å) muito próximas das encontradas para a estrutura hexagonal do óxido de lantânio (2,61 Å). Assim, a presença de  $\text{La}^{3+}$  nestes sítios de maior número de coordenação inibirá a possibilidade dos cátions de alumínio ocupar estes sítios, prevenindo a sinterização e a posterior mudança de fase da estrutura  $\gamma$  para a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  após o tratamento térmico a altas temperaturas.

CHOU e colaboradores [63], nos estudos da reação de combustão total do metano sobre catalisadores de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pd/6La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mostraram que a adição de  $\text{La}^{3+}$  aumenta a estabilidade térmica da ligação Pd–O em relação aos catalisadores  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ . Neste caso, o aumento da estabilidade da ligação Pd–O inibe a redução  $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}^0$  a baixas temperaturas e conseqüentemente retarda a

sinterização do Pd<sup>0</sup> a altas temperaturas. Os autores também observaram um significativo aumento no “tempo de vida” dos catalisadores de Pd/6La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em relação ao Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para a reação de combustão total do metano a uma temperatura superior a 950 °C.

### 2.3.1 – Suportes obtidos pelo método sol gel

Vários grupos de pesquisa, visando à obtenção de suportes mais adequados para as reações de reforma e combustão total do metano e de outros hidrocarbonetos, vêm estudando novos métodos de síntese que promovam uma maior estabilidade térmica. O método de síntese sol gel vem apresentando resultados interessantes no que diz respeito a altos valores de área específica e estabilidade térmica do suporte e da fase ativa.

O método de preparação sol gel é muito utilizado tanto na preparação de materiais amorfos quanto estruturalmente ordenado. Trata-se de um método de preparo de sólidos com características específicas, ou seja, permite a obtenção de materiais de elevada pureza, homogeneidade, porosidade, área específica, porosidade e polaridade superficial dos materiais [64,65]. Esta metodologia obtém o interesse de pesquisadores e indústrias de diversas áreas, tais como: materiais pizeletrônicos, sensores e biosensores, cerâmicas magnéticas, condutores, eletroquímica (eletrodos modificados, sólidos eletrolíticos, eletrocromismo), adsorventes cromatográficos e catalisadores [64,66].

O método sol gel envolve a formação de uma suspensão de partículas muito finas, de tamanho coloidal, dispersas num líquido (sol) e posterior transformação numa rede contínua (gel). É preparado em temperaturas relativamente baixas, e sob condições específicas, origina um gel úmido que será submetido a etapas de envelhecimento, secagem e densificação gerando um produto sólido. Dependendo do tipo de secagem utilizado no processo, o material formado poderá ser poroso, ultraporoso ou denso, respectivamente xerogel, aerogel e cerâmicas ou vidros.

O processo químico envolvido no método sol gel baseia-se na hidrólise e posterior condensação de precursores moleculares, ou seja, soluções de um composto metálico que se transforma em uma massa sólida. As reações de hidrólise seguidas da condensação das espécies hidratadas formam uma rede de partículas

coloidais ou cadeias poliméricas lineares. A difusão química e a segregação são restringidas pelo processo de polimerização. O gel após a secagem é moído para a obtenção de um pó.

Em geral, utilizam-se soluções aquosas de alcoóxidos ou sais inorgânicos dissolvidos em solventes orgânicos como precursores. Entre estes precursores, os mais utilizados são os alcoóxidos metálicos do tipo  $M(OR)_n$ , onde R = metil, etil, propil, butil, etc. e  $n = 1-6$ . Estes são disponíveis comercialmente com elevada pureza.

Trabalhos envolvendo o estudo dos suportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  e catalisadores de metais nobres obtidos pelo método sol gel têm sido descritos na literatura [67-75]. KIM e colaboradores [69] compararam uma  $\gamma$ -alumina sintetizada pelo método sol gel com uma alumina comercial, com similares valores de área específica e volume total 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 mostraram que embora ambos os materiais tenham apresentado decréscimo em suas propriedades texturais, a  $\gamma$ -alumina obtida pelo método sol gel apresentou uma maior resistência aos processos de sinterização.

BOGDANCHIKOVA e colaboradores [70] observam a presença de uma nova fase cristalina para os suportes 5% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de sol gel após pré-tratamento com  $\text{H}_2$  a 400 °C e  $\text{N}_2$  a 500 °C. Entretanto, após a calcinação desta amostra a 1000 °C esta nova fase cristalina desaparece e observa-se a formação de aluminato de lantânio na superfície. Os autores observaram também que a fase  $\text{LaAlO}_3$  formada previne a mudança de fase da  $\gamma$ -alumina a altas temperaturas e, conseqüentemente, a perda de área específica do suporte.

VASQUEZ e colaboradores [71] obtiveram valores de área específica de 572, 459 e 418  $\text{m}^2/\text{g}$  para os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 5% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de sol-gel. Os autores mostraram a estabilização da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para o suporte 5% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  por difração de raios X nas amostras calcinadas a 1100 °C, enquanto que para o suporte 5% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi transformada totalmente em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e numa estrutura de  $\text{CeO}_2$  a temperatura de 1100 °C, sugerindo a segregação da alumina e do óxido de cério. De acordo com os autores, a inserção de  $\text{La}^{3+}$  foi responsável pela formação de cátions de alumínio pentacoordenado, o qual corresponde à deformação de cátions alumínio tetracoordenado e da presença de alumínio com estrutura octaédrica. Já as

amostras dopadas com cátions  $Ce^{4+}$ , estas apresentaram somente picos referentes ao alumínio com uma estrutura octaédrica. Quando os suportes foram impregnados com 0,5 % em massa de Pt, os autores observaram que o catalisador de  $Pt/La_2O_3-Al_2O_3$  obteve a melhor seletividade para a formação de tolueno na dehidrociclicização bi-funcional do n-heptano (reação de reforma sensível à estrutura e a acidez do suporte), propondo que os suportes preparados pelo método de sol gel possuem defeitos estruturais os quais promovem modificações nos sítios ácidos, na coordenação do alumínio e na dispersão da fase ativa.

FESSI e GHORBEL [72,73] observaram que os catalisadores de  $Pd/Al_2O_3$  obtidos pelo método de sol gel apresentavam uma maior área específica ( $138\text{ m}^2/\text{g}$ ) e uma maior dispersão do Pd (40%) em relação aos catalisadores obtidos pelo método de impregnação ( $104\text{ m}^2/\text{g}$  e 10%, respectivamente), na reação de oxidação parcial do  $CH_4$ . Para esta reação, o catalisador de  $Pd/Al_2O_3$  obtido pelo método de sol gel apresentou uma conversão 3,5 vezes maior que o catalisador obtido pelo método de impregnação. Os autores sugeriram que o aumento de atividade está relacionado ao menor tamanho de partícula e maior área metálica da fase ativa, onde a maior dispersão do Pd foi obtida quando este foi impregnado no suporte obtido pelo método sol gel.

FUENTES e colaboradores [74,75] mostraram uma maior atividade e uma melhor seletividade para formação de  $NH_3$  na reação de redução do NO com  $H_2$  para os catalisadores de  $Pd/La_2O_3-Al_2O_3$ , obtidos pelo método sol gel em relação aos catalisadores obtidos por co-precipitação. Os autores sugeriram que esta melhora no desempenho do catalisador está relacionada a uma maior dispersão do Pd, uma vez que os catalisadores preparados pelo método de sol gel apresentam uma maior área específica ( $313\text{ m}^2/\text{g}$ ) em relação aos preparados por precipitação ( $127\text{ m}^2/\text{g}$ ). Além dos maiores valores de área específica, a formação de espécies reduzidas do óxido de lantânio, obtidas somente no método sol gel, favorecem o aumento na conversão do NO e na formação da  $NH_3$ . As espécies reduzidas do suporte ( $LaO_x$ ) são formadas devido a um efeito sinérgico através de um maior contato entre o suporte com as partículas de Pd bem dispersas. A formação desta interface Pd- $LaO_x$  é responsável por uma maior ativação das moléculas de  $H_2$  e transporte de espécies do tipo  $H^*$  (efeito de spillover) que auxilia na redução do suporte ( $La_2O_3$ ).

## 2.4 – Estudo dos catalisadores de metais nobres suportados nas reações de reforma e oxidação parcial do metano

A atividade, seletividade e estabilidade da fase ativa dos catalisadores de metais nobres suportados em diferentes óxidos aplicados às reações de reforma e oxidação parcial do  $\text{CH}_4$  podem ser modificadas por vários fatores: mecanismo e temperatura de reação, dispersão da fase ativa, estrutura superficial e natureza do suporte empregado. Apesar de alguns trabalhos mostrarem que as reações de reforma e oxidação do  $\text{CH}_4$  não são influenciadas pelo tipo de suporte [36-39], muitos trabalhos da literatura destacam que a natureza do suporte pode influenciar na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores. Logo, a escolha do suporte é uma etapa importante no preparo destas amostras.

A partir dos estudos reportados anteriormente, destacou-se que as reações de reforma do metano são sensíveis a estrutura superficial dos catalisadores. Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando nos últimos anos com catalisadores metálicos impregnados em diferentes suportes. RIGUETTO e colaboradores [76] observaram que a adição de 0,5 a 12% de céria ( $\text{CeO}_2$ ) e o aumento de 500 para 800 °C na temperatura de calcinação dos catalisadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promoveu mudanças na morfologia e na estrutura eletrônica das partículas de Pt suportadas. Os resultados de FTIR-CO destes catalisadores mostraram que na temperatura de 500 °C as partículas de  $\text{Pt}^\circ$  estão distribuídas de maneira uniforme sobre a superfície das amostras de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  modificadas com  $\text{CeO}_2$ , enquanto que a temperatura de 800 °C, a capacidade de adsorção do CO sobre a  $\text{Pt}^\circ$  é inibida por um efeito geométrico (recobrimento) das espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{CeO}_x$ .

A atividade e estabilidade dos catalisadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  com diferentes conteúdos de  $\text{CeO}_2$  foi investigada na reação de oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ . SANTOS e colaboradores [77] observaram que os catalisadores com maior conteúdo de  $\text{CeO}_2$  (12%) mostraram ser os mais ativos e estáveis nesta reação. A maior atividade e estabilidade foram atribuídas à combinação de diferentes fatores: (i) a presença de  $\text{CeO}_2$  com estrutura do tipo fluorita, a qual apresenta uma maior capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e redutibilidade; (ii) alta dispersão aparente das partículas de Pt sobre o suporte, o qual aumenta a área de interface  $\text{Pt}-\text{CeO}_2$ .

Catalisadores que utilizam paládio como fase ativa tem sido intensamente estudados por apresentarem um custo mais baixo em relação aos outros metais nobres como Pt e Rh e também por apresentarem uma alta atividade e estabilidade, sobretudo nas reações de combustão do metano [50-55]. No nosso grupo de pesquisa, FEIO e colaboradores [1] estudaram o efeito do conteúdo de  $\text{CeO}_2$  na estrutura superficial e o comportamento catalítico dos catalisadores de  $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  na reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ . Os catalisadores contendo 12% de  $\text{CeO}_2$  no suporte  $(x)\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram valores de frequência de reação (TOF) quatro vezes maiores comparado aos catalisadores de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ . O aumento de atividade destes catalisadores foi atribuído aos efeitos do  $\text{CeO}_2$ : (i) mudança na estrutura superficial a partir do bloqueio parcial dos sítios de Pd, de maior número de coordenação, por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{CeO}_x$ ; (ii) a capacidade de remoção de  $\text{C}^*$  pelo oxigênio da céria, a qual aumenta a acessibilidade do  $\text{CH}_4$  aos sítios de Pd.

A partir dos resultados obtidos com a céria e algumas semelhanças de suas propriedades físico-químicas com o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), estudou-se a adição de 1 a 20% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ . Resultados obtidos anteriormente [2, 78], mostraram que a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a  $\gamma$ -alumina confere mudanças estruturais e eletrônicas nas propriedades dos suportes  $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  e dos catalisadores  $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  e estes por sua vez, promovem um aumento de atividade na reação de reforma a vapor do metano. Os dados de dispersão aparente do Pd e os ensaios de atividade catalítica mostraram que o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  até 20% promoveu um decréscimo na dispersão aparente do Pd e um aumento da atividade catalítica, por meio do aumento dos valores de TOF, velocidade específica do consumo de  $\text{CH}_4$  e decréscimo da energia de ativação aparente. A maior atividade destes catalisadores foi relacionada a: i) formação de uma fração de sítios de maior densidade eletrônica; ii) formação de uma espécie interfacial  $\text{Pd}^0\text{*Pd}^{\delta+}\text{-O-La}$ , onde esta espécie pode ser oxidada pelos produtos da reação  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  e promover a transferência de espécies do tipo  $\text{O}^*$  do suporte para a superfície do Pd, o qual atuaria na ativação e remoção de espécies de carbono ( $\text{C}^*$ ) adsorvidos nos sítios de Pd de maior densidade eletrônica e mais ativos. Este fato promove uma maior atividade catalítica e uma maior acessibilidade aos sítios de Pd pelo metano na presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

FEIO e colaboradores [3] estudaram também a influência do conteúdo de  $\text{CeO}_2$  na estrutura superficial e na atividade e estabilidade dos catalisadores de  $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . Neste trabalho, o catalisador de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  apresentou uma alta desativação em ambas as reações, porém os catalisadores de  $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com um conteúdo maior que 6% de céria apresentaram uma alta atividade e estabilidade catalítica após 24 h de reação, mesmo este último apresentando uma menor dispersão da fase ativa. O aumento de atividade e estabilidade acompanhado de uma menor dispersão do Pd foi atribuído a um parcial recobrimento do Pd por espécies interfaciais do tipo  $\text{CePd}_x\text{OPd}^\circ$  que mostraram uma alta capacidade de promover a gaseificação das espécies de carbono ( $\text{C}^*$ ), formadas durante a ativação do metano. A formação destas espécies interfaciais promove uma queda na densidade de sítios de Pd, porém promovem uma maior acessibilidade destes sítios de Pd ao  $\text{CH}_4$ .

ARAÚJO e colaboradores [7] avaliaram os efeitos de diferentes conteúdos de  $\text{La}^{3+}$  nas propriedades estruturais dos suportes  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidos pelo método sol gel na estrutura superficial da fase ativa (Pt). Além disto, os autores investigaram a atividade e estabilidade dos catalisadores de  $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  nas reações de reforma a vapor de oxidação parcial do metano. A partir dos resultados de caracterização, os autores concluíram que a  $\gamma$ -alumina foi estabilizada termicamente na presença do lantânio. As amostras com teores de  $\text{La}_2\text{O}_3$  acima de 6% em massa tiveram suas superfícies recobertas por espécies do tipo  $\text{LaO}_x$ . Isto foi confirmado por meio dos resultados de FTIR-CO, as quais mostraram a supressão das bandas de adsorção de CO sobre a  $\text{Pt}^\circ$  com o aumento do conteúdo de lantânio. Os catalisadores de  $\text{Pt/xLa}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram uma diminuição do tamanho de partícula com o aumento do conteúdo de lantânio, sugerindo um recobrimento da Pt por espécies do tipo  $\text{LaO}_x$ .

Neste trabalho [7], o catalisador de  $\text{Pt/12La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  demonstrou o melhor desempenho durante os testes catalíticos. Na reação de reforma a vapor, verificou-se que as amostras promovidas com  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentaram maiores valores de  $\text{TOF}_{\text{CH}_4}$  em relação às suportadas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este comportamento foi atribuído à habilidade das espécies do tipo  $\text{La-Pt}_x\text{O}$  em remover espécies de carbono ( $\text{C}^*$ ) formadas e aumentar a acessibilidade do  $\text{CH}_4$  aos sítios de Pt. Todos os resultados sugeriram que a interface metal-suporte e o tipo de suporte influenciaram na acessibilidade e estabilidade dos sítios de Pt.

CAO e colaboradores [79] estudaram o efeito do conteúdo de  $\text{La}^{3+}$  nos catalisadores de  $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  na reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . Os autores observaram um aumento na atividade do  $\text{CH}_4$  de 49 para 60% e também um aumento na seletividade de  $\text{H}_2$  com o aumento do conteúdo de  $\text{La}^{3+}$  de 5 para 15%. Por outro lado, um adicional aumento do conteúdo de  $\text{La}^{3+}$  para 20 % proporcionou uma queda na atividade. De acordo com os resultados de TPR e DRS, um aumento da interação entre o Rh e o suporte com o aumento do conteúdo de La através da formação de uma espécie interfacial Rh-La foi fundamental para que houvesse o aumento da atividade do  $\text{CH}_4$  e da seletividade de  $\text{H}_2$ . No entanto, uma queda na atividade com um aumento adicional na quantidade de  $\text{La}^{3+}$  de 20% foi observada, os autores justificaram que deve haver um equilíbrio entre o número de sítios de Rh expostos e a quantidade das “espécies interfaciais Rh-La” requerida para que tenha um aumento na atividade.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Reagentes utilizados

Os reagentes e os gases utilizados na síntese dos suportes e catalisadores, caracterização e ensaios catalíticos:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – Alumina (Stream Chemical)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Nitrato de lantânio hidratado 99,99% (Aldrich)
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – Solução ácida de nitrato de paládio 20% (Umicore)
- Etanol absoluto 99,5% (Merck)
- 2-Butanol 98% (Aldrich)
- Ácido acético Glacial 99,9% (Cinética Química LTDA)
- Tri-sec-butóxido de alumínio 99% (Merck)
- Cicloexano 99,5% (Vetec)
- $\text{H}_2$  – Hidrogênio 99,997% (Linde Gas)
- $\text{N}_2$  – Nitrogênio 99,997% (Linde Gas)
- CO – Monóxido de carbono 99,997% (Air Liquide)
- Ar sintético (Linde Gas)
- $\text{O}_2$  – Oxigênio 99,997% (Linde Gas)
- $\text{CH}_4$  – Metano 99,997% (Linde Gas)

## 3.2 – Síntese dos suportes e catalisadores

A síntese dos suportes e catalisadores apresentados neste trabalho foi realizada no Laboratório de Preparação de Catalisadores Heterogêneos do Departamento de Química da UFSCar (DQ-UFSCar) e no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFSCar).

### 3.2.1 – Preparação dos suportes a partir de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial

Os suportes (x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (xLaAl), onde x = 0, 1, 6, 12 e 20% em massa de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram preparados pelo método de impregnação úmida de uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com solução aquosa de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Antes de realizar a impregnação, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada como suporte foi calcinada em fluxo de ar sintético a 550 °C por 4 horas, com vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 3 °C/min. Posteriormente, a solução de nitrato de lantânio foi adicionada a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um balão de fundo redondo e agitada constantemente por 2 horas a temperatura ambiente. Após a agitação, a solução foi evaporada lentamente utilizando-se um rota-evaporador a temperatura de 40 °C e, em seguida, os suportes foram secos em estufa a 100 °C por 24 horas. Após, as amostras dos suportes foram calcinadas a 850 °C por 4 horas, com vazão de 100 mL/min de ar sintético e razão de aquecimento de 3 °C/min.

### 3.2.2 – Preparação dos suportes pelo método sol gel

Os suportes (x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (xLaAl), onde x = 0 e 12% em massa de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram preparados pelo método sol gel. Em um béquer contendo 25,5 g (0,106 mol) de tri-sec-butóxido de alumínio foi adicionado 213 mL de álcool 2-butanol (razão molar tri-sec-butóxido/2-butanol = 0,5). Esta solução foi agitada mecanicamente por 20 minutos e, em seguida, adicionou-se 26 mL de água deionizada e deixou-se esta solução sob agitação por 2 horas. Posteriormente, adicionou-se 19 mL de ácido acético glacial (razão molar ácido/alcoóxido = 3) e deixou-se a solução sob agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente. Após as 24 horas de agitação, o gel formado foi adicionado em um recipiente do tipo “marinex” e seco à temperatura ambiente por 48 horas. Para os suportes contendo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma quantidade desejada

do sal de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi diluída nos 26 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada utilizada durante a síntese. Após a secagem, os precursores dos suportes foram desaglomerados e calcinados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, com vazão de 100 mL/min de ar sintético e razão de aquecimento de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2.3 – Preparação dos catalisadores

Os catalisadores  $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pd}/x\text{LaAl}$ ) foram preparados a partir da impregnação úmida de ambos os suportes, obtidos a partir da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial e pelo método sol gel, com solução aquosa de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A solução de nitrato de paládio foi adicionada aos suportes  $x\text{LaAl}$  em um balão de fundo redondo e agitada por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi evaporada lentamente utilizando-se um rota-evaporador a temperatura de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, os catalisadores foram secos em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. O conteúdo nominal de Pd nos catalisadores foi de 0,5, 1 e 2 % em massa. Os catalisadores de Pd suportados foram calcinados em fluxo de ar sintético a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, com vazão de 100 mL/min de ar sintético e razão de aquecimento de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 3.3 – Caracterização dos suportes e catalisadores

A caracterização dos suportes e catalisadores e os testes catalíticos apresentados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFSCar).

### 3.3.1 – Propriedades texturais a partir da fisissorção de $\text{N}_2$

A determinação dos valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), tamanho e volume total de poros ( $V_p$ ) dos suportes e catalisadores foi realizada a partir da fisissorção de  $\text{N}_2$ . Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200. As amostras foram, inicialmente, ativadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas sob vácuo para a remoção de água adsorvida e outros possíveis gases. Em seguida, as amostras foram resfriadas a temperatura do nitrogênio líquido ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) e uma mistura dos gases  $10\%\text{N}_2/\text{He}$  foi adsorvida sobre os sólidos.

### 3.3.2 – Termogravimetria (TG)

Termogravimetria foi empregada para avaliar os processos de decomposição induzida dos precursores dos suportes obtidos pelo método sol gel e para determinar a quantidade de espécies de carbono formada nos catalisadores de Pd após os ensaios de estabilidade catalítica na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>. Nesta técnica, as amostras (aproximadamente 20 mg) foram aquecidas de 25 a 1000 °C em atmosfera oxidante de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram realizadas em uma micro-balança termogravimétrica TA Instruments, modelo 2050.

### 3.3.3 – Difração de raios X (DRX)

Para determinar as fases presentes nos suportes e nos catalisadores, foi realizada a análise de difração de raios X. Os difratogramas foram coletados no difratômetro X-Ray Rigaku Multiflex utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) na faixa de  $2\theta$  entre 5 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de varredura e tempo de aquisição de 2 segundos.

### 3.3.4 – Redução à temperatura programada (TPR)

Os ensaios de TPR foram realizados em um micro-reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolar (Balzers, Omnistar). As amostras dos catalisadores (150 mg) foram secas a temperatura de 200 °C por 30 minutos sob fluxo de He. Após resfriamento até a temperatura ambiente, uma mistura contendo 2 % de H<sub>2</sub> em argônio com vazão de 30 mL/min foi introduzida no reator e aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C /min. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

### **3.3.5 – Espectroscopia de refletância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS)**

Os catalisadores de Pd/xLaAl foram submetidos à análise de espectroscopia de refletância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS). Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro Cary 5G UV – VIS – NIR Varian equipado com esfera integrada na faixa de comprimento de onda entre 200 a 800 nm. Utilizou-se aproximadamente 150 mg de catalisador e os respectivos suportes (x)LaAl foram utilizados como referência. Estes experimentos foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química – UFSCar.

### **3.3.6 – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do CO adsorvido.**

Os ensaios de adsorção de CO sobre os catalisadores Pd/xLaAl foram realizados em uma célula de alta temperatura da Spectra Tech (Figura 3.1) acoplada ao espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus. As amostras foram reduzidas sob fluxo da mistura 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min por 1 hora. Após o período de redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de N<sub>2</sub> até a temperatura ambiente. Após a estabilização da temperatura da célula, coletaram-se os espectros de referência e realizou-se a adsorção de CO sobre os catalisadores através de pulsos com uma pressão parcial de CO (P<sub>CO</sub>) de aproximadamente de 10 torr sob o fluxo de N<sub>2</sub>. Após cada pulso, aguardava-se um tempo de 5 minutos e realizavam-se as aquisições dos espectros. Os pulsos eram dados até se atingir a saturação total da superfície dos catalisadores.

Os ensaios de dessorção do CO (TPD-CO) foram realizados em seguida aos ensaios de adsorção. As amostras foram aquecidas sob fluxo de N<sub>2</sub> até a temperatura de 50 °C e após um tempo de 5 minutos, resfriavam-se as amostras até a temperatura ambiente onde eram coletados os espectros. Este experimento foi realizado até a temperatura de 400 °C, em intervalos de 50 °C.

Os espectros coletados foram obtidos usando-se as seguintes condições:

- Resolução de 4 cm<sup>-1</sup>

- 64 scans
- Detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio)

### 3.3.6.1 – Célula DRIFT

Os ensaios de adsorção de CO foram realizados utilizando-se a célula de reflectância difusa da Spectra Tech, esquematizada na Figura 3.1. A célula é constituída por um cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  microporosa acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O cadinho contém um termopar do tipo K (*Crommel Alummel*) para medir a temperatura diretamente na amostra. Esta célula possui um *domu* de aço inoxidável com janela de  $\text{CaF}_2$  e ao redor do *domu* há uma serpentina para a circulação de água para refrigerar a janela. Na matriz de aço, há também dois conectores para a entrada e saída de gases e mais dois conectores para a entrada e saída de água.

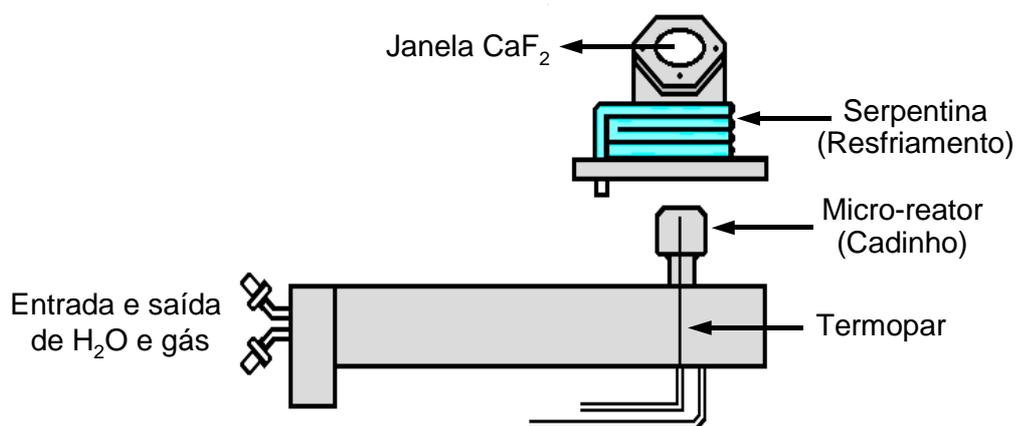


FIGURA 3.1: Esquema da célula DRIFT HTHV da Spectra Tech

### 3.3.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição química da superfície dos catalisadores de Pd/xLaAl foi determinada utilizando-se um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, contendo 9 canais de detecção) e fonte não monocromática de  $\text{AlK}\alpha$  ( $\lambda = 1486,6$  eV). Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando-se uma energia de passagem,  $E_{\text{pass}}$ , de 40 eV, intervalo de energia de 0.2 eV, tempo de aquisição de 2 a 5 segundos por ponto e um número de

espectros acumulados de 5 a 10 scans . Os catalisadores de Pd foram prensados na forma de pastilhas (100 mg) e transferidos para uma pré-câmara em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e permaneceram nesta câmara sob vácuo por 12 h. As medidas foram realizadas a uma pressão residual no interior da câmara principal inferior a 5.10<sup>-8</sup> Torr. Após as medidas de XPS dos catalisadores oxidados, realizou-se uma redução *in situ* destas amostras, em um forno acoplado ao sistema, sob atmosfera de 5% H<sub>2</sub>/He a diferentes temperaturas (300, 500 e 700 °C) por 1 hora e posteriormente, realizou-se novamente as medidas de XPS.

As energias de ligação (EL) foram calibradas utilizando-se como referência o pico do Al 2p igual a 74,1 eV e conferidas, por efeito de comparação, com o valor referente ao pico do C 1s igual a 284,5 eV. Os ajustes foram obtidos por meio do software CASAXPS versão 2.3.13, utilizando-se uma função assimétrica para a região do Pd, Donjiac-Sunjic, a partir do produto de uma Lorentziana por uma Gaussiana, modificado por um parâmetro de assimetria de 0,1 a 0,3. As razões entre as áreas dos picos Pd 3d<sub>5/2</sub>:3d<sub>3/2</sub> foram mantidas fixas em 3:2. Para os picos dos demais elementos, utilizou-se o produto de uma função Gaussiana por uma Lorentziana, com percentagem de 50% de cada uma destas funções.

### 3.3.8 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Os catalisadores de Pd foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando-se um microscópio JEOL JEM 3010, operando em 300 kV e 1,7' de ponto de resolução no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS). Para as medidas de TEM, os catalisadores de Pd foram previamente reduzidos a 500 °C, por 1 hora em atmosfera de H<sub>2</sub> antes dos ensaios de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>. Já as medidas de TEM após a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>, os catalisadores não foram ativados em H<sub>2</sub>. Para se obter as medidas, as amostras foram diluídas numa suspensão coloidal em isopropanol e gotejados em uma grade de carbono revestido com cobre.

### 3.4 – Testes Catalíticos

#### 3.4.1 – Medida de dispersão aparente do Pd a partir da reação de desidrogenação do cicloexano ( $D_{Pd}$ )

As medidas de dispersão metálica de catalisadores de metais suportados são normalmente realizadas a partir da quimissorção dos gases  $H_2$  ou  $CO$ . Entretanto, quando se utiliza um destes gases, para determinação de metais suportados em  $CeO_2$  e  $La_2O_3$ , a dispersão pode não ser bem estimada, podendo acarretar valores diferentes dos valores reais. O hidrogênio quimissorve sobre o paládio formando espécies de hidreto de paládio ( $PdH_2$ ). Já monóxido de carbono também não é recomendado, pois este adsorve sobre o Pd de diferentes formas, linear, bidentada ou tridentada, impossibilitando obter uma razão estequiométrica  $CO/Pd$  durante a dessorção do gás.

A dispersão das partículas de Pd poderia ser estimada também a partir das imagens de TEM. Porém, as imagens de microscopia dos catalisadores de Pd contendo um maior conteúdo de  $La_2O_3$  apresentam um “background” o que dificulta uma estimativa correta da contagem e da dispersão das partículas de Pd. Neste sentido, optou-se por utilizar um método indireto baseado na reação de desidrogenação do cicloexano para estimar a dispersão aparente do Pd.

A reação de desidrogenação do cicloexano é conhecida como uma reação não sensível à estrutura, a qual depende somente do grau de dispersão da fase ativa. Para catalisadores de Pt e Pd, esta reação é bastante seletiva na faixa de temperatura entre 250 e 350 °C, com a formação apenas de benzeno como produto (equação 3.1).



A reação foi realizada em uma unidade composta de um reator de vidro, um saturador e um sistema de análise em linha dos produtos de reação. Foi utilizada uma razão  $H_2/HC = 13$  com vazão total dos gases de 100 mL/min e massa de catalisador 15 mg. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob  $H_2$  a 500 °C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A reação foi realizada a 300 °C. Os efluentes gasosos foram analisados utilizando um

cromatógrafo a gás (Varian 3400) dotado de um detector de ionização de chama e uma coluna Cromopack CP-Wax 57 CB (Varian).

A reação de desidrogenação do cicloexano tem sido utilizada como uma medida indireta da dispersão metálica dos catalisadores de Pd e Pt [1-3,7]. Para determinar a dispersão das amostras, esta reação é conduzida utilizando os catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes dispersões de Pd, determinadas previamente por quimissorção de H<sub>2</sub>. Assim, é obtida uma relação entre os valores da reação de desidrogenação do cicloexano e os valores obtidos a partir da quimissorção de H<sub>2</sub>.

### 3.4.2 – Ensaios de atividade e estabilidade dos catalisadores

#### 3.4.2.1 – Equipamento utilizado.

Os ensaios de atividade e estabilidade catalítica foram realizados na linha de reação esquematizada na Figura 3.2.

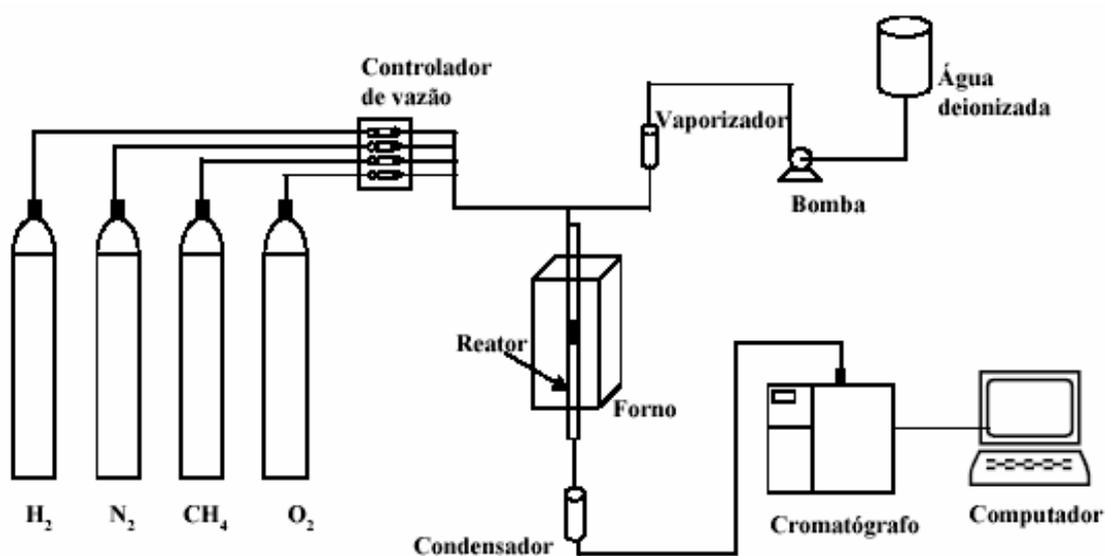


FIGURA 3.2: Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos

Os testes de atividade e estabilidade catalítica nas reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do metano foram realizados num reator tubular de quartzo. Um poço também de quartzo foi adicionado ao reator para inserir o termopar que realizava a medida de temperatura do leito. A vazão de entrada era

controlada através de um controlador de fluxo mássico, modelo MKS e a vazão de saída era medida através de um fluxímetro de bolha.

#### 3.4.2.2 – Análise dos efluentes

A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa utilizando dois cromatógrafos Varian conectados em série sendo um modelo 3400 para análise do H<sub>2</sub> e o outro modelo 3800, ambos com detector de condutividade térmica. Ambos os cromatógrafos tinham a mesma configuração de sistema de válvulas. Os componentes eram injetados em duas colunas em série: uma Porapak N, para separação do dióxido de carbono e uma peneira molecular 5A, para a separação do hidrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono.

O sistema de análise e amostragem era composto por duas válvulas colocadas em série; a primeira de 6 vias e a segunda de 8 vias. Conforme a posição das válvulas, era possível ter uma configuração em série ou *bypass* das duas colunas cromatográficas. O sistema é apresentado na Figura 3.3 e foi utilizado da seguinte forma: a posição original das válvulas quando não está sendo realizada a análise é a (-1) e (-2). Nesta situação, a amostra está passando pelo *looping* de amostragem. Para injetar a amostra, a válvula de 6 vias é acionada para a posição (1) e a amostra que naquele instante estiver no *looping* é desviada para a coluna Porapak N. Verifica-se pela Figura 3.3 que nesta situação, (1) (-2), as duas colunas estão em série juntamente com o detector de condutividade. A coluna Porapak N só retém o dióxido de carbono, os outros componentes passam direto para a outra coluna (peneira molecular), onde ocorrerá a separação de hidrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono. Após a saída dos compostos que ficaram retidos na peneira molecular, a válvula de 8 vias é acionada para a posição (2) (*bypass*). Nesta situação o dióxido de carbono que ficou retido na coluna Porapak N, quando liberado não passará da peneira molecular, mas irá diretamente para o detector.

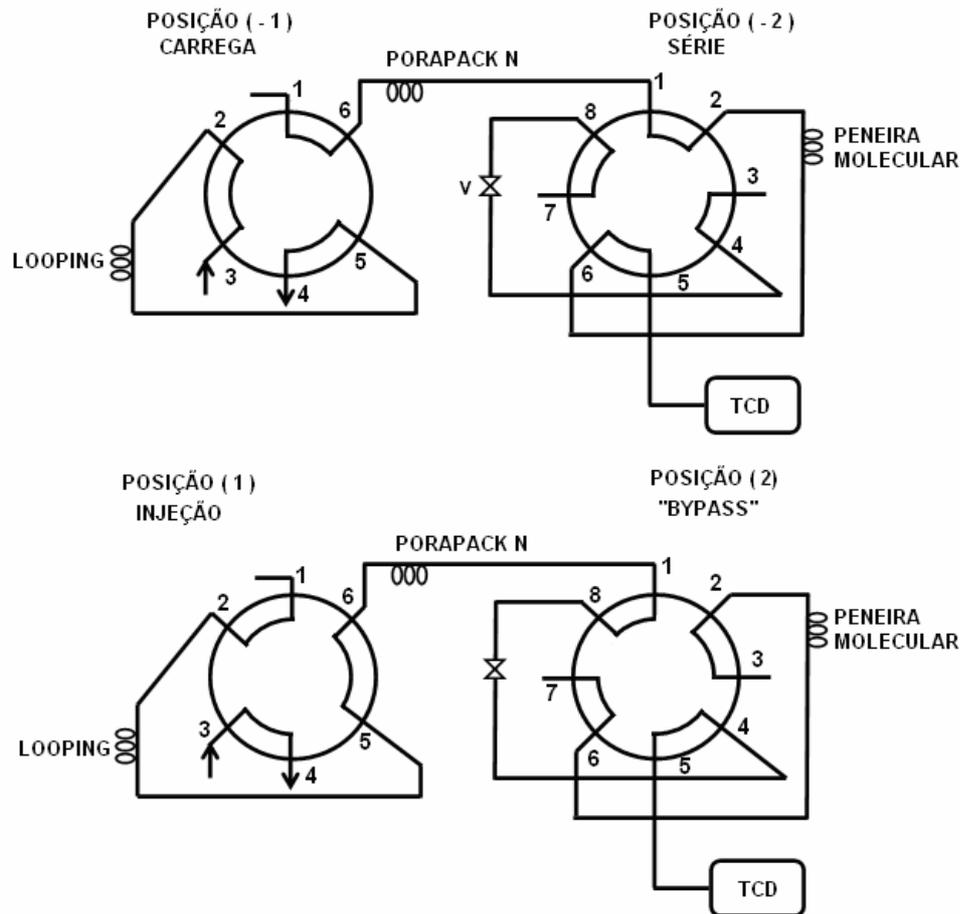


FIGURA 3.3: Esquemas das válvulas de amostragem do cromatógrafo a gás.

As condições de operação do cromatógrafo foram:

- Gás de arraste:  $N_2$  para análise de  $H_2$  e He para análise dos demais produtos
- Temperatura da coluna: 50 °C
- Temperatura do detector: 170 °C
- Temperatura de injeção: 150 °C
- Vazão do gás de arraste: 30 mL/min

Um computador acoplado ao cromatógrafo processava e armazenava os cromatogramas através de um software adequado.

### 3.4.2.3 – Parâmetros cinéticos na reação de reforma a vapor do $CH_4$

Os parâmetros cinéticos de Arrhenius, medida de energia de ativação aparente ( $E_{a,ap}$ ), frequência de reação aparente (TOF) e a conversão de  $CH_4$  a 510

°C para os catalisadores de Pd/ xLaAl foram determinados na reação de reforma a vapor do metano.

Para obter os parâmetros cinéticos utilizou-se uma massa de 100 mg de catalisador diluído em 300 mg de quartzo moído. Os catalisadores foram secos sob fluxo de N<sub>2</sub> a 200 °C por 30 minutos. Após a secagem, estes foram ativados em H<sub>2</sub> a 500 °C por 1 hora. Antes de começar a reação, o sistema foi resfriado sob fluxo de N<sub>2</sub> a 420 °C e permaneceu nesta temperatura por 30 minutos. Finalmente, realizaram-se as medidas passando uma mistura dos gases CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> a pressão ambiente e razão de alimentação de 1: 3: 2,5 através do reator.

A temperatura do sistema foi variada de forma que a conversão de CH<sub>4</sub> não ultrapassasse a 15 %. Os valores de energia de ativação aparente foram obtidos por meio da equação de Arrhenius, plotando-se o logaritmo neperiano da constante da velocidade da reação em função do inverso da temperatura de reação (1/T).

A conversão foi descrita da seguinte forma:

$$X = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Sendo:

CH<sub>4</sub><sup>i</sup> = quantidade de CH<sub>4</sub> na entrada do reator.

CH<sub>4</sub><sup>f</sup> = Quantidade de CH<sub>4</sub> na saída do reator.

O rendimento de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> foram determinados por meio da seguinte relação:

$$R = \frac{\text{Mol do produto}}{\text{Mol de CH}_4} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde R é o rendimento do produto de interesse (H<sub>2</sub>, CO ou CO<sub>2</sub>) e o mol de CH<sub>4</sub> se refere ao metano alimentado ao sistema.

#### **3.4.2.4 – Ensaio de atividade e estabilidade catalítica na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>**

Os ensaios de atividade e estabilidade catalítica na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> foram realizados por um período de 24 horas a temperatura de 800 °C, utilizando-se uma vazão total dos gases 170 mL/min e 40 mg de catalisador diluído em 100 mg de quartzo moído. Antes de iniciar a reação, os catalisadores foram reduzidos em H<sub>2</sub> a 500 °C por 1 hora. Em seguida, estes foram aquecidos até a temperatura de reação sob o fluxo de N<sub>2</sub>. A reação foi realizada em um reator de quartzo de leito fixo a pressão atmosférica e os produtos da reação foram analisados on-line por cromatografia gasosa e detector de condutividade térmica. Para esta reação foi utilizada uma razão molar total dos gases H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0.65:0.5:1.

#### **3.4.2.5 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR) na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>**

Com o objetivo de se obter maiores informações sobre as propriedades catalíticas e o mecanismo de reação, a reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> foi realizada e os efluentes da reação foram analisados em sequência utilizando-se um espectrômetro de massa quadrupolar Omni Star QMS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Este tipo de experimento é muito interessante, pois, podem-se obter informações sobre o transiente das reações pelo fato do espectrômetro de massa ter a capacidade de adquirir resultados com um tempo inferior a 1 segundo. Assim, este tipo de ensaio poderá fornecer informações sobre a atividade, seletividade, temperatura de ignição dos catalisadores e o mecanismo de reação.

Os catalisadores oxidados, sem prévia redução, foram aquecidos a partir da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de reação. A reação permaneceu por um período de 20 minutos a 800 °C e em seguida, resfriou-se até a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min em atmosfera de reação. Assim como anteriormente, a reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> foi realizada em um reator de quartzo de leito fixo, utilizando-se 40 mg de catalisador diluído em 100 mg de quartzo sob a mistura dos gases H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0.65:0.5:1 diluído em hélio.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4 – Efeito do conteúdo de $\text{La}_2\text{O}_3$ nas propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de $1\% \text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , preparadas a partir da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, nas reações de reforma a vapor e autotérmica do $\text{CH}_4$ .

Neste capítulo será realizada uma discussão a respeito do efeito do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nas propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de  $\text{Pd}(x)/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  nas reações de reforma a vapor e autotérmica do  $\text{CH}_4$ . Os suportes  $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x\text{LaAl}$ ), onde  $x = 0, 1, 6, 12$  e  $20\%$  em massa, e os catalisadores contendo  $1\%$  Pd, em massa, foram preparados por sucessiva impregnação úmida do suporte utilizando soluções aquosas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente. Os suportes e os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas com o objetivo de estudar as propriedades estruturais destas amostras, assim como as propriedades superficiais e eletrônicas, procurando elucidar a formação de uma interface metal-suporte e suas implicações no comportamento catalítico nas reações de reforma a vapor e autotérmica do  $\text{CH}_4$ .

#### 4.1 – Caracterização dos catalisadores

##### 4.1.1 – Propriedades texturais

Os valores de área específica, volume total e tamanho de poros obtidos através da fisissorção de  $\text{N}_2$  e dispersão aparente do Pd ( $D_{\text{Pd}}$ ) obtidos a partir da reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores  $\text{Pd}/(x)\text{LaAl}$  estão apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1, respectivamente.

TABELA 4.1: Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_p$ ) e dispersão aparente do Pd para os catalisadores Pd/(x)LaAl.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p (\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{Pd}} (\%)$
Pd/Al	126	0,20	61
Pd/1LaAl	119 (121)*	0,19 (0,19)*	60
Pd/6LaAl	106 (113)*	0,17 (0,18)*	57
Pd/12LaAl	98 (111)*	0,13 (0,15)*	43
Pd/20LaAl	80 (97)*	0,12 (0,14)*	35

\* Valores de área específica e volume total de poros calculados por unidade de massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contida no suporte

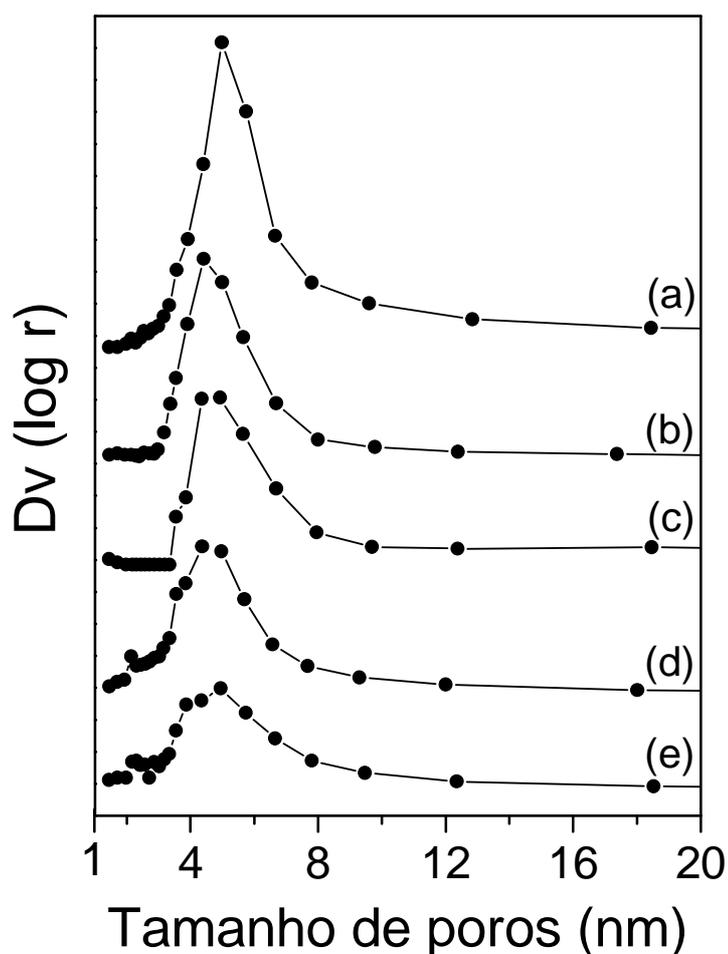


FIGURA 4.1: Distribuição de tamanho de poros: (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.

A partir dos resultados de fisissorção de  $N_2$ , verifica-se que os catalisadores apresentaram um decréscimo nos valores de área específica ( $S_{BET}$ ) e volume total de poros ( $V_p$ ) com o aumento do conteúdo de lantânio. Porém, este decréscimo é relativamente pequeno em relação a quantidade percentual em massa de alumina contida no suporte, como observado na Tabela 4.1. Este pequeno decréscimo nas propriedades texturais ( $S_{BET}$  e  $V_p$ ) sugere que o  $La^{3+}$  deve estar disperso na superfície e no bulk da  $\gamma-Al_2O_3$ . Apesar da presença do  $La^{3+}$  promover uma pequena queda nos valores de  $S_{BET}$  e  $V_p$ , sua presença não causou uma variação significativa na distribuição de tamanho de poros dos catalisadores de Pd, como observado na Figura 4.1. Assim, o aumento do conteúdo de  $La_2O_3$  não promove mudanças na estrutura da  $\gamma-Al_2O_3$ , mas, apenas um preenchimento parcial de seus poros.

CHEN e colaboradores [11], nos estudos da estabilização da pseudo-boemita e  $\gamma-Al_2O_3$  por meio da adição de  $La_2O_3$  a diferentes temperaturas de calcinação, 600, 1000 e 1150 °C, observaram que para baixas concentrações de lantânio, entre 3 a 15 %, havia uma menor perda de área específica e volume de poros da  $\gamma$ -alumina para tratamentos a altas temperaturas. Para estas concentrações, os autores sugeriram que o  $La^{3+}$  está altamente disperso na superfície da  $\gamma$ -alumina e seria o responsável por inibir a perda de área específica resultante da sinterização e da mudança de fase da  $\gamma-Al_2O_3$ . Já ALVAREZ e colaboradores [62] sugerem que os cátions  $La^{3+}$  ocupam os interstícios de maior número de coordenação na estrutura e na superfície da alumina. De acordo com os autores, os interstícios da  $\gamma-Al_2O_3$  apresentam número de coordenação e distâncias de ligação com átomos de oxigênio (2,43 Å) muito próximas das encontradas na estrutura hexagonal do óxido de lantânio (2,61 Å). Assim, a presença de lantânio nestes sítios de maior número de coordenação inibe a possibilidade do cátion alumínio ocupar estes sítios, prevenindo a sinterização e a posterior mudança de fase da estrutura  $\gamma-Al_2O_3$  para a  $\delta$ ,  $\theta$  ou  $\alpha-Al_2O_3$  após tratamento térmico a altas temperaturas.

Na Tabela 4.1, observa-se uma diminuição nos valores de dispersão aparente do Pd com o aumento do conteúdo de  $La_2O_3$  para os catalisadores de Pd/(x)LaAl. Esta queda nos valores de dispersão aparente do Pd pode estar relacionada com a queda dos valores de área específica e volume total de poros, pois a diminuição dos valores de  $D_{Pd}$  (~ 42%) é proporcional a diminuição dos

valores de  $S_{\text{BET}}$  (~ 37%) destes catalisadores ocasionada pelo aumento da percentagem de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores. Entretanto, pelo fato destas medidas de dispersão aparente do Pd serem realizadas a partir de uma reação insensível a estrutura, estas irão determinar apenas a fração de sítios de Pd acessíveis aos reagentes. Neste caso, os valores de dispersão aparente do Pd não devem ser relacionados somente com os valores de área específica e porosidade destas amostras, especialmente para as amostras que apresentam um maior conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pois estas pode haver um recobrimento parcial dos sítios de Pd por espécies reduzidas do suporte [78]. Estes resultados serão melhor discutidos com obtidos de FTIR-CO e XPS.

#### 4.1.2 – Difração de raios X

Os difratogramas de raios X do suporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  e dos catalisadores Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 4.2

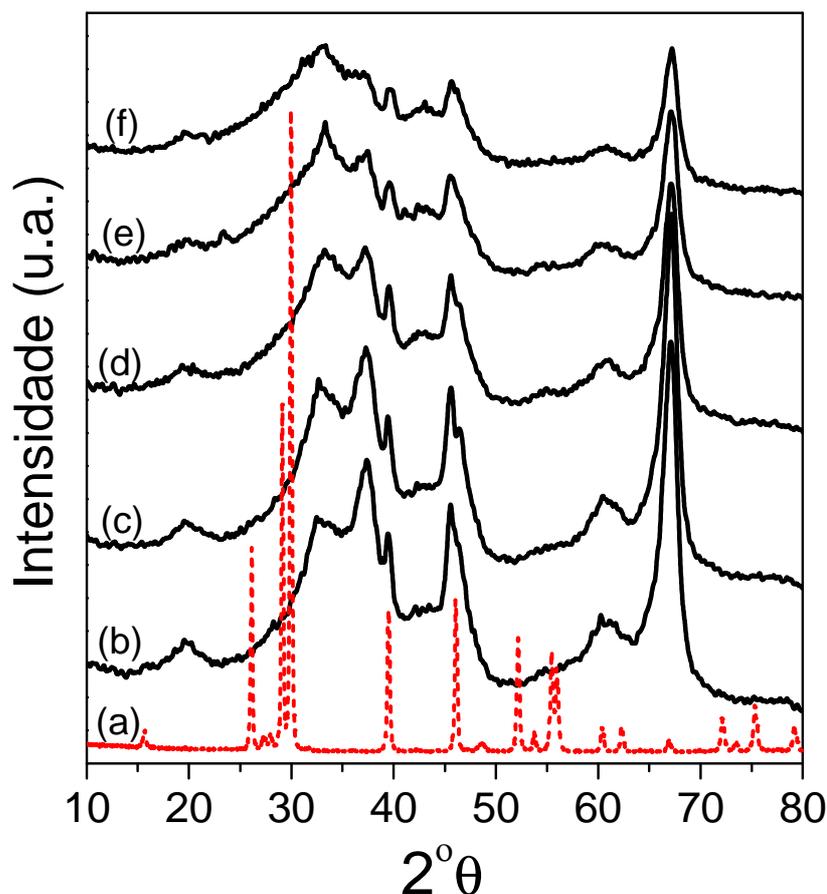


FIGURA 4.2: DRX. (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; (b) Pd/Al; (c) Pd/1LaAl; (d) Pd/6LaAl; (e) Pd/12LaAl e (f) Pd/20LaAl.

No difratograma de raios X do catalisador de Pd/Al os picos de difração observados em 19,8; 32,9; 37,4; 39,5; 45,5; 46,4; 60,7 e 67,1 ° $\theta$  estão relacionados com a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma cúbica [80]. O aumento do conteúdo de La<sup>3+</sup> nos catalisadores de Pd promoveu apenas um decréscimo na intensidade de todos os picos de difração da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nos difratogramas das amostras de Pd/(x)LaAl não foram observados os picos referentes ao óxido de lantânio e o decréscimo na intensidade dos picos de difração possivelmente relaciona-se com a alta capacidade de absorção da radiação pelo lantânio presente na superfície ou na estrutura da alumina. Estes resultados estão de acordo com aqueles observados por NAVARRO e colaboradores [81]. De acordo com os autores, os cátions La<sup>3+</sup> devem estar na forma de uma camada bidimensional na rede da alumina e não são detectados pela técnica de difração de raios X pois não formam estruturas cristalinas de óxido de lantânio.

Nos difratogramas de raios X dos catalisadores também não foram observados picos de difração referentes às fases PdO tetragonal [82], Pd<sup>0</sup> cúbico [53] ou espécies de Pd interagindo com o lantânio Pd<sub>3</sub>La [67]. Estes resultados sugerem que as partículas de paládio devem estar bem dispersas na superfície do suporte, como verificado nos resultados de dispersão aparente do Pd, não apresentando cristais de tamanho suficiente para serem detectados nos difratogramas de raios X. Estes resultados estão de acordo com os de BOGDANCHIKOVA e colaboradores [70]. Para os catalisadores de Pd/5%LaAl calcinados a 1000 °C, os autores observaram dois picos de difração de raios X de alta intensidade em 2 $\theta$  = 40,1 e 46,6°, característicos de Pd metálico, apenas para os catalisadores contendo 2% em massa de Pd. No entanto, para o catalisador com 0,3% em massa de Pd os autores observaram somente picos referentes à alumina, sugerindo que o Pd estava disperso na superfície da alumina.

#### 4.1.3 – Redução à temperatura programada

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores de Pd/(x)LaAl e a quantidade de H<sub>2</sub> (%) necessária para a redução das diferentes espécies de PdO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão apresentados na Figura 4.3 e na Tabela 4.2, respectivamente. A quantificação das diferentes espécies de PdO reduzidas e a temperatura que cada uma delas ocorre é importante para ser ter uma idéia do

tamanho das partículas de PdO e da interação destas partículas com o suporte (x)LaAl.

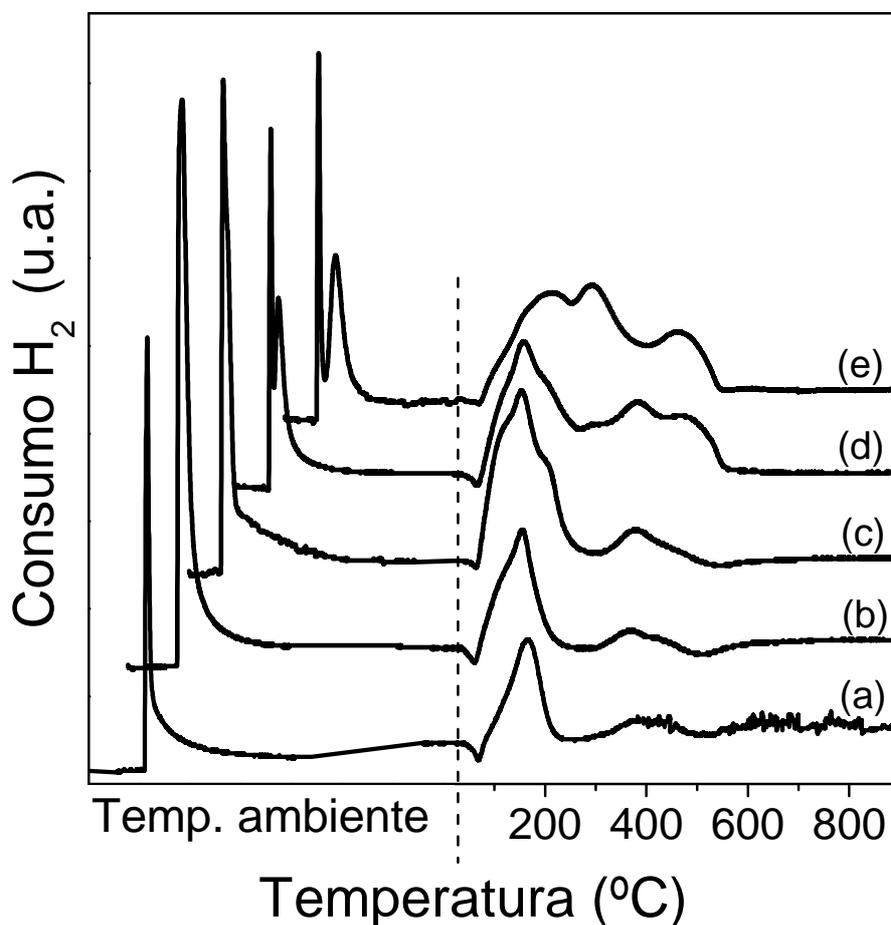


FIGURA 4.3: TPR. (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.

TABELA 4.2: Percentual de redução (%) em H<sub>2</sub> das diferentes espécies de PdO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores de Pd/(x)LaAl.

Catalisadores	Temperatura	Ilhas isoladas (PdO <sub>x</sub> )	Pequenas Partículas (PdO)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ambiente			
Pd/Al	16,8	69,7	13,5	—
Pd/1LaAl	23,6	62,7	13,7	—
Pd/6LaAl	13,6	71	15,4	—
Pd/12LaAl	14,4	72,7	12,9	4,8
Pd/20LaAl	16,8	70,2	13	6,0

A partir da Figura 4.3, verifica-se que os perfis de redução de todas as amostras dos catalisadores com diferentes conteúdos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentam um pico de consumo de hidrogênio de alta intensidade na região de temperatura ambiente. Os picos de redução apresentavam consumo de  $\text{H}_2$  na mesma região de temperatura, todavia, estes foram deslocados para se obter uma melhor visualização. Verifica-se também que além do pico de redução a temperatura ambiente, todas as amostras apresentam um pico de consumo negativo de  $\text{H}_2$  na temperatura próxima de  $69\text{ }^\circ\text{C}$ , que diminui com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Este consumo negativo de  $\text{H}_2$  está relacionado com a decomposição de espécies de hidreto de paládio. Segundo LIESKE e VOLTER [83], o hidreto de paládio não estequiométrico ( $\beta\text{-PdH}_{0,6}$ ) formado durante o início da redução, a mais baixa temperatura, se decompõe a uma temperatura próxima a  $69\text{ }^\circ\text{C}$ , promovendo a dessorção de  $\text{H}_2$ .

De acordo com os trabalhos da literatura [83,84], o consumo de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente pode ser atribuído à redução das grandes partículas de PdO na superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou do suporte misto  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estas “grandes partículas” de PdO apresentam redução a mais baixa temperatura possivelmente por não estarem interagindo eficientemente com o suporte, sendo assim, mais fáceis de serem reduzidas. É importante destacar também que apesar destas “grandes partículas” estarem sendo reduzidas a baixas temperaturas, estas não formam grandes aglomerados ou clusters com grande número de átomos de paládio, ou pelo menos não formam estruturas cristalinas de Pd bem definidas para que possam ser detectadas nos difratogramas de raios X.

Analisando-se os perfis de redução das amostras Pd/Al e Pd/1LaAl, observa-se uma semelhança entre estes dois perfis. Ambos apresentam um consumo de  $\text{H}_2$  nas temperaturas: ambiente,  $162\text{ }^\circ\text{C}$  e  $378\text{ }^\circ\text{C}$ . O pico de redução em torno de  $162\text{ }^\circ\text{C}$  pode estar relacionado com a redução de “ilhas isoladas” ou pequenos *clusters* de espécies do tipo  $\text{PdO}_x$  em contato com o suporte, enquanto o consumo de  $\text{H}_2$  a temperatura mais alta pode estar relacionado com a redução de pequenas partículas de PdO que se encontram bem dispersas e interagindo fortemente com o suporte [68]. Perfis de redução semelhantes a estes foram obtidos por BARRERA e colaboradores [67,68] para a amostra de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 0,3% de Pd. Segundo estes autores, os dois picos de redução à temperatura mais baixa estão relacionados com a redução do PdO superficial e PdO *bulk* que estão

interagindo fracamente com a alumina. Já o consumo de  $H_2$  a temperatura mais alta, corresponde à redução de uma camada bidimensional de PdO superficial interagindo fortemente com o suporte.

O perfil de redução do catalisador Pd/6LaAl apresenta os mesmos três picos de redução encontrados nos outros dois catalisadores analisados anteriormente (Pd/Al e Pd/1LaAl). Entretanto, para esta amostra, verifica-se um ombro em torno de 205 °C acoplado com o pico de redução a 162 °C e um pequeno aumento de intensidade do pico de redução a mais alta temperatura, próximo a 375 °C, em relação às amostras anteriores. Estes dois novos perfis devem estar relacionados com o aumento do teor de lantânio sobre suporte. Como há uma maior quantidade de lantânio disperso sobre a superfície da alumina e a dispersão aparente do Pd permanece praticamente inalterada, pode-se sugerir que há uma maior quantidade de pequenas partículas PdO altamente dispersas interagindo com as espécies do óxido de lantânio na superfície do suporte.

Em relação ao perfil de redução do catalisador Pd/12LaAl, este apresenta duas modificações em relação aos perfis de redução dos outros catalisadores de Pd com menor conteúdo de lantânio. Primeiramente, observam-se dois picos de redução à temperatura ambiente, sugerindo que deve haver duas espécies diferentes de “grandes partículas” de Pd sobre o suporte. Como para este catalisador há uma maior quantidade de lantânio disperso sobre a superfície do suporte, pode-se sugerir que o pico de redução a mais alta temperatura pode estar relacionado à redução das maiores partículas de PdO interagindo com lantânio, (Pd–O–La). Esta constatação pode ser mais bem evidenciada para o catalisador com 20% de lantânio. Para esta amostra verifica-se uma maior separação entre os dois picos de redução a temperatura ambiente e um aumento na quantidade de  $H_2$  consumido a mais alta temperatura. Desta forma, o pico a mais alta temperatura pode estar relacionado com a redução das partículas de PdO interagindo com a lantânio

A segunda modificação no perfil de redução do catalisador Pd/12LaAl em relação aos demais catalisadores é a presença de um novo pico de redução em torno de 470 °C. Há muitas controvérsias em relação ao consumo de  $H_2$  nesta temperatura [85], mas alguns trabalhos [67,68,70,74,75], sugerem que este pico deve estar relacionado com a redução de uma pequena quantidade, em torno de 4,8 %, do  $La_2O_3$  para  $LaO_x$ . É importante destacar que experimentos realizados somente

com as amostras do suporte  $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  não evidenciaram a redução do óxido de lantânio até a temperatura de 1000 °C. Desta forma, pode-se sugerir que a redução de uma pequena quantidade do suporte pode ocorrer devido a uma forte interação entre as pequenas partículas de  $\text{Pd}^0$  altamente dispersas em contato com o óxido de lantânio. Como a quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que se reduz é pequena, a redução somente é observada para os catalisadores que contém mais que 12% do promotor. Dados quantitativos sobre a redução do óxido de lantânio, Tabela 4.2, mostram que a quantidade de  $\text{H}_2$  consumido é capaz de reduzir o cátion  $\text{La}^{3+}$  para um estado de oxidação intermediário entre 3+ e 2+ para formar um óxido não estequiométrico do tipo  $\text{La}_2\text{O}_x$  (com  $x \approx 2$  e 3). BARRERA e colaboradores [67,68] estudando os catalisadores de  $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com  $x = 0, 6$  e 15 % obtiveram um comportamento dos perfis de redução muito similar aos encontrados neste trabalho. Os autores obtiveram um consumo de  $\text{H}_2$  próximo a 500 °C e atribuíram este consumo de  $\text{H}_2$  a redução do óxido de lantânio em contato com  $\text{Pd}^0$  para formar espécies reduzidas do tipo  $\text{LaO}_x$ . Os autores também mostraram que a quantidade de lantânia que se reduzia era dependente do seu conteúdo sobre o suporte. Para os catalisadores com 6 e 15 %, a redução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi em torno de 4,5% e para o catalisador de  $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$  foi de 11% de redução do suporte. Estes valores são próximos dos encontrados neste trabalho.

Para o catalisador de  $\text{Pd}/20\text{LaAl}$ , este apresenta um perfil de redução um pouco diferente em relação ao com 12% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Com exceção do pico de redução a temperatura ambiente, observa-se dois picos de redução em 210 e 295 °C, um pequeno aumento no consumo de  $\text{H}_2$  para o pico em torno de 470 °C e a ausência do pico de redução próximo a 380 °C. O consumo de  $\text{H}_2$  nas temperaturas de 210 e 295 °C podem estar relacionados à redução dos pequenos *clusters* ou ilhas isoladas das espécies do tipo  $\text{PdO}_x$  em contato com a alumina e com o óxido de lantânio respectivamente. Observa-se também um aumento no consumo de  $\text{H}_2$  nesta faixa de temperatura em relação aos outros catalisadores com menor conteúdo do promotor. Este aumento no consumo de  $\text{H}_2$  pode sugerir um aumento na quantidade destas ilhas do tipo  $\text{PdO}_x$  em relação às partículas de Pd de menor tamanho ocasionada principalmente pela diminuição da dispersão metálica do Pd para este catalisador com 20% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  em relação aos demais catalisadores. Já o aumento do consumo de  $\text{H}_2$  em torno de 470 °C, este se relaciona a redução de uma maior

quantidade de  $\text{La}^{3+}$ , como verificado na Tabela 2, devido a uma maior quantidade de óxido de lantânio no catalisador.

#### 4.1.4 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível

Os espectros de refletância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS) dos catalisadores de Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 4.4.

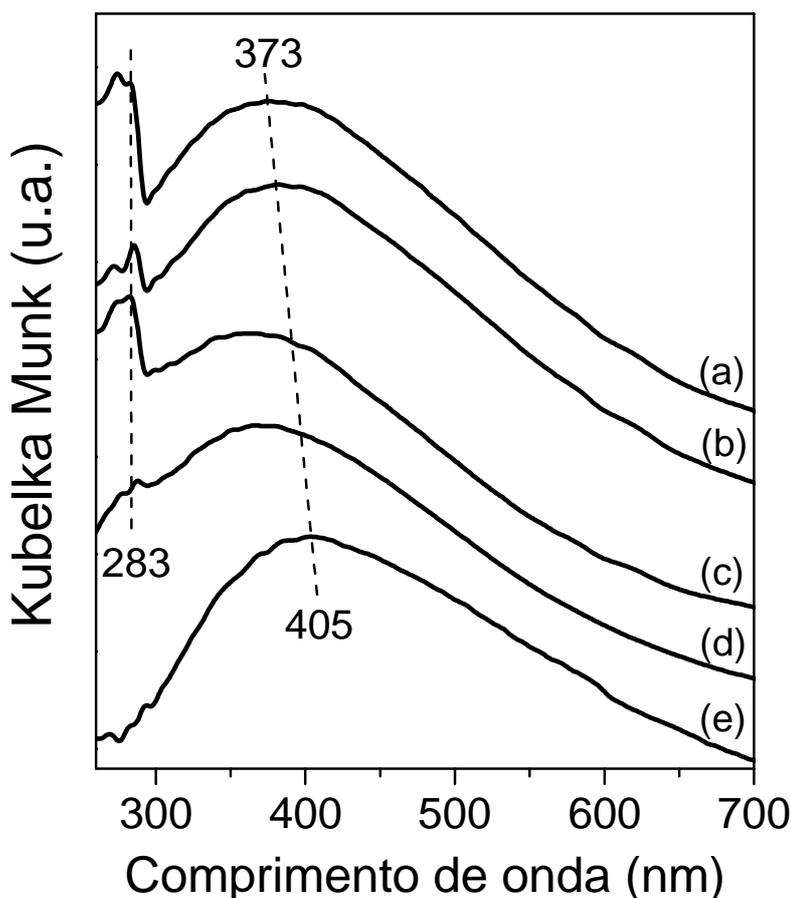


FIGURA 4.4: Espectro de DRS. (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.

Os espectros de DRS dos catalisadores de Pd/(x)LaAl apresentam 2 bandas, uma em torno de 283 nm e outra próxima a 373 nm. De acordo com os trabalhos da literatura [86-88], a banda em 283 nm está relacionada à transferência de carga dos ânions de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) para os cátions de paládio ( $\text{Pd}^{2+}$ ) nas espécies de óxido de paládio ( $\text{PdO}$ ). Já a banda próxima a 373 nm, esta corresponde a transição de elétrons entre os orbitais d-d nas espécies de  $\text{Pd}^{2+}$  pertencentes ao

óxido de paládio (PdO). Para os catalisadores de Pd/(x)LaAl, o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  promove, de maneira geral, uma diminuição na intensidade da banda centrada em 283 nm e um deslocamento na banda de transição eletrônica de 373 para 405 nm.

RAKAI e colaboradores [86], estudando os catalisadores de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados por diferentes precursores de paládio, mostraram que as grandes partículas de PdO, que não interagem com o suporte, apresentam bandas na região de maior comprimento de onda, ou seja, bandas na região de transição eletrônica entre os orbitais d-d. Já as pequenas partículas de PdO, que apresentam uma interação mais forte com o suporte, preferencialmente apresentam bandas em menor comprimento de onda, na região de transferência de carga. Desta maneira, analisando-se os espectros de DRS da Figura 4.4, pode-se sugerir que a banda em 283 nm deve estar relacionada com a transferência de carga das pequenas partículas de PdO bastante dispersas e que estão interagindo com os átomos de oxigênio à  $\gamma$ -alumina. Isto se deve, pois até 6 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , os cátions de  $\text{La}^{3+}$  devem estar em uma maior proporção dentro dos poros da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [89] ou se estiverem na superfície, estes átomos poderão recobrir apenas uma pequena parcela da superfície da alumina. Isto acontece, pois a dispersão aparente do PdO ainda permanece alta, em torno de 57 %. Assim, pode-se esperar que haja ainda certa quantidade de espécies PdO interagindo somente com a alumina, pelo fato da intensidade da banda em 283 nm poder ser visualizada.

Por outro lado, um aumento no conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  maior que 6 % promove um maior recobrimento da superfície da alumina pela lantânia, o que irá dificultar a interação das partículas de Pd com os átomos de oxigênio da alumina. Além disso, a maior concentração de  $\text{La}_2\text{O}_3$  na superfície do catalisador pode favorecer a formação de partículas de PdO de maior número de coordenação, o que promoveria tanto o desaparecimento da banda de transferência de carga, em torno de 283 nm, como também o deslocamento na posição da banda de transição eletrônica d-d de 373 para 405 nm. Estes resultados de DRS estão de acordo com os encontrados nos perfis de TPR para estes catalisadores. Nos perfis de TPR, observou-se que as espécies do óxido de paládio (PdO) apresentaram perfis de redução em diferentes regiões de temperatura, os quais sugerem a presença de diferentes tamanhos de partícula do óxido de paládio e diferentes interações do óxido de paládio com suporte (Pd-O-Al e Pd-O-La).

#### 4.1.5 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido

Os espectros de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores de Pd/(x)LaAl reduzidos a 500 °C estão apresentados na Figura 4.5.

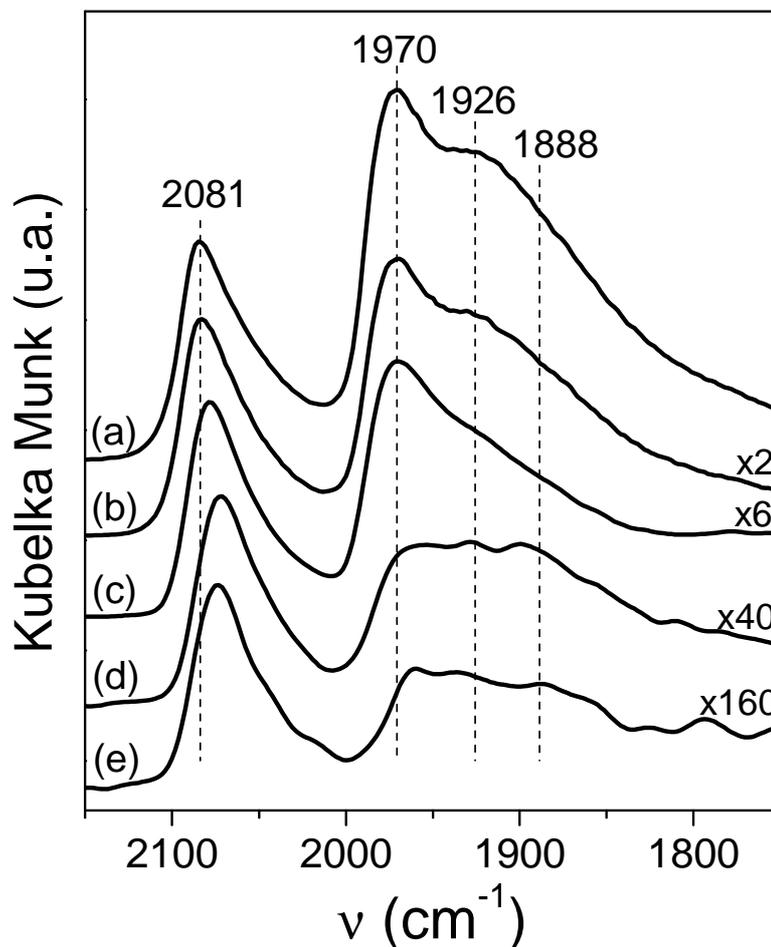
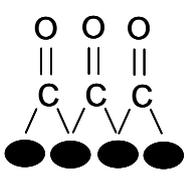
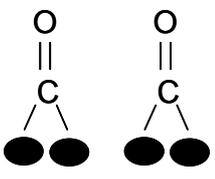


FIGURA 4.5: FTIR-CO dos catalisadores reduzidos a 500 °C. (a) Pd/Al; (b) Pd/1LaAl; (c) Pd/6LaAl; (d) Pd/12LaAl e (e) Pd/20LaAl.

Na Figura 4.5, os espectros de FTIR-CO dos catalisadores de Pd/(x)LaAl apresentam bandas em duas regiões bem definidas. Na região denominada de baixa frequência (BF), entre 1800 e 2000 cm<sup>-1</sup>, observam-se três bandas principais, em torno de 1888, 1926 e 1970 cm<sup>-1</sup>. Já na região denominada de alta frequência (AF), entre 2000 e 2100 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda em torno de 2081 cm<sup>-1</sup>. De acordo com os trabalhos da literatura [32,90-92], as bandas na região de baixa frequência, em 1888 e 1926 cm<sup>-1</sup>, podem ser atribuídas a adsorção do CO sobre o Pd<sup>0</sup> na forma bidentada isolada, enquanto a banda em 1970 cm<sup>-1</sup>, pode ser

atribuída a adsorção do CO sobre Pd<sup>0</sup> na forma bidentada conjugada. Já em relação a banda presente em alta frequência, em 2081 cm<sup>-1</sup>, esta é relacionada a adsorção do CO na forma linear sobre o Pd<sup>0</sup>. Na Tabela 4.3 estão resumidas as diferentes formas de adsorção do CO sobre as espécies de Pd<sup>0</sup> na superfície dos catalisadores e os respectivos intervalos de posição que as bandas ocorrem.

TABELA 4.3: Atribuição das bandas de CO adsorvido sobre as diferentes espécies de Pd<sup>0</sup>.

Interações	Linear	Bidentada conjugada	Bidentada Isolada
Formas de Adsorção			
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	2100-2000	1990-1940	1930-1860

Nos espectros de FTIR-CO, o aumento do conteúdo de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove uma diminuição na intensidade de todas as bandas de adsorção de CO sobre as espécies de Pd<sup>0</sup>. Os números localizados no interior da Figura 4.5 representam a quantidade de vezes que os espectros precisaram ser multiplicados para as bandas serem visualizadas. A queda na intensidade das bandas de adsorção de CO mostra que a presença do lantânio na superfície do catalisador tem uma influência direta na quantidade e no modo de adsorção do CO sobre as partículas de Pd<sup>0</sup>. Isto acontece, pois, além de se observar uma queda na intensidade de todas as bandas de adsorção do CO, o aumento do conteúdo de La promove uma queda mais acentuada na intensidade das bandas situadas em baixa frequência, principalmente a banda centrada em 1970 cm<sup>-1</sup>, em relação a banda situada em alta frequência.

Após a adsorção, foram realizados ensaios de dessorção do CO (TPD-CO) por meio do aumento gradativo de temperatura sob o fluxo de N<sub>2</sub>. É importante destacar que em todos os ensaios de dessorção as amostras foram aquecidas a uma determinada temperatura e, após um tempo de 5 minutos, foram resfriadas a temperatura ambiente. Todos os espectros foram coletados em alta temperatura e na temperatura ambiente, entretanto, os espectros apresentados correspondem às

amostras na temperatura ambiente, ou seja, após o resfriamento. Na Figura 4.6 estão apresentados os espectros de TPD-CO na região de alta frequência de cada um dos catalisadores em função do aumento da temperatura.

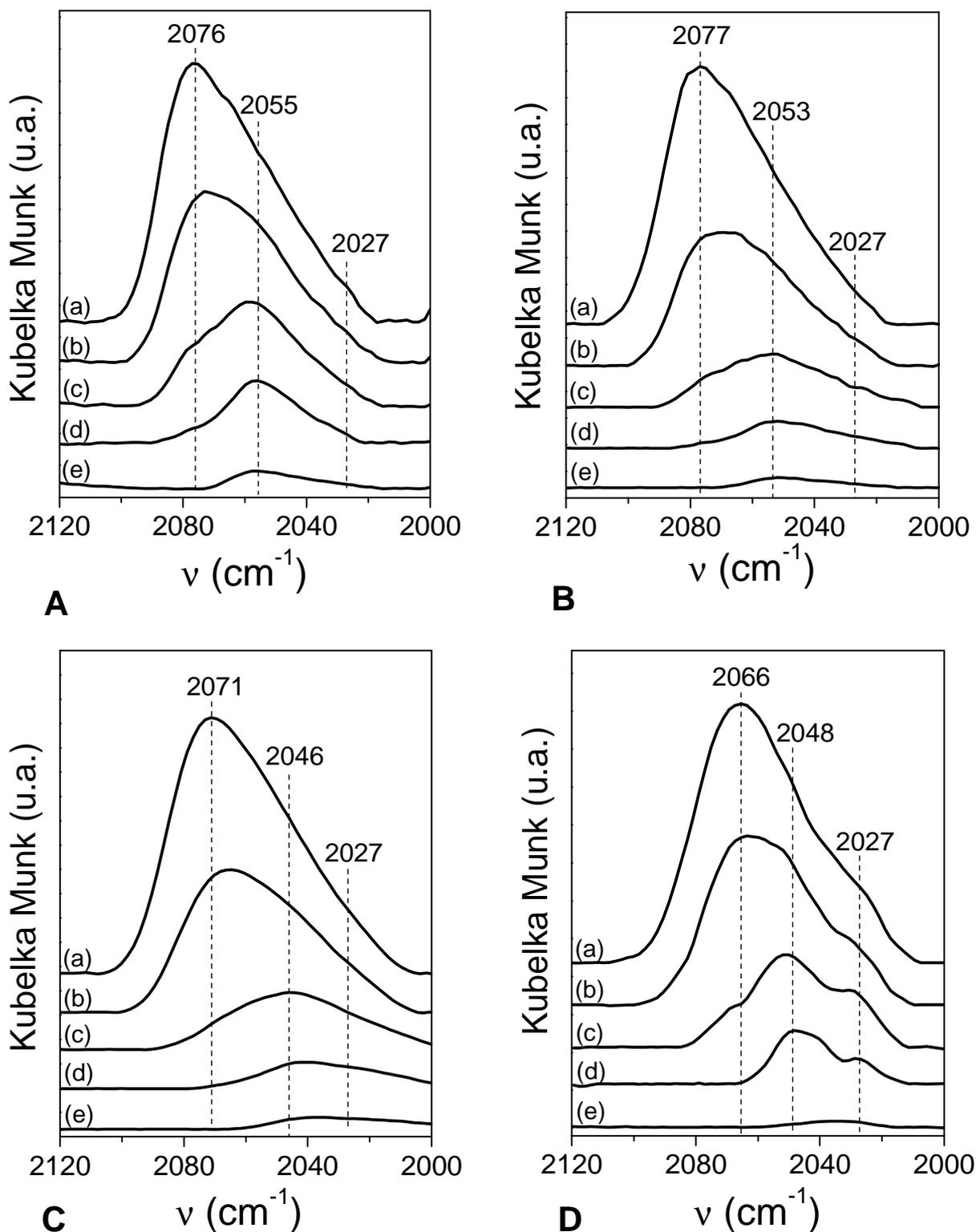


FIGURA 4.6: Espectros de TPD-CO para os catalisadores de Pd/(x)LaAl em função do aumento de temperatura: (A) Pd/Al; (B) Pd/1LaAl; (C) Pd/6LaAl e (D) Pd/12LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C e (e) 200°C.

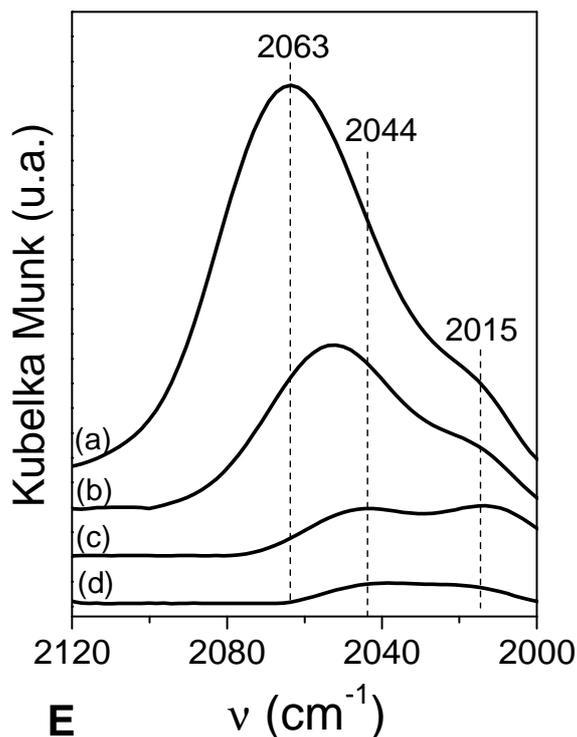


FIGURA 4.6: Espectros de TPD-CO para os catalisadores de Pd/(x)LaAl em função do aumento de temperatura: (E) Pd/20LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C e (e) 200°C. Continuação.

O aumento de temperatura até 200 °C promove a dessorção quase total das espécies de CO na região de alta frequência. Além disso, observa-se que a banda situada em AF pode ser decomposta em até 3 espécies diferentes, dependendo da quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  no catalisador, as quais não eram visualizadas durante os ensaios de adsorção do CO devido a um excesso na quantidade de CO inserida na superfície do catalisador.

Nos ensaios de TPD-CO, verifica-se, inicialmente, o desaparecimento da banda situada em maior número de onda, entre 2077 - 2063  $\text{cm}^{-1}$ , acompanhado pela presença ou a melhor resolução da banda situada entre 2055 - 2044  $\text{cm}^{-1}$ . Já em relação à banda situada em mais baixo número de onda, em torno de 2025  $\text{cm}^{-1}$ , esta é observada somente nas amostras com um conteúdo maior que 12% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , onde a maior intensidade desta banda é visualizada para o catalisador de Pd/12LaAl.

O desdobramento da banda de adsorção do CO na forma linear em mais de uma espécie sugere a presença de partículas de Pd com diferentes tamanhos e/ou densidades eletrônicas. HOLLINS [93] estudando os catalisadores de

Ni, Pt e Pd suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraram que as partículas do metal de menor número de coordenação e maior densidade eletrônica apresentavam um maior calor de adsorção do CO na superfície em relação às partículas mais planas, de maior número de coordenação, para um mesmo tipo de adsorção, na forma linear ou bidentada. Ou seja, aqueles cristalitos do metal com um maior tamanho são aqueles que desorvem o CO mais facilmente, em temperaturas mais baixas, em relação aos cristalitos de Pd de menor tamanho.

A partir dos resultados de HOLLINS e os de TPD-CO observados neste trabalho, pode-se sugerir que a banda em menor número de onda, entre  $2027 - 2015 \text{ cm}^{-1}$ , observada apenas para os catalisadores com um conteúdo maior que 12% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , está relacionada com a adsorção do CO em sítios de  $\text{Pd}^\circ$  de maior densidade eletrônica, enquanto que a banda entre  $2077 - 2063 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a adsorção do CO na forma linear em sítios de  $\text{Pd}^\circ$  de menor densidade eletrônica. Estes resultados estão de acordo com o modelo de BLYHOLDER [94], o qual discute a interação das moléculas de CO com pequenas partículas de um metal na superfície. De acordo com este modelo, as menores partículas de um metal (que apresentam sítios do tipo “bordas ou cantos”) apresentam um menor número de coordenação e, conseqüentemente, uma maior densidade eletrônica em relação às partículas maiores (que apresentam sítios mais planos, do tipo “terraços”) de maior número de coordenação. Assim, as partículas de maior densidade eletrônica terão mais elétrons disponíveis para realizar a retrodoação para os orbitais  $2\pi^*$  da molécula de CO. A ocupação dos orbitais antiligantes da molécula de CO pelos elétrons doados pelo metal promoverá um decréscimo na energia da ligação C–O, favorecendo o deslocamento da banda de adsorção no espectro para a região de menor número de onda. Em contrapartida, as partículas de maior tamanho e menor densidade eletrônica têm uma menor quantidade de elétrons disponíveis para realizar a retrodoação. Desta forma, os orbitais  $2\pi^*$  estão desocupados e a banda referente a ligação C–O será deslocada para maior número de onda. No capítulo de Anexos encontra-se uma ilustração da adsorção do CO com o  $\text{Pd}^\circ$  e os orbitais moleculares do CO.

Assim como observado na Figura 4.5, o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  promove mudanças na intensidade das bandas de adsorção do CO na região de alta e baixa frequência. Para uma melhor compreensão da presença do La nos catalisadores de Pd/Al, estudou-se a relação entre as intensidades das bandas de

adsorção do CO e a dispersão aparente do Pd conforme o trabalho de SHEU e colaboradores [95]. Neste trabalho, os autores verificaram uma relação linear entre a queda da razão de intensidade das bandas de adsorção de CO em baixa frequência em relação às bandas de alta frequência (razão BF/AF) e o aumento da dispersão do Pd em catalisadores de Pd/SiO<sub>2</sub>. Os autores mostraram que a adsorção do CO na forma bidentada na região de BF é favorecida em sítios de Pd de maior número de coordenação, ou sítios do tipo “terraços”, enquanto que a adsorção do CO na forma linear na região de AF ocorre nos sítios de Pd de menor número de coordenação, ou sítios do tipo “bordas ou cantos”. Ao final, a relação de bandas BF/AF fornece informações sobre a dispersão aparente do Pd sobre a superfície do suporte.

A partir destas informações, relacionou-se na Tabela 4.4 a razão entre a intensidade das bandas BF/AF para os catalisadores de Pd/(x)LaAl e os valores de dispersão aparente do Pd obtidos a partir da reação de desidrogenação do cicloexano.

TABELA 4.4: Relação entre a intensidade das bandas BF/AF dos catalisadores de Pd/(x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a dispersão do Pd.

Catalisadores	Razão (BF/AF)	Dispersão aparente do Pd (%) Desidrogenação do cicloexano
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,24	61
Pd/1LaAl	3,21	60
Pd/6LaAl	2,48	57
Pd/12LaAl	2,27	43
Pd/20LaAl	1,32	35

Os trabalhos da literatura [94,95] destacam que a adsorção do CO na forma bidentada em BF é favorecida em sítios de Pd<sup>0</sup> do tipo terraços, predominantes nos catalisadores de baixa dispersão metálica, enquanto a adsorção do CO na forma linear em AF é favorecida em sítios de Pd<sup>0</sup> do tipo bordas ou cantos, predominantes nos catalisadores de alta dispersão metálica. A partir destas informações e dos resultados encontrados neste trabalho, esperava-se um aumento na dispersão aparente dos catalisadores de Pd/(x)LaAl com o aumento do conteúdo de La<sup>3+</sup>, uma vez que se observou uma queda na intensidade das bandas de baixa

frequência em relação às bandas em alta frequência nos ensaios de adsorção de CO, como proposto por SHEU [95]. Entretanto, para estes catalisadores, observou-se um comportamento contrário, ou seja, observou-se uma diminuição da razão das intensidades das bandas BF/AF acompanhado da diminuição na dispersão aparente do Pd com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Neste contexto, pode-se sugerir que a queda na razão BF/AF com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de Pd/(x)LaAl se relaciona a um recobrimento parcial das partículas de Pd por espécies do reduzidas do óxido de lantânio do tipo  $\text{LaO}_x$ . Estas espécies do suporte recobrem, de maneira geral, todas as partículas de  $\text{Pd}^\circ$  e promove inicialmente a queda na intensidade de todas as bandas de adsorção do CO. Além disso, a presença de espécies reduzidas do tipo  $\text{LaO}_x$  na superfície do catalisador de  $\text{Pd}^\circ$  provoca uma queda bem mais acentuada na intensidade das bandas em BF e relação as bandas em AF, o que proporciona um aumento relativo na intensidade das bandas de adsorção do CO em AF em relação às bandas de adsorção do CO em BF.

Este aumento relativo na intensidade das bandas em AF em relação as bandas em BF sugere que há uma maior quantidade de partículas de maior densidade eletrônica com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e este fato fica evidenciado pela presença de bandas situadas em menor número de onda, entre 2027 e 2015  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras de Pd/12LaAl e Pd/20AaAl. Ao final, estes resultados mostram que a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  na superfície do catalisador promove não apenas o recobrimento parcial das partículas de  $\text{Pd}^\circ$  por espécies reduzidas do tipo  $\text{LaO}_x$ , mas também modificações nas propriedades eletrônicas em uma fração das partículas de  $\text{Pd}^\circ$ .

Para este tipo de experimento, é importante destacar que o aumento na concentração de CO até quase a saturação da superfície de Pd durante os ensaios de FTIR-CO pode favorecer a adsorção do monóxido de carbono na forma linear e suprimir a adsorção na forma bidentada devido à interação dipolo-dipolo entre as moléculas de CO. No efeito dipolo-dipolo, quanto maior a concentração de moléculas de CO adsorvidas, maior é a interação do tipo dipolo-dipolo entre estas moléculas e conseqüentemente, menor será a interação com o  $\text{Pd}^\circ$ . Sendo menor a interação  $\text{Pd}^\circ\text{-CO}$ , menor será a retrodoação de elétrons dos orbitais de d do  $\text{Pd}^\circ$  para os orbitais antiligantes do CO e neste caso, as bandas tendem a se deslocar para a direção maior comprimento de onda. Todavia, verificou-se um comportamento

contrário, observou-se que as bandas na região de AF se deslocaram para a direção de menor número de onda com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos ensaios de adsorção de FTIR-CO. Neste caso, pode-se afirmar que o aumento no número de sítios de maior densidade eletrônica na superfície do Pd exerce um efeito análogo ao efeito dipolo-dipolo, pois favorece a adsorção do CO na região de alta frequência, principalmente na região entre  $2027 - 2015 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Os espectros de XPS na região do Pd 3d e La 3d para os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl oxidados e após redução a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sob a mistura dos gases 5%  $\text{H}_2/\text{He}$  estão apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. Os valores de energia de ligação para os orbitais Al 2p, O 1s, Pd  $3d_{5/2}$ , La  $3d_{5/2}$  e C 1s e as razões atômicas Pd:Al e La:Al estão sumarizados na Tabela 4.5. Para estes ensaios de XPS é importante destacar que o erro na escala de medida é de 0,1 eV.

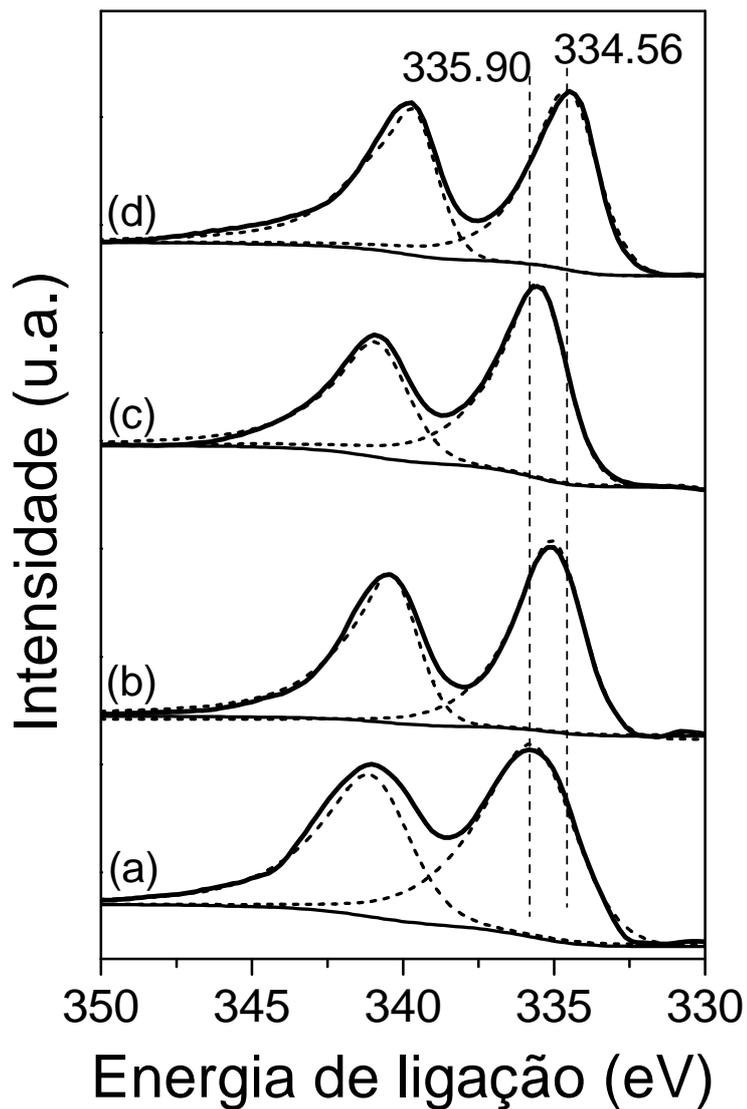


FIGURA 4.7: Espectros de XPS na região do Pd 3d para os catalisadores oxidados (oxi.) e reduzidos (red.). (a) Pd/Al\_oxi. (b) Pd/Al\_red. (c) Pd/12LaAl\_oxi. E (d) Pd/12LaAl\_red.

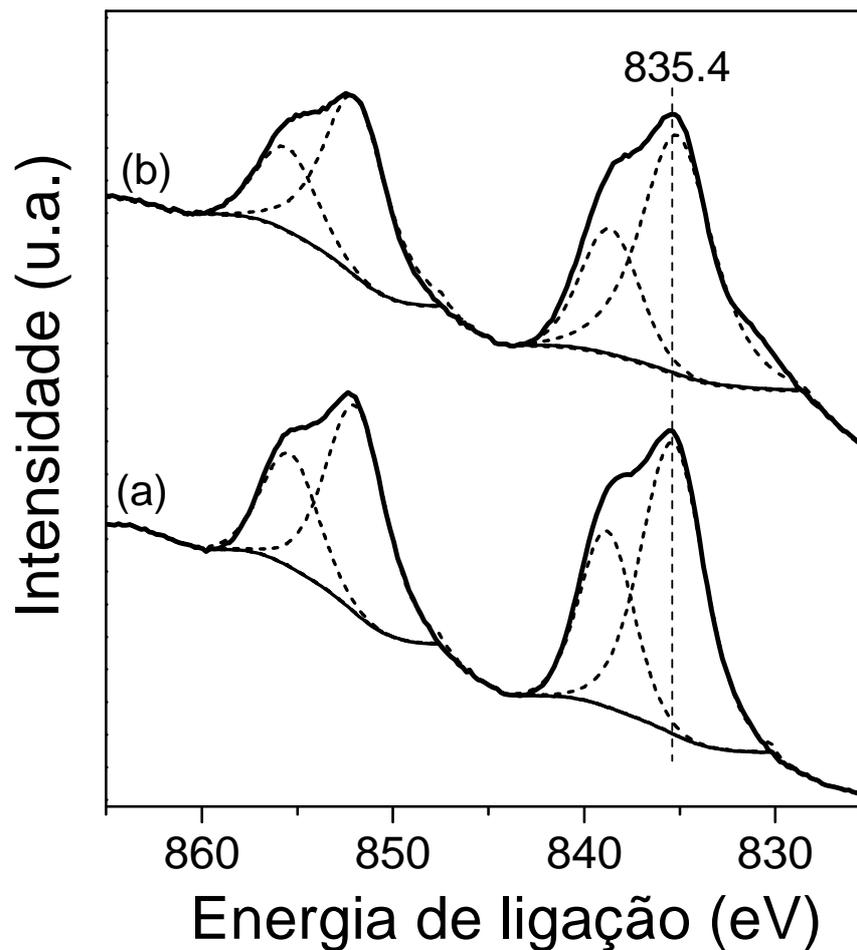


FIGURA 4.8: Espectros de XPS na região do La 3d para os catalisadores oxidados (oxi.) e reduzidos (red.). (a) Pd/12LaAl\_oxi. E (b) Pd/12LaAl\_red.

TABELA 4.5: Parâmetros de XPS dos catalisadores oxidados (oxi.) e reduzidos (red.)

Catalisadores	Energia de ligação				Razão atômica		
	Al 2p	O 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	La 3d <sub>5/2</sub>	C 1s	Pd:Al	La:Al
Pd/Al_oxi.	74,1	531,1	335,9	--	284,7	0,0047	--
Pd/Al_red.	74,1	531,1	335,1	--	284,6	0,0045	--
Pd/12LaAl_oxi	74,1	531,1	335,7	835,2	284,6	0,066	0,028
Pd/12LaAl_red	74,1	531,2	334,6	835,1	284,6	0,046	0,039

Na Figura 4.7, os espectros de XPS dos catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl oxidados apresentam picos na região do Pd  $3d_{5/2}$  em 335,9 e 335,7 eV, respectivamente. De acordo com os trabalhos da literatura [57,96-99], estes valores de energia de ligação estão relacionados às espécies oxidadas do Pd<sup>+</sup>. Por estas amostras terem sido calcinadas, esperava-se que a posição do Pd  $3d_{5/2}$  estivesse entre 336,0 – 336,8 eV, posição referente as espécies Pd<sup>2+</sup>. No entanto, pelo fato das espécies de Pd<sup>2+</sup> serem facilmente reduzidas, como verificado nos ensaios de TPR, as espécies Pd<sup>+</sup> podem ter sido formadas por meio da incidência do feixe de raios X no início da realização das medidas.

Após a redução a 500 °C, a energia de ligação do Pd 3d para a amostra de Pd/Al foi deslocada para a posição de 335,1 eV. A posição deste pico em 335,1 eV é característica de espécies de Pd<sup>0</sup> suportado sobre a alumina [57,100] e está muito próxima do valor encontrado para o padrão de uma folha de Pd<sup>0</sup>, em 335,0 eV [57,101]. Já para a amostra de Pd/12LaAl, o tratamento em H<sub>2</sub> promoveu um deslocamento na posição do Pd 3d para 334,6 eV. A posição deste pico está 0,5 eV abaixo do valor encontrado para a amostra de Pd/Al e 0,4 eV abaixo do padrão de Pd<sup>0</sup>. Neste caso, pode-se afirmar que o Pd encontra-se no estado reduzido e com uma carga parcial negativa.

Apesar da redução em H<sub>2</sub> promover um deslocamento na posição do pico do Pd<sup>0</sup>, este deslocamento é muito pequeno e está próximo do erro na escala de medida na posição do pico do La  $3d_{5/2}$  no espectro de XPS. O pequeno deslocamento, em torno de 0,2 eV, já era esperado, pois, como se observou nos ensaios de TPR, a percentagem de La<sup>3+</sup> que se reduz é muito pequena e possivelmente a redução do cátion lantânio ocorre a partir do estado de oxidação 3 para um estado de oxidação intermediário, entre 3 e 2, com a formação de um óxido de lantânio não estequiométrico, do tipo LaO<sub>x</sub> [67,68]. Mesmo sendo pequeno, este deslocamento na posição do lantânio pode ser suficiente para promover mudanças na superfície do catalisador. Estas mudanças na superfície do catalisador ficam mais evidentes quando se analisa as razões atômicas. Na Tabela 4.5, observa-se que a queda na razão Pd:Al para a amostra de Pd/Al é muito pequena. Por outro lado, verifica-se que a queda na razão atômica Pd:Al é mais acentuada para a amostra de Pd/12LaAl e além disso, observa-se também um aumento na razão La:Al, de mesma magnitude do aumento da razão Pd:Al, para esta amostra após tratamento térmico em H<sub>2</sub> a 500 °C.

FLEISH e colaboradores [99] obtiveram resultados semelhantes a estes para os catalisadores de Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com diferentes conteúdos de Pd e variando-se a temperatura de redução entre 300 e 500 °C. Para o catalisador de 0,7%Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os autores verificaram que as posições do Pd 3d<sub>5/2</sub> e La 3d<sub>5/2</sub> estavam centradas em 336,2 e 834,6 eV, respectivamente, quando o catalisador estava calcinado. Após redução a 400 °C em H<sub>2</sub>, os autores observaram um deslocamento na posição de ambos os elementos para 334,7 e 833,5 eV. Além disso, os autores observaram também que o aumento da temperatura de redução e da quantidade de Pd sobre o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove um deslocamento ainda mais acentuado nas posições do Pd e La para menor energia de ligação. Diante destes fatos, os autores sugeriram uma interação entre as espécies reduzidas do suporte com a fase metálica através de um recobrimento parcial do Pd por espécies reduzidas do suporte do tipo LaO<sub>x</sub>. Esta interação irá promover mudanças na estrutura eletrônica na superfície do Pd pela presença do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Figura 4.9 mostra o esquema do recobrimento proposto por FLEISH [99].

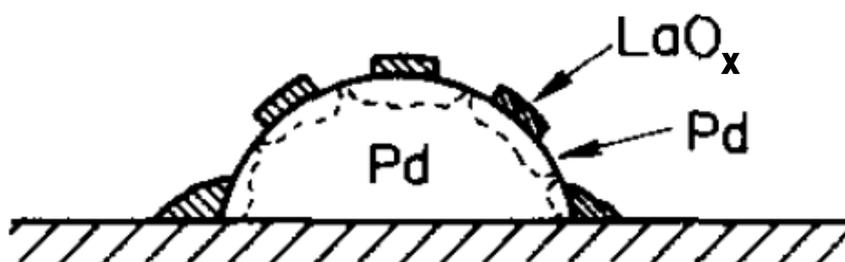


FIGURA 4.9: Ilustração da interação Pd-LaO<sub>x</sub> proposto por Fleisch.

## 4.2 – Testes catalíticos

### 4.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>

Os parâmetros cinéticos de Arrhenius, valores de energia de ativação aparente ( $E_{a,ap}$ ), frequência de reação aparente ( $TOF_{ap}$ ) e velocidade específica de consumo do CH<sub>4</sub> para a reação de reforma a vapor do metano a 510 °C sobre os catalisadores de Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 4.10 e na Tabela 4.6, respectivamente.

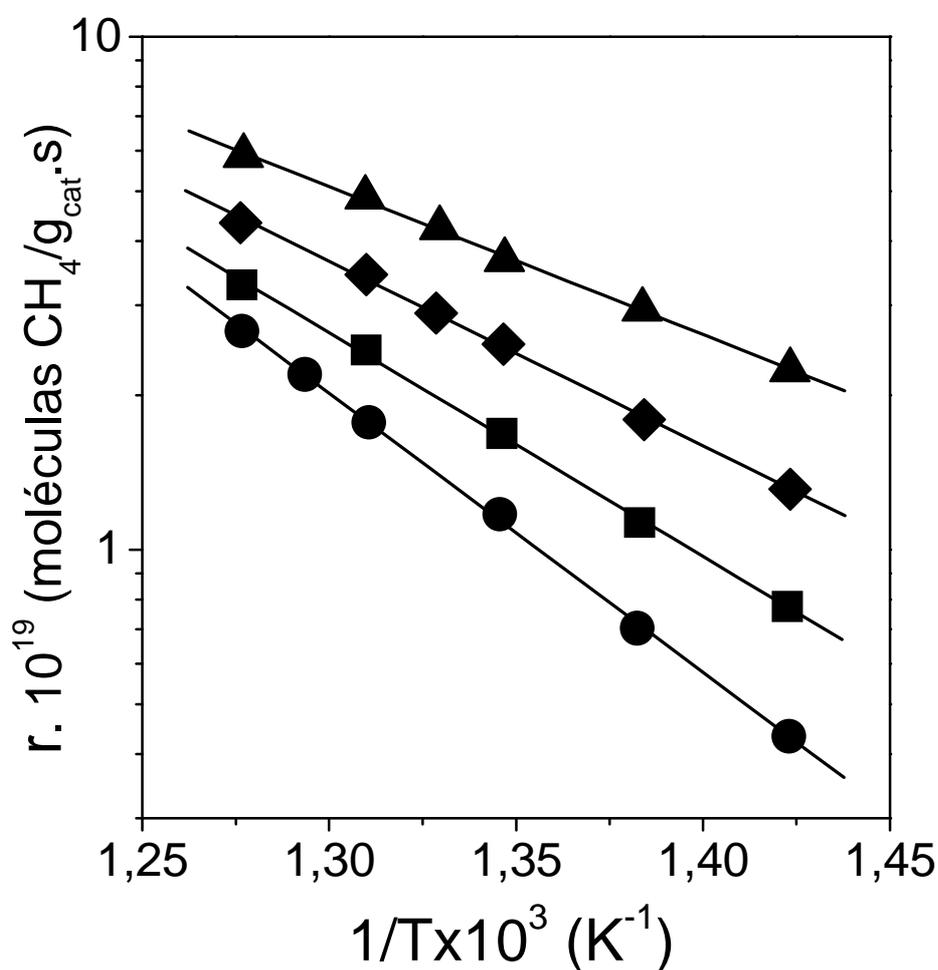


FIGURA 4.10: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>: (●) Pd/Al; (■) Pd/1LaAl; (◆) Pd/6LaAl e (▲) Pd/12LaAl.

TABELA 4.6: Energia de ativação aparente ( $E_{a_{ap}}$ ), frequência de reação aparente ( $TOF_{ap}$ ) e velocidade de consumo ( $r_{CH_4}$ ) do  $CH_4$  na reação de reforma a vapor do  $CH_4$  a 510 °C.

Catalisadores	$E_{a_{ap}}$ (kJ/mol)	$TOF_{ap}$ ( $s^{-1}$ )	$r_{CH_4} \cdot 10^{19}$ (moléculas/g.mol)
Pd/Al	94,1	0,96	2,2
Pd/1LaAl	90,7	1,3	3,2
Pd/6LaAl	84,9	1,8	4,3
Pd/12LaAl	74,8	2,6	5,5
Pd/20LaAl	--	--	--

Os resultados da Figura 4.10 e da Tabela 4.6 mostram uma diminuição nos valores de energia de ativação aparente ( $E_{a_{ap}}$ ) e um aumento dos valores de  $TOF_{ap}$  e velocidade específica de consumo do  $CH_4$  com o aumento do conteúdo de  $La_2O_3$  para os catalisadores de Pd/(x)LaAl. A queda nos valores de  $E_{a_{ap}}$  de aproximadamente 20 kJ/mol e o aumento nos valores de  $TOF_{ap}$  de 0,96 para 2,6  $s^{-1}$  na temperatura de 510 °C pode ser considerada significativa para a reação de reforma a vapor do  $CH_4$  e sugere uma mudança nas propriedades dos sítios ativos do Pd com o aumento do conteúdo de  $La_2O_3$ .

Embora haja um decréscimo da dispersão aparente do Pd com o aumento do conteúdo de  $La^{3+}$ , o aumento de atividade é suficiente para superar o decréscimo do número de sítios ativos de Pd expostos e resultar em um aumento da velocidade específica de consumo do  $CH_4$  de  $2,2 \cdot 10^{19}$  moléc. $_{CH_4}$ /g.cat.s do catalisador de Pd/Al para  $5,5 \cdot 10^{19}$  moléc. $_{CH_4}$ /g.cat.s para o catalisador de Pd/12LaAl. Estes valores de  $E_{a_{ap}}$ ,  $TOF_{ap}$  e  $r_{CH_4}$  encontrados para os catalisadores de Pd/(x)LaAl estão consistentes com os valores encontrados nos nosso grupo de pesquisa para as amostras de Pd/(x)CeAl, Pt/(x)CeAl e Pt/(x)LaAl [1,7,102]. Resultados similares de  $E_{a_{ap}}$  e  $TOF_{ap}$  também foram encontrados na literatura para os catalisadores de Ni [36], Rh [37], Pt [38] e Pd [32].

Como discutido anteriormente no capítulo 2, os estudos de ativação do  $CH_4$  utilizando os modelos de superfície sugerem que a ativação da ligação C-H é sensível ao tipo de estrutura superficial do metal, onde os sítios do tipo “cantos ou bordas” se mostram mais ativos que os do tipo “terraços” [30]. WEI e IGLESIA [36-

39] demonstraram que a etapa limitante das reações de reforma do metano com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  é a ativação do metano através da quebra da ligação C-H, que ocorre exclusivamente na superfície do metal, não sendo afetada pela presença dos co-reagentes ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Os autores também mostraram que o aumento nos valores de TOF estavam relacionados apenas com o aumento da dispersão do metal ativo sobre os catalisadores, sendo independente da natureza do suporte.

Ao contrário dos resultados observados por WEI e IGLESIA, verificou-se que as variações nos valores de  $E_{a,ap}$ ,  $\text{TOF}_{ap}$  e velocidade específica de consumo do  $\text{CH}_4$  (Tabela 4.5) estão relacionadas com as modificações na estrutura superficial do Pd geradas pela variação da quantidade  $\text{La}_2\text{O}_3$  no suporte. No entanto, os resultados de FTIR-CO mostraram uma supressão na quantidade de CO adsorvido com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sugerindo um decréscimo no número de sítios de Pd expostos. Estes resultados estão consistentes com o decréscimo da dispersão aparente do Pd obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano.

Apesar da presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  promover uma diminuição na quantidade de sítios de Pd expostos, os resultados de FTIR-CO mostraram um aumento relativo na razão de intensidade das bandas de adsorção do CO em alta frequência em relação às bandas de baixa frequência com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Este fato, de acordo com SHEU e colaboradores [99], pode estar relacionado a um aumento na fração de sítios de baixa coordenação em relação aos sítios de alta coordenação. Além disso, os resultados de TPD-CO mostraram que os catalisadores com conteúdo igual ou superior a 12% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentam uma fração de sítios de Pd $^\circ$  de maior densidade eletrônica, através da presença das bandas de adsorção de CO em torno de  $2017\text{ cm}^{-1}$ . A presença destes sítios de maior densidade eletrônica foi confirmada pelos resultados de XPS, através do deslocamento da posição do Pd  $3d_{5/2}$  para um valor abaixo do padrão de Pd $^\circ$  (334,6 eV).

É um consenso nos trabalhos da literatura [29,30,36-39] que o aumento da densidade eletrônica dos metais promove um aumento na velocidade de conversão do  $\text{CH}_4$ . Além disso, JONES e colaboradores [40] mostraram que a reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  pode apresentar mais que uma etapa determinante. Os autores evidenciam que a etapa de ativação do carbono quimissorvido ( $\text{C}^*$ ) é termodinamicamente desfavorável e pode ser a etapa limitante da reação na temperatura próxima a  $510\text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, há de se considerar as

demais reações que fazem parte da reação de reforma, a partir do mecanismo proposto na literatura [36-40].

Os trabalhos da literatura [25,27,36,103] propõem que além da reação de reforma, reações de decomposição do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  para a formação de carbono e outros produtos, conforme as equações 2.8 e 2.9, também ocorrem durante a reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ . O carbono elementar ( $\text{C}^*$ ) formado pela “decomposição” completa do  $\text{CH}_4$  pode reagir com o oxigênio elementar ( $\text{O}^*$ ) na superfície do metal para formar  $\text{CO}$  ou condensar para formar estruturas de carbono mais estáveis, a qual desativa o catalisador. Por outro lado, WEI e IGLESIA [36-39] propõem que a formação de carbono durante a reforma a vapor do metano pode ocorrer por duas diferentes formas: i) pela decomposição do  $\text{CH}_4$  através das etapas elementares de ativação da molécula, que envolvem a quebra da ligação C-H com a abstração de H e a formação de  $\text{C}^*$  e ii) pela reação de desproporcionamento do  $\text{CO}$  com a formação de  $\text{C}^*$  e  $\text{CO}_2$ . Estas espécies de carbono quimissorvidas são removidas da superfície do metal por meio da reação com  $\text{O}^*$  levando a formação de  $\text{CO}$ . Neste caso, a concentração de  $\text{C}^*$  na superfície dependerá das condições experimentais de temperatura e concentração de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , que são os reagentes precursores das espécies  $\text{C}^*$  e  $\text{O}^*$  e também da velocidade de ativação do metano em relação à velocidade da reação do  $\text{C}^*$  com  $\text{O}^*$ . Por outro lado, a reatividade destas espécies também dependerá da estabilidade do  $\text{C}^*$  quando estiver adsorvido no sítio metálico e do número de coordenação destes sítios.

BENGAARD e colaboradores [104] mostraram, a partir de cálculos de Teoria de Densidade Funcional (DFT) para catalisadores de Ni, que o carbono quimissorvido ( $\text{C}^*$ ) apresenta menor energia, e, portanto, maior estabilidade térmica nos sítios de Ni (211), do tipo “cantos ou bordas”, em relação aos sítios de Ni (111), do tipo “terraços”. Os autores sugerem também que a energia de ativação do  $\text{CH}_4$  apresenta valores mais baixos nos sítios de Ni (211), onde ocorre preferencialmente a ativação do metano e formação de  $\text{C}^*$ . Os dados de BENGAARD e colaboradores [104] mostraram que embora a ativação da  $\text{H}_2\text{O}$  não seja a etapa limitante da reação, esta também é favorecida nos sítios de Ni (211) em relação aos de Ni (111).

Considerando todos estes fatores, é razoável supor que um bloqueio parcial da superfície do Pd por lantânio pode resultar em um aumento dos valores de  $\text{TOF}_{\text{ap}}$  e de velocidade de consumo de  $\text{CH}_4$  se não ocorrer acúmulo de espécies de  $\text{C}^*$  nos sítios metálicos. Caso contrário, o aumento de atividade pode estar

relacionado à formação de sítios interfaciais do tipo  $\text{Pd}^{0*}\text{Pd}^{\delta+}\text{O-La}$  específicos para a ativação do  $\text{CH}_4$ . A formação destas espécies interfaciais pode ser sugerida por meio da redução parcial do  $\text{La}_2\text{O}_3$  e a migração de espécies do tipo  $\text{LaO}_x$  para a superfície do Pd após tratamento térmico dos catalisadores contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  a 500 °C em  $\text{H}_2$ , como foi observado nos resultados de FTIR-CO e XPS, e/ou na presença destas amostras em atmosfera redutora de reação. Neste caso, a formação de espécies interfaciais ou adutos superficiais podem justificar o aumento de atividade para as amostras contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  através do aumento da velocidade de ativação do  $\text{CH}_4$  por meio da polarização da ligação C–H nos sítios Pd<sup>0</sup>-PdO e formar espécies  $\text{CH}_3\text{-Pd}^0$  e  $\text{PdO-H}$  [3]. Assim, estas espécies  $\text{CH}_3\text{-Pd}^0$  podem se decompor em  $\text{H}_2$  e  $\text{C}^*$  e aumentar a seletividade para a formação de  $\text{H}_2$  e CO proporcionalmente a conversão de  $\text{CH}_4$ . Por outro lado, as espécies  $\text{Pd}^{0*}\text{Pd}^{\delta+}\text{O-La}$  também são susceptíveis de serem oxidadas pelos co-reagentes  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$ , promovendo assim uma transferência de  $\text{O}^*$  para superfície do Pd, a qual pode atuar na ativação e remoção do  $\text{C}^*$  adsorvido. Este fato faz com que as etapas determinantes do processo sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do  $\text{CH}_4$  à superfície metálica e fazendo com que os sítios de Pd estejam sempre disponíveis para uma nova ativação do  $\text{CH}_4$ . A Figura 4.11 mostra o esquema da formação da espécie interfacial.

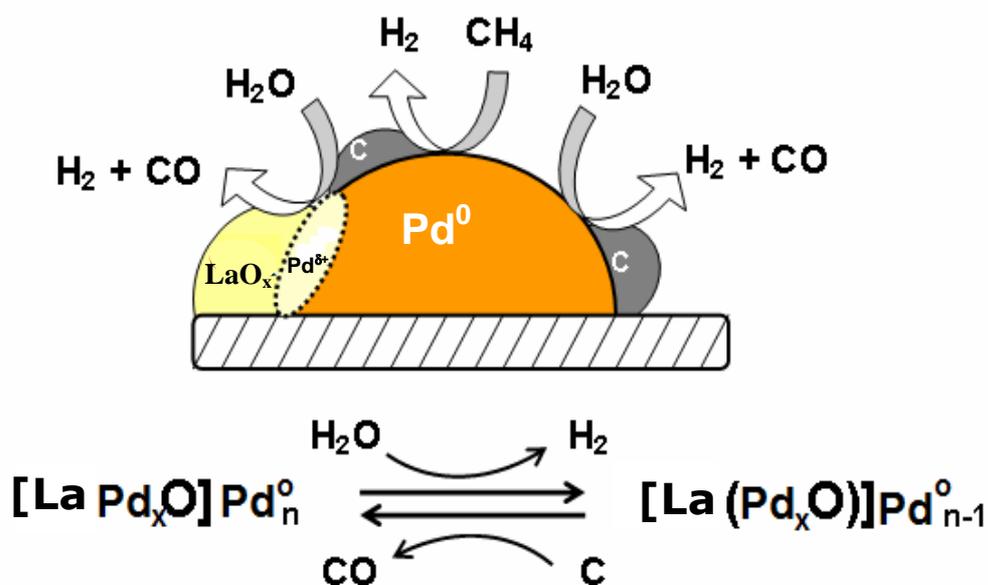


FIGURA 4.11: Ilustração da formação da espécie interfacial  $\text{Pd}^{0*}\text{Pd}^{\delta+}\text{O-La}$  e o mecanismo de remoção de carbono.

#### 4.2.2 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR) na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>

Com a finalidade de investigar o comportamento químico das espécies de Pd e o mecanismo de reação, realizaram-se ensaios de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> e os efluentes gasosos foram analisados utilizando um espectrômetro de massa.

Como destacado no capítulo 2, o mecanismo das reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> não está totalmente estabelecido nos trabalhos da literatura. Alguns autores [105,106] propõem que estas reações ocorrem através de um mecanismo direto, pirólise-oxidação, na qual CO e H<sub>2</sub> são formados como produtos primários na entrada do leito catalítico. Neste mecanismo, inicialmente há a ativação do metano ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^* + 2\text{H}_2$ ) e formação de C\* e H<sub>2</sub>. Em seguida, CO é formado na entrada do leito catalítico através da reação das espécies de carbono quimissorvido (C\*) com o oxigênio da alimentação. Por outro lado, outros autores [45,46] sugerem que a reação se processa por um mecanismo indireto, combustão-reforma, onde inicialmente ocorre a reação de combustão total do CH<sub>4</sub> produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e em seguida, estes produtos reagem com o restante do CH<sub>4</sub> para produzir CO e H<sub>2</sub>.

Considerando-se que o catalisador deve apresentar diferentes estados de oxidação nas várias partes do leito catalítico em razão da alta concentração de O<sub>2</sub> na composição de alimentação e declinar drasticamente numa faixa muito estreita do leito e também pelo fato de ambas as reações, pirólise-oxidação e combustão-reforma necessitarem da participação de O<sub>2</sub>, os resultados obtidos em tempo “real” podem contribuir para um melhor entendimento do mecanismo de reação na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>.

Os perfis de reação superficial a temperatura programada (TPSR) dos efluentes gasosos na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> obtidos a partir de um espectrômetro de massa para os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl estão apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente. Em ambas as figuras, variou-se a escala referente ao sinal dos reagentes e produtos (linear e logarítmica) com o objetivo de se visualizar com mais facilidade a variação de concentração destes compostos em função do aumento e/ou diminuição de temperatura.

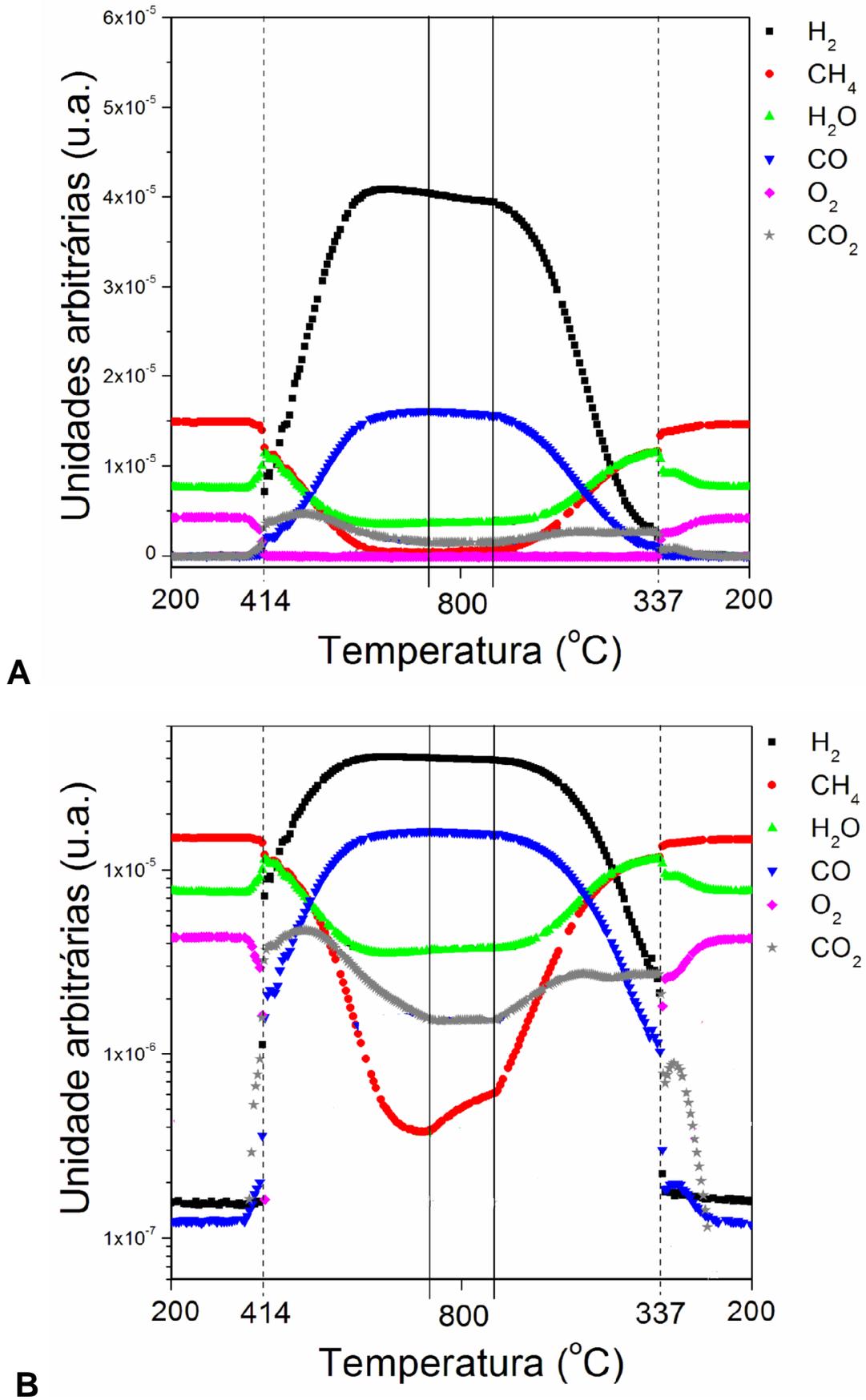


FIGURA 4.12: TPSR na reação de reforma autotérmica  $CH_4$  para o catalisador de Pd/Al utilizando diferentes escalas. (A) escala linear e (B) escala logarítmica.

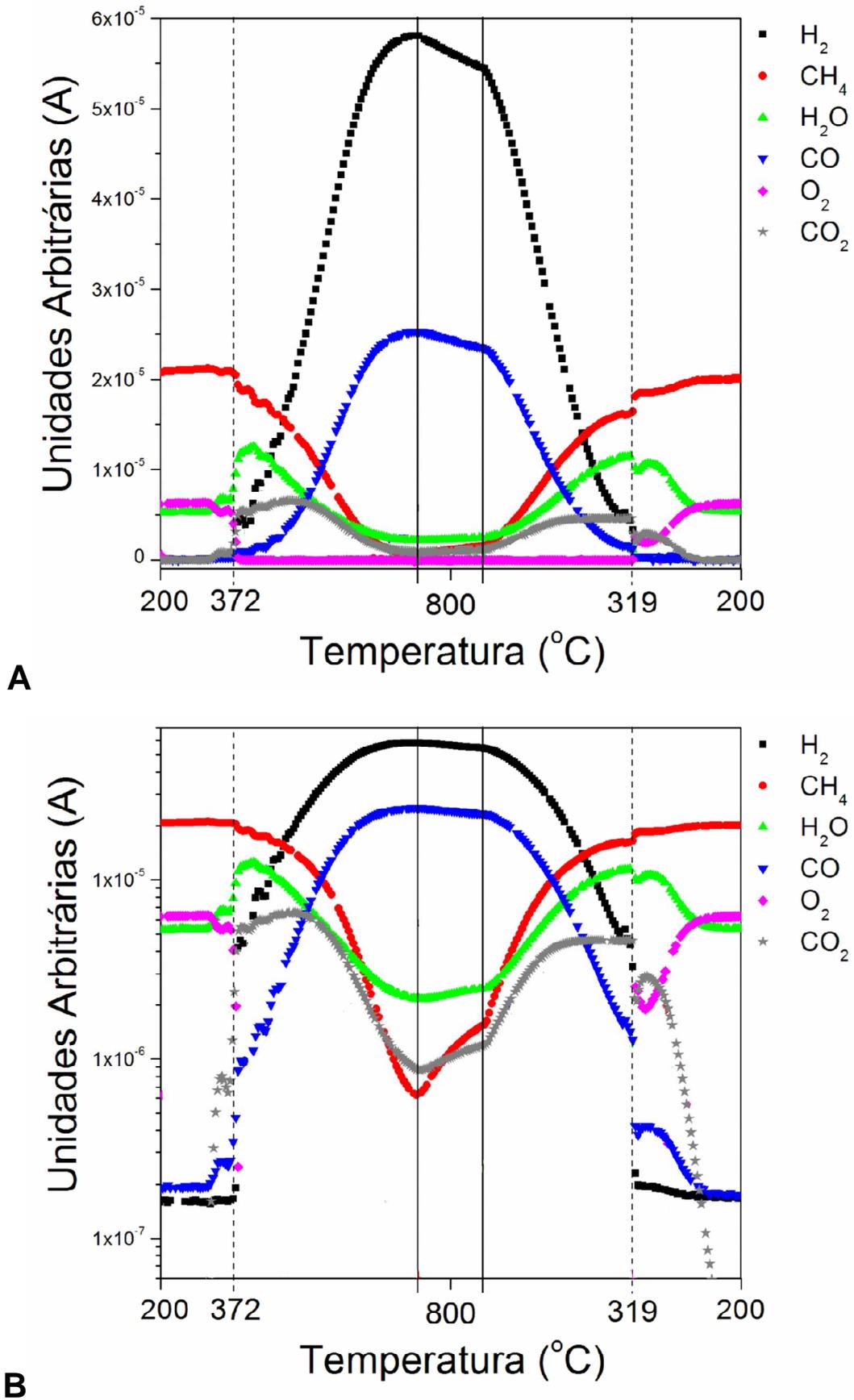


FIGURA 4.13: TPSR na reação de reforma autotérmica  $\text{CH}_4$  para o catalisador de Pd/12LaAl utilizando diferentes escalas. (A) escala linear e (B) escala logarítmica.

Os perfis dos reagentes e produtos da reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  em função do aumento de temperatura para a amostra de Pd/Al mostram inicialmente somente a presença dos reagentes  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  para baixas temperaturas de reação. Com o aumento de temperatura, observa-se um consumo muito pequeno de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  e a formação de uma pequena quantidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  no período anterior a ativação do catalisador, próximo a temperatura de  $395\text{ }^\circ\text{C}$ . Na temperatura de  $414\text{ }^\circ\text{C}$ , a reação apresenta um ponto de ignição, verificado por meio de um consumo abrupto de  $\text{CH}_4$  e o consumo total de  $\text{O}_2$ , acompanhados de um acentuado aumento na formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  começam a aumentar as suas concentrações a temperatura acima do ponto de ignição do catalisador. Para o catalisador de Pd/12LaAl, o ponto de ignição ocorre a uma temperatura mais baixa ( $372\text{ }^\circ\text{C}$ ) em relação a amostra de Pd/Al.

Com o aumento de temperatura, há um crescimento no consumo de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , acompanhados do aumento na formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . A conversão de  $\text{CH}_4$  e a obtenção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  atingem os valores máximos na faixa de temperatura entre  $750$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . No intervalo de tempo em que o catalisador manteve-se a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , nota-se que ambos os catalisadores apresentaram uma pequena desativação, especialmente a amostra contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Na etapa de resfriamento, a concentração dos produtos  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  diminuem e as concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  voltaram a aumentar até o ponto de extinção da reação, que ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura de ignição. Até o momento da extinção da reação, observa-se a presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  como produtos de reação, no entanto, a partir deste ponto a concentração destes produtos diminui e se estabiliza. Apesar da concentração de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  serem bastante baixa, a reação não se cessou completamente, pois ainda verifica-se uma pequena conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  e a formação de uma pequena quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . A reação deixa de ocorrer a temperatura próxima a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , quando a concentração de todos os reagentes e produtos se estabiliza.

Assim como neste trabalho, FERREIRA [107] acompanhou a variação dos estados de oxidação do metal ativo, Pt, e do promotor do suporte,  $\text{CeO}_2$ , por meio da técnica de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) durante os ensaios de TPSR na reação de oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ . No início da reação, a linha branca dos espectros de XANES nas bordas  $L_{III}$  da Pt e do Ce mostrou que tanto a Pt quanto o Ce encontravam-se no estado oxidado ( $\text{Pt}^{2+}$  e

Ce<sup>4+</sup>). Com o decorrer do aumento de temperatura, ambos os óxidos começavam a se reduzir lentamente até o ponto de ativação do catalisador. No momento da ativação do catalisador, foi observada uma mudança nas concentrações dos reagentes e produtos e um rápido processo de redução de ambos os óxidos de Pt e Ce (Pt<sup>o</sup> e Ce<sup>3+</sup>), onde estes elementos atingiram o estado de redução máximo próximo da temperatura de 800 °C. Durante o resfriamento, foi observado o comportamento contrário, ou seja, Pt e Ce estavam presentes no estado reduzido (Pt<sup>o</sup> e Ce<sup>3+</sup>) até o ponto de extinção da reação, após este momento, ambos os elementos retornavam a se oxidar até Pt<sup>2+</sup> e Ce<sup>4+</sup>, como no início da reação.

A partir dos resultados apresentados e do trabalho de FERREIRA [107] pode-se sugerir que no início da ATR o metal encontra-se no estado oxidado (PdO), pois, a atmosfera de reação neste momento era oxidante e não havia conversão de CH<sub>4</sub>. Com o aumento de temperatura até o momento da ativação dos catalisadores, 414 e 372 °C para as amostras de Pd/Al e Pd/12LaAl, respectivamente, o Pd deve permanecer em um estado parcialmente oxidado (PdO<sub>x</sub>) ou apenas as “maiores” partículas de Pd devem estar reduzidas, como verificado nos ensaios de TPR. Neste instante, apesar da temperatura de reação ser baixa para que ocorra conversão de CH<sub>4</sub>, estes catalisadores apresentam uma pequena atividade, pelo fato de se observar a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. No momento da ativação do catalisador, há uma redução completa do catalisador e no instante seguinte, inicia-se a produção de H<sub>2</sub> e CO até estes atingirem as concentrações máximas próximo a temperatura de 800 °C.

Diante destes resultados, não se pode afirmar com clareza se a reação de reforma autotérmica se processa a partir do mecanismo indireto, via 2 passos, ou pelo mecanismo direto, com apenas 1 etapa, separadamente. Possivelmente a conversão dos reagentes e a formação dos produtos ocorrem a partir da combinação destes 2 mecanismos, dependendo fundamentalmente do estado de oxidação do paládio.

No estágio inicial, o metal deve se encontrar majoritariamente no estado oxidado (PdO<sub>x</sub>) e a pequena formação de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> deve ocorrer por meio da reação de combustão do total do CH<sub>4</sub> com as partículas de PdO<sub>x</sub>. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos da literatura que destacam a reação do CH<sub>4</sub> em óxidos metálicos ou superfícies metálicas com altas concentrações de oxigênio [56,58]. Quando a ativação do catalisador se processa, a conversão de CH<sub>4</sub>

aumenta e a concentração de O<sub>2</sub> diminui drasticamente, enquanto as concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O continuam a aumentar. Neste momento, ocorre a redução do PdO<sub>x</sub> para Pd<sup>0</sup> e a partir deste instante, a ATR possivelmente deve se processar tanto pelo mecanismo indireto, via 2 passos, como pelo mecanismo direto, pois começa a se observar a formação de H<sub>2</sub> e CO.

Durante a etapa de resfriamento o mesmo procedimento se aplica. No momento anterior ao ponto de desativação o paládio encontra-se no estado reduzido e a reação deve se processar via os 2 mecanismos, pelo fato de se observar a formação de todos os produtos de reação (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>). No entanto, após o ponto de extinção da reação, não há mais a formação de H<sub>2</sub> e CO, porém, há ainda uma pequena conversão de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Neste momento, o paládio deve se reoxidar de Pd<sup>0</sup> para PdO e a partir deste instante a conversão do CH<sub>4</sub> deve ocorrer apenas através da reação de combustão total. A Figura 4.14 representa um esquema do processo de ignição e extinção da reação durante os ensaios de TPSR.

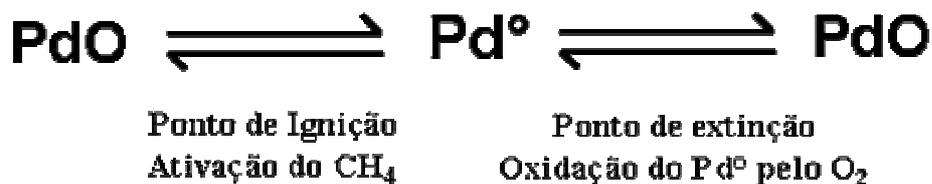


FIGURA 4.14: Esquema do mecanismo de ignição e extinção da reação de ATR nos ensaios de TPSR sobre os catalisadores de Pd.

Durante o tempo que a reação manteve-se a 800 °C, observou-se uma ligeira queda na atividade da ATR para ambos os catalisadores. Além disso, esta queda foi mais acentuada para amostra de Pd/12LaAl. Este fato não era esperado, pois se esperava que este catalisador apresentasse uma maior estabilidade que a amostra de Pd/Al. No entanto, o tempo que o catalisador permaneceu a 800 °C foi muito pequeno para se obter alguma informação a respeito da estabilidade de ambos os catalisadores. Para investigar melhor as propriedades e, fundamentalmente, a estabilidade de ambos os catalisadores, realizaram-se ensaios de atividade e estabilidade para as amostras de Pd/(x)LaAl durante o tempo de 24 horas.

### 4.2.3 – Ensaio de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>

Os ensaios de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do metano, utilizando-se a composição de alimentação CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O = 1: 0,5: 0,66 para os catalisadores de Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 4.15.

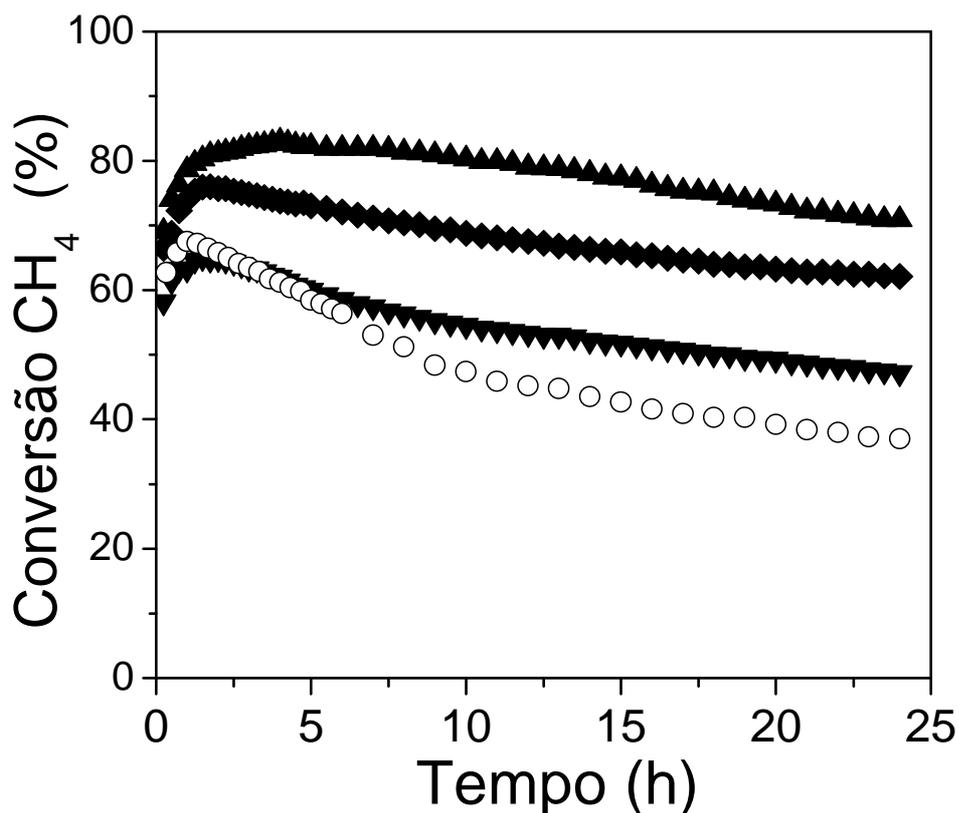


FIGURA 4.15: Conversão de CH<sub>4</sub> a 800 °C na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores: Pd/Al (○), Pd/6LaAl (◆), Pd/12LaAl (▲) e Pd/20LaAl (▼).

Os resultados de seletividade para os gases H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores de Pd/(x)LaAl estão apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente.

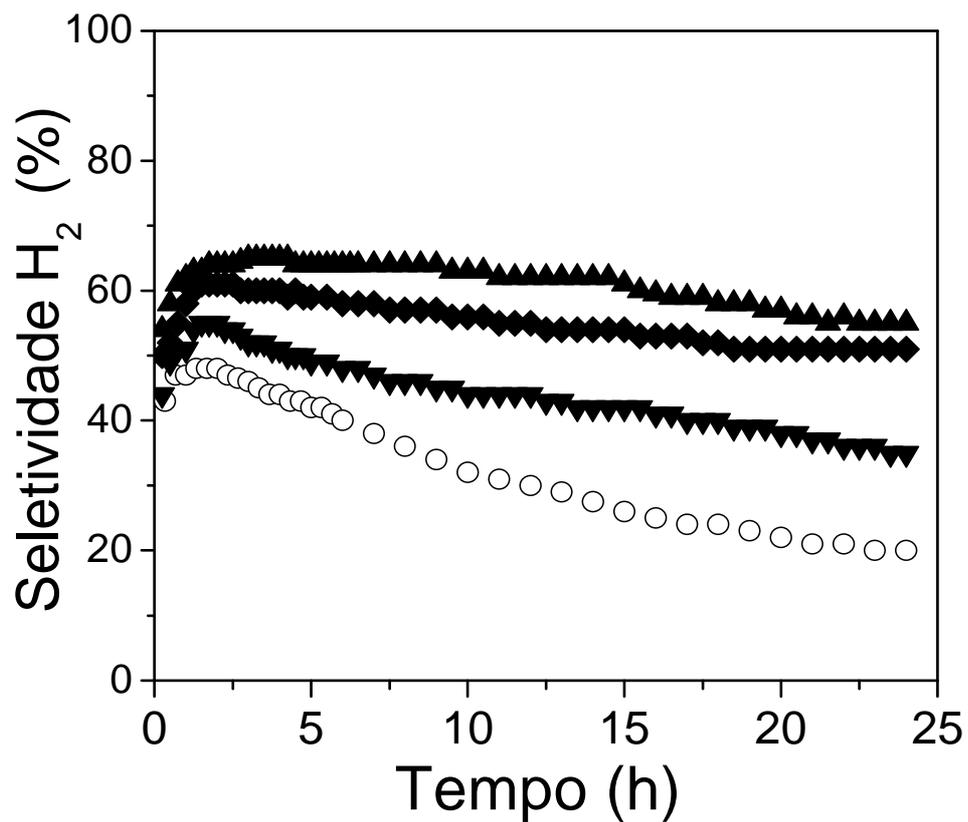


FIGURA 4.16: Seletividade para H<sub>2</sub> a 800 °C na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores: Pd/Al (○), Pd/6LaAl (◆), Pd/12LaAl (▲) e Pd/20LaAl (▼).

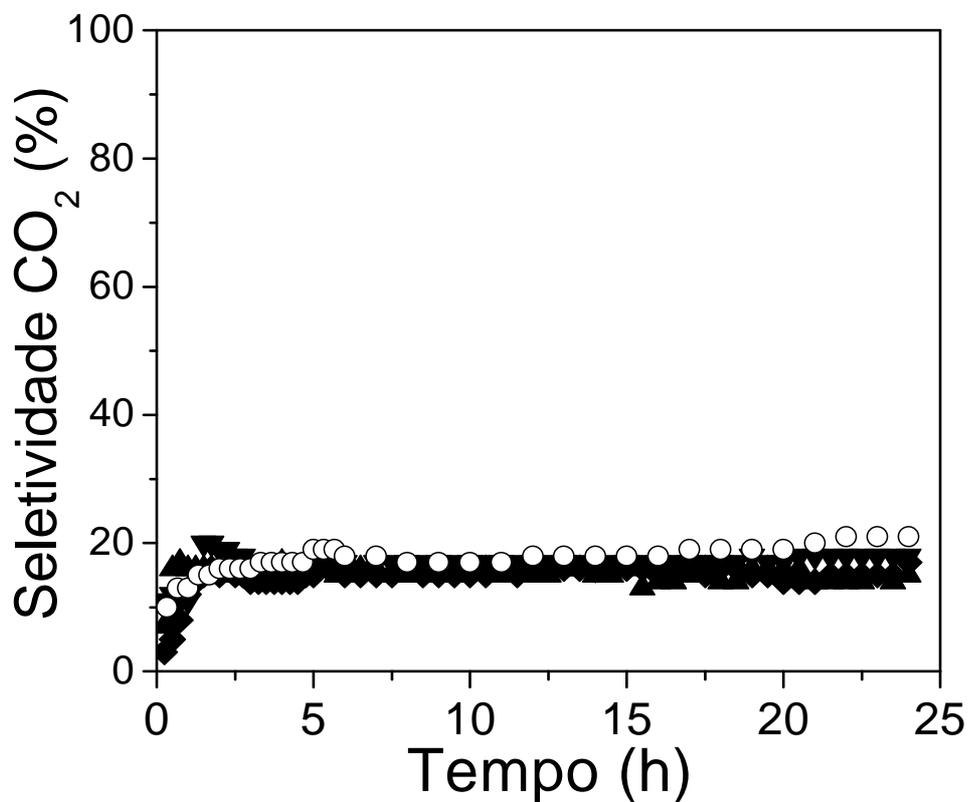
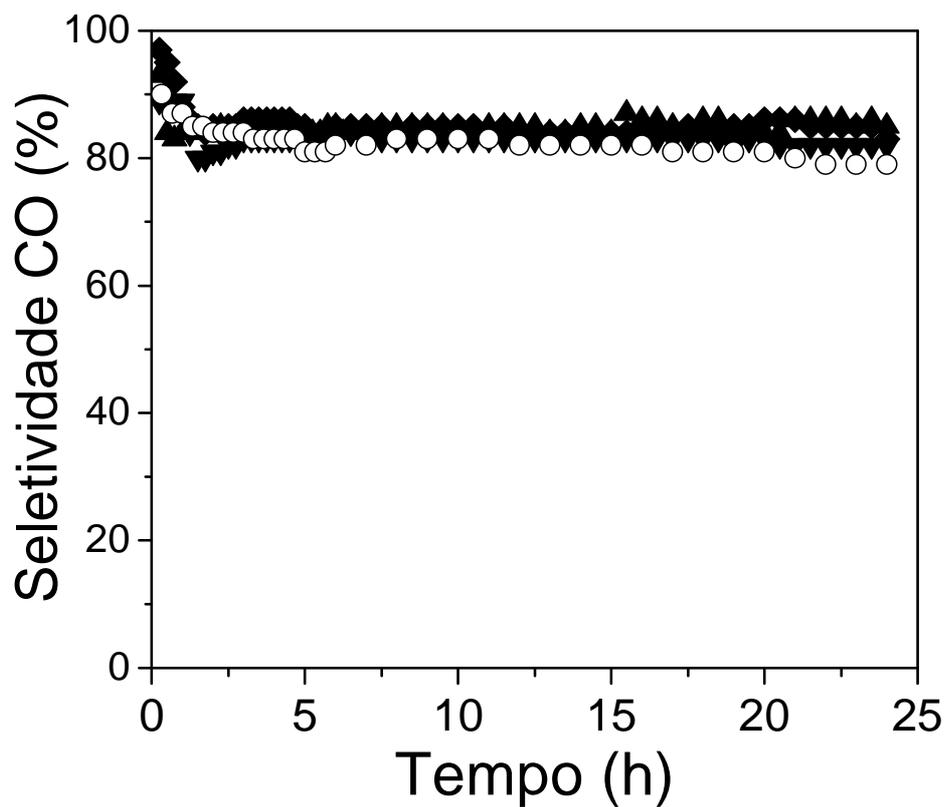


FIGURA 4.17: Seletividade para CO (A) e CO<sub>2</sub> (B) a 800 °C na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores: Pd/Al (○), Pd/6LaAl (◆), Pd/12LaAl (▲) e Pd/20LaAl (▼).

No início da reação, todos os catalisadores apresentaram um período de indução onde a conversão de  $\text{CH}_4$  aumentou com o tempo e atingiu o mais alto valor em aproximadamente 2 h de exposição aos reagentes. Após este período, os catalisadores de Pd/Al e Pd/20LaAl foram os que apresentaram uma menor atividade e estabilidade catalítica, enquanto que os catalisadores de Pd/6LaAl e Pd/12LaAl apresentaram-se mais ativos e mais estáveis. A seletividade para  $\text{H}_2$  apresentou um comportamento muito parecido em relação a conversão de  $\text{CH}_4$  para todos os catalisadores e assim como na conversão de  $\text{CH}_4$ , a quantidade obtida está estritamente relacionada a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  no suporte. A seletividade para CO e  $\text{CO}_2$  diminuiu e aumentou, respectivamente, nas primeiras 2 h de reação durante o período de indução. Após este período, a seletividade para ambos os gases manteve-se praticamente inalterada.

Com a finalidade de compreender os perfis de atividade e estabilidade na ATR, realizou-se a caracterização dos catalisadores após a reação utilizando as técnicas de termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os perfis de perda de massa e análise térmica diferencial em função da temperatura para as amostras de Pd/Al e Pd/12LaAl estão apresentados na Figura 4.18.

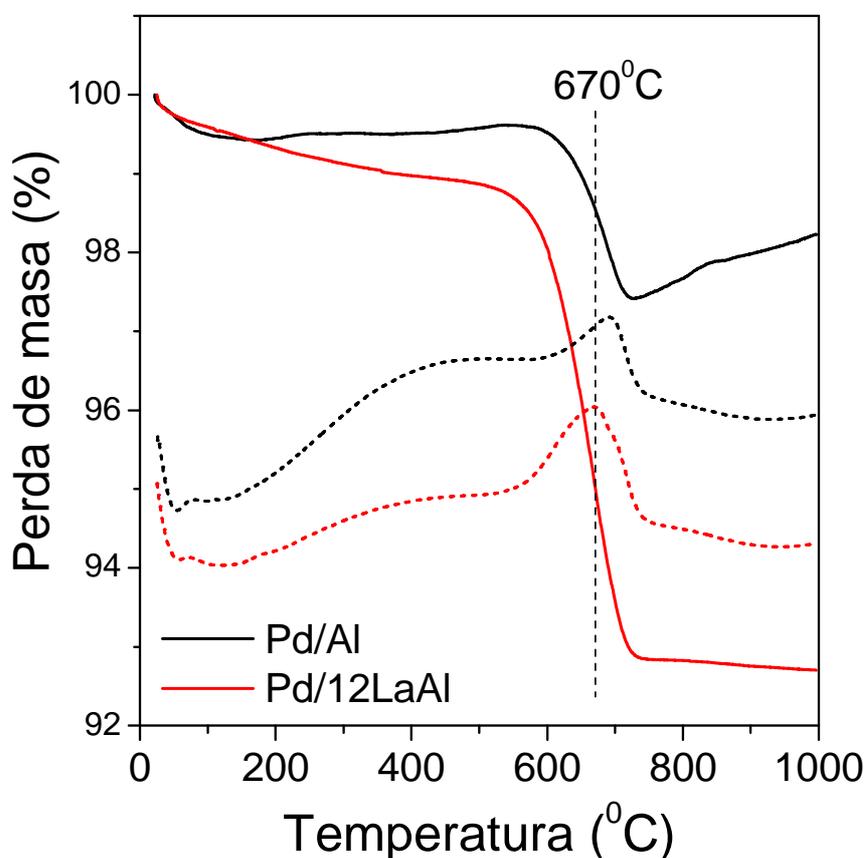
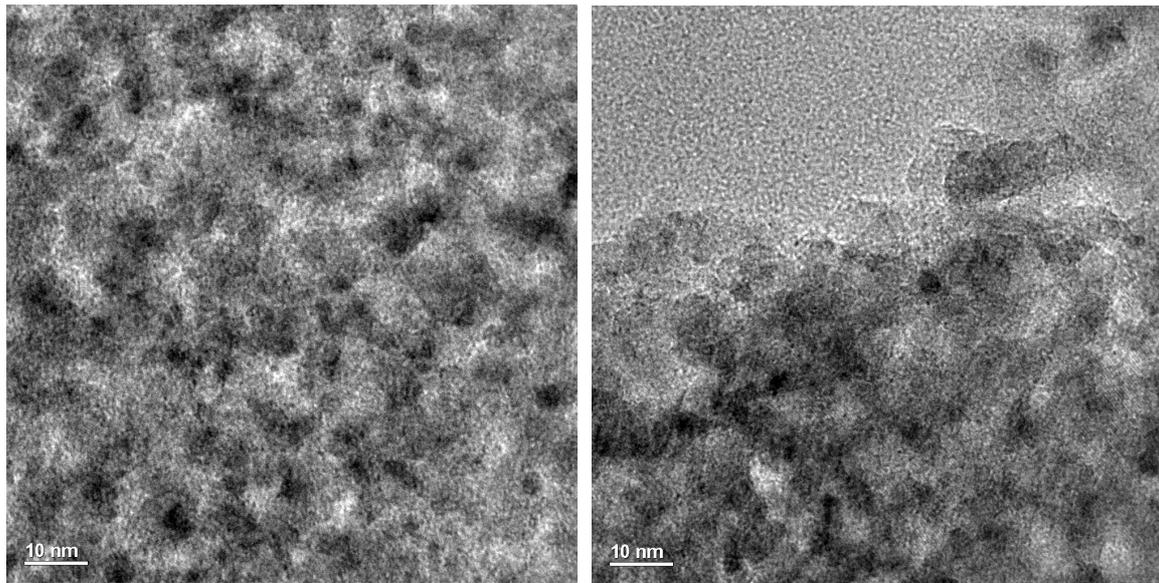


FIGURA 4.18: Termogravimetria dos catalisadores de Pd após 24 h de ATR.

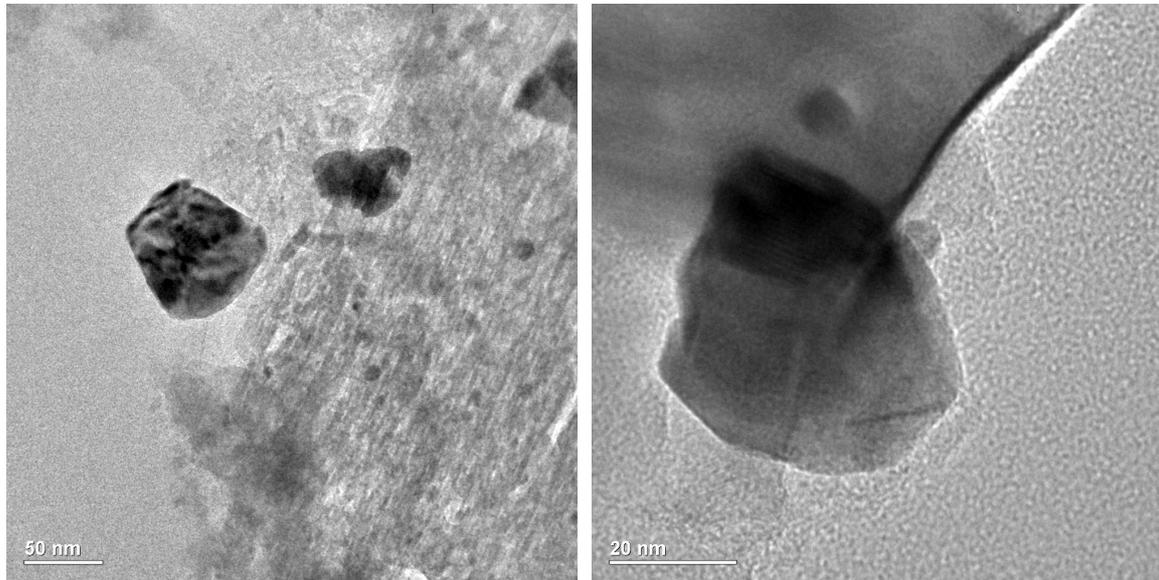
Para ambos os catalisadores, observam-se nas curvas de TG uma perda de massa principal a uma temperatura próxima de 670 °C. A perda de massa nesta região é maior para a amostra de Pd/12LaAl (5,1%) do que em relação a amostra de Pd/Al (2,3 %). Já nas curvas de análise térmica diferencial (DTA), observa-se um pico principal exotérmico, na direção para cima, na mesma temperatura que ocorre a perda de massa. De acordo com o trabalho da literatura [108], a perda de massa e o pico exotérmico observados nos gráficos de TG e DTA, respectivamente, nesta região de temperatura estão relacionados com a oxidação ou queima de espécies de carbono (C\*) do tipo grafítico ou carbono encapsulante (recobre as partículas de Pd) com o oxigênio da alimentação.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl antes e após a reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> estão apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente.



**A**

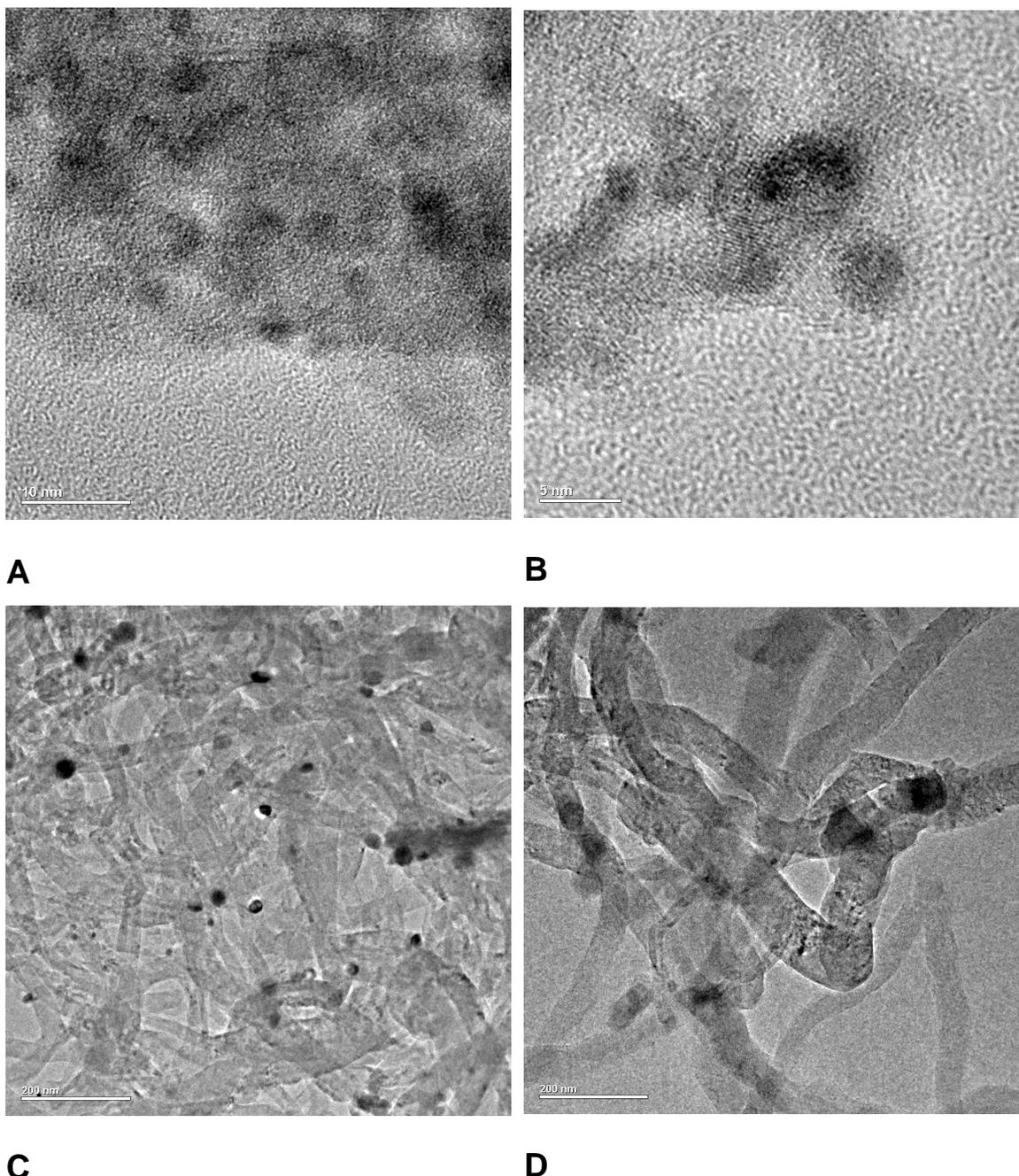
**B**



**C**

**D**

FIGURA 4.19: Imagens de TEM para o catalisador de Pd/Al antes (**A** e **B**) e após 24 horas de ATR (**C** e **D**).



**FIGURA 4.20:** Imagens de TEM para o catalisador de Pd/12LaAl antes (**A** e **B**) e após 24 horas de ATR (**C** e **D**).

A partir das Figuras 4.19 e 4.20, verifica-se que as imagens de TEM para os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl antes da ATR apresentam um contraste, especialmente o catalisador contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que dificulta uma melhor visualização de todas as partículas de Pd, mas, principalmente aquelas que apresentam um tamanho menor que 2 nm. Este fato impossibilita a contagem e a realização de um histograma com uma distribuição do tamanho médio de partículas de paládio

Nas imagens de TEM dos catalisadores antes da ATR, observa-se que as partículas de Pd apresentam diferentes dimensões, com uma distribuição de tamanho bastante heterogêneo. No entanto, uma estimativa geral mostra que estas partículas apresentam um tamanho inferior a 8 nm.

Após a ATR, observa-se que o catalisador de Pd/Al apresenta uma forte aglomeração, deixando as partículas de Pd com um tamanho de aproximadamente 30 a 45 nm. Modificações na estrutura ou na cristalinidade da  $\gamma$ -alumina não foram possíveis de serem observadas por TEM, porém não podem ser descartadas. Quanto ao catalisador de Pd/12LaAl, não se observou uma aglomeração do Pd tão intensa quanto a da amostra de Pd/Al. Todavia, a amostra de Pd/12LaAl apresentou a formação de espécies de carbono na forma de filamentos (grafítico), onde estes filamentos apresentaram um comprimento em torno de 70 a 100 nm e um diâmetro de aproximadamente igual ao diâmetro da partícula de Pd, entre 15 a 25 nm aproximadamente.

Assim como na reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , esperava-se que os catalisadores de Pd que apresentassem uma maior dispersão da fase ativa fossem os mais ativos na ATR. No entanto, verificou-se que o catalisador de Pd/Al, que possui uma maior dispersão aparente do Pd, mostrou-se menos ativo que os catalisadores contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  no início da reação e também apresentou uma alta desativação após 24 h. Já os catalisadores contendo 6 e 12 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que apresentam uma dispersão aparente do Pd mais baixa, se mostraram mais ativos e mais estáveis durante toda a reação, porém, estes promoveram a formação de carbono grafítico.

A partir da análise dos resultados de TG e TEM, a desativação da amostra de Pd/Al deve estar relacionada ao acentuado crescimento dos cristalitos de Pd durante o tempo que o catalisador manteve-se a 800 °C em atmosfera de reação. Na Figura 4.15, observa-se que o perfil da curva de atividade da amostra de Pd/Al apresenta uma queda durante todo o tempo da reação, após atingir a conversão máxima de  $\text{CH}_4$  próximo de 2 h de reação. Este perfil de desativação é característico de perda de área metálica, relacionada neste caso, com a aglomeração das partículas de Pd e confirmado através das imagens de TEM antes e após a ATR. Por outro lado, a análise destes resultados demonstra que a desativação do catalisador de Pd/Al durante a ATR não deve estar relacionada a formação de espécies de carbono quimissorvido ( $\text{C}^*$ ), pois:

i) A quantidade de  $C^*$  formada durante toda a reação de ATR, observada nos resultados de TG, foi muito pequena ( $\sim 2\%$ ) e menor em relação a amostra de Pd/12LaAl ( $\sim 5\%$ ).

ii) Não foi possível observar nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão a deposição de algum tipo de espécies de carbono, especialmente a formação de  $C^*$  na forma de filamentos.

Neste caso, admitindo-se que a desativação do catalisador de Pd/Al na ATR é devido a aglomeração das partículas de Pd sobre a superfície do suporte  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , pode-se trabalhar com duas hipóteses:

Na primeira delas, a aglomeração pode estar ocorrendo devido a coalescência da fase ativa, por meio do mecanismo de Ostwald ripening, representado no esquema da Figura 4.21 [109]. Neste mecanismo, inicialmente há a sublimação do óxido de paládio superficial através do aumento de temperatura e posterior condensação do paládio no estado reduzido ( $PdO \rightleftharpoons Pd^0$ ) em atmosfera de reação, semelhante ao observado por WYNBLATT para as amostras de PtO depositadas sobre um filme de alumina [110] e LAI e colaboradores para os catalisadores de Ag/ $TiO_2$  [109]. De acordo com WYNBLATT, as nanopartículas de  $PtO_2$  são voláteis e apresentam uma alta energia superficial a elevadas temperaturas. Em atmosfera de reação, atmosfera oxidante, estas partículas são vaporizadas a altas temperaturas e em seguida, depositadas sobre clusters de  $Pt^0$  de maior tamanho e de energia superficial de Gibbs mais baixa. Já LAI e colaboradores [109] descrevem que a aglomeração da fase ativa pelo mecanismo de Ostwald ripening pode ocorrer tanto pelo mecanismo de vaporização-condensação quanto por difusão superficial dos cristalitos de Pd. Utilizando a prata como exemplo, os autores sugerem que a aglomeração do metal pelo mecanismo vaporização-condensação pode ocorrer tanto em atmosfera redutora quanto em vácuo, onde a dificuldade para que ocorra a sublimação está relacionada a condição de vaporizar o metal por meio da quebra da ligação Ag-Ag. De acordo com os autores, a energia necessária para quebrar a ligação Ag-Ag e levar o metal para o estado de vapor é em torno de 285 kJ/mol, a qual pode ser facilmente atingida a altas temperaturas de reação, próximo de 600 °C.

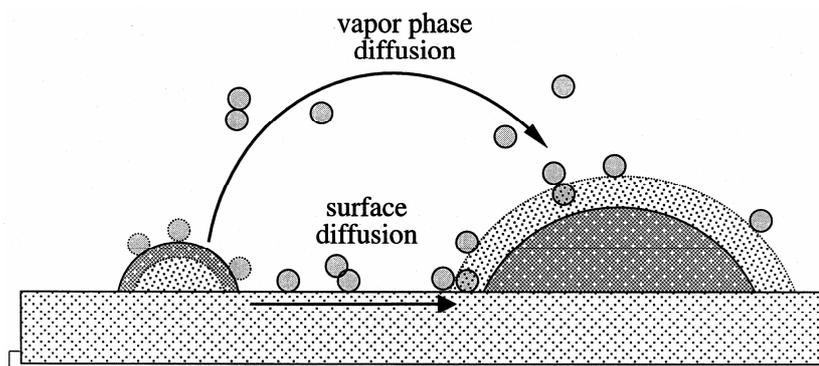


FIGURA 4.21: Ilustração do esquema do mecanismo de Ostwald ripening [109].

A segunda hipótese de aglomeração do Pd se relaciona com uma maior cristalização da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durante a ATR. Condições hidrotermais, presença de  $\text{O}_2$  e elevadas temperaturas utilizadas durante os ensaios de ATR para os catalisadores de Pd, são favoráveis para que a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresente um mecanismo de sinterização de suas partículas com posterior mudança de fase. Neste caso, a sinterização e a mudança de fase são responsáveis por uma acentuada perda de área específica do suporte e, conseqüentemente, de perda de área metálica do catalisador. Esta segunda hipótese está de acordo com um trabalho recente do nosso grupo de pesquisa [102], onde os autores observaram uma acentuada aglomeração da Pt apenas para a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  após as reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . O mesmo processo não foi observado para os catalisadores de Pt no suporte 12CeAl. Para a amostra de Pt/Al foi observada, por TEM, uma mudança na morfologia da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a qual promoveu o crescimento (facetamento) e uma maior cristalização das partículas de alumina após as reações a elevadas temperaturas,  $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Apesar de discutido a aglomeração do Pd por duas hipóteses separadamente, pode ser que ambos os mecanismos de crescimento de partícula sejam responsáveis pela sinterização da fase ativa. O que é evidente é que após a ATR observou-se a aglomeração do Pd e esta perda de área metálica é responsável pela perda de atividade do  $\text{CH}_4$  durante a ATR.

Com relação aos catalisadores de Pd/6LaAl e Pd/12LaAl, estes apresentaram os maiores valores de atividade e estabilidade durante as 24 horas de ATR. A maior atividade e estabilidade destas amostras podem ser atribuídas a maior estabilidade térmica dos suportes (x)LaAl. Enquanto as mudanças de morfologia da  $\gamma$ -alumina são responsáveis pela mobilidade dos clusters de Pd resultando em uma

forte sinterização, a presença do  $\text{La}^{3+}$  na estrutura da  $\gamma$ -alumina lhe confere uma alta estabilidade, evitando a sinterização e a mudança de fase na temperatura em torno de 800 °C. Este fato pode ser responsável em manter os valores de área específica e porosidade e estes por sua vez, em manter a dispersão da fase ativa.

Por outro lado, a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  na superfície dos catalisadores de Pd pode promover a formação de uma espécie interfacial do tipo  $\text{Pd}^0\text{-Pd}^{\delta+}\text{-O-La}$ , por meio do recobrimento parcial das partículas de  $\text{Pd}^0$  por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$ . Estas espécies interfaciais podem atuar como uma “âncora”, promovendo uma maior interação dos cristalitos de Pd com o suporte, o que dificulta a vaporização das pequenas partículas de PdO de alta energia superficial e conseqüentemente, a decomposição em clusters de  $\text{Pd}^0$  de maior tamanho. Este fato promove um maior controle do tamanho das partículas do catalisador de Pd, dificultando a aglomeração da fase ativa durante a ATR. Além disso, a formação desta espécie interfacial também pode justificar o aumento de atividade para as amostras de Pd/6LaAl e Pd/12LaAl durante a ATR. Neste caso, a formação destas espécies seria responsável pela ativação do  $\text{CH}_4$  através da polarização da ligação C–H nos sítios Pd<sup>0</sup>-PdO e formar  $\text{CH}_3\text{-Pd}^0$  e PdO–H [3]. Assim, as espécies  $\text{CH}_3\text{-Pd}^0$  podem se decompor em  $\text{H}_2$  e  $\text{C}^*$  e aumentar a seletividade para a formação de  $\text{H}_2$ , proporcionalmente a conversão de  $\text{CH}_4$ .

No entanto, as imagens de TEM da amostra de Pd/12LaAl após as 24 h de ATR mostraram a presença de espécies de carbono do tipo grafítico. A formação de carbono grafítico não promoveu a desativação completa deste catalisador, pois não se observou uma queda significativa nos valores de atividade durante as 24 horas de reação. Todavia, estas espécies de carbono podem prejudicar a atividade e estabilidade desta amostra caso a reação permanecesse por mais tempo.

Na tentativa de elucidar a formação de carbono grafítico para a amostra de Pd/12LaAl e a ausência para a de Pd/Al, recorreu-se aos trabalhos da literatura que reportam a síntese de nanotubos (CNT) e nanofibras (CNF) de carbono por decomposição de hidrocarbonetos [111-114]. A terminologia “nanotubo de carbono” (CNT) normalmente é utilizada para se referir a uma estrutura hexagonal plana com átomos de carbono (grafeno) que se formam como base de um cilindro. Estas estruturas hexagonais “crescem” na direção paralela ao eixo formando um tubo cilíndrico. Estes CNTs podem ser divididos em duas categorias:

(i) nanotubos de parede única ou simples, que são constituídas por apenas um único cilindro de átomos de carbono na forma de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas, que são constituídos de vários cilindros concêntricos de átomos de carbono na forma de grafite, com espaçamento em torno de 0,35 nm entre cada um destes cilindros [111]. Já o termo “nanofibras de carbono” (CNF) é mais geral e se refere às estruturas de grafite com outras orientações do plano de grafeno. Normalmente, os nanotubos de carbono podem ser considerados uma espécie de CNF [112].

CHEN e colaboradores [112] reportaram que os catalisadores suportados desempenham um papel fundamental na produção de CNT e CNF e que muitos pesquisadores têm se dedicado no desenvolvimento de novos catalisadores para a produção destes compostos em larga escala. Neste trabalho, os autores mostraram que cristais de Ni (NiO) com um tamanho de partícula muito pequeno (menor que 10 nm) ou muito grande (maior que 500 nm) tiveram um baixo rendimento e um baixo índice de crescimento das nanofibras de carbono a partir da decomposição de  $\text{CH}_4$  sobre os catalisadores de Ni suportado em hidrotalcitas. Para a formação das CNFs, os autores observaram que há um tamanho de cristal de Ni ótimo, em torno de 34 nm, onde a taxa de formação destas espécies é máxima. Além disso, destacam que o rendimento das CNFs é extremamente sensível ao tamanho dos cristais de Ni (NiO), especialmente na faixa de 20 – 40 nm, onde uma pequena alteração no tamanho destes cristais resulta numa mudança considerável na síntese das CNFs. Ao final, os autores descrevem também que o crescimento das CNFs é praticamente idêntico nos catalisadores de Ni impregnados em 2 tipos de suportes diferentes e tamanho de cristal semelhante, demonstrando que a formação destas espécies são independentes da composição do suporte.

ERMAKOVA e colaboradores [113,114] estudaram o efeito do método de preparação, do tipo de suporte e da adição de promotores na estrutura de catalisadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a produção de CNF. Os autores observaram que o principal fator que contribui na produção de CNF pela decomposição do metano é o tamanho médio das partículas de níquel sobre os catalisadores. Neste caso, o rendimento máximo foi observado para um tamanho de partícula entre 20 e 45 nm.

Considerando o que foi reportado nestes trabalhos, pode-se sugerir que a formação de carbono grafitico é dependente do tamanho das partículas do metal ativo. Para o catalisador de Pd/Al, observou-se uma intensa aglomeração do

Pd, acompanhada de uma queda acentuada nos valores de atividade na ATR. Assim, a ausência de filamentos de carbono para esta amostra pode ser justificada das seguintes maneiras:

i) As partículas de Pd formadas após a ATR não apresentam um tamanho de cristal que favoreça o crescimento dos CNTs ou CNFs.

ii) O crescimento das partículas do metal gera sítios ativos de Pd de maior número de coordenação, ou partículas mais planas. Estes sítios apresentam uma baixa velocidade de ativação do  $\text{CH}_4$  e, conseqüentemente, uma baixa velocidade de formação de  $\text{C}^*$ . Assim, a taxa de difusão ou remoção destas espécies de  $\text{C}^*$  deve ser maior que a taxa de ativação do  $\text{CH}_4$ , resultando na ausência ou pequena quantidade de carbono acumulado.

Por outro lado, a formação de carbono grafítico para a amostra de Pd/12LaAl pode estar relacionada aos seguintes fatores:

i) Tamanho médio de partícula que favoreça a formação de CNT e CNF.

ii) Formação de uma espécie interfacial  $\text{Pd}^0\text{*Pd}^{\delta+}\text{O-La}$  por meio do recobrimento parcial do Pd por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$ .

A formação destas espécies interfaciais pode promover um aumento na velocidade de ativação do  $\text{CH}_4$  por meio da polarização da ligação C–H nos sítios  $\text{Pd}^0\text{-PdO}$  e, conseqüentemente, um aumento na velocidade de formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{C}^*$ . Neste caso, as espécies interfaciais podem atuar na ativação e remoção destas espécies de carbono quimissorvido ( $\text{C}^*$ ) formadas durante a ativação do  $\text{CH}_4$ . No entanto, a taxa de ativação do  $\text{CH}_4$  e formação de  $\text{C}^*$  devem ser superiores a taxa de difusão ou remoção deste carbono. Este fato somado ao tamanho de partícula adequado resulta num maior acúmulo e crescimento de  $\text{C}^*$  na forma de filamentos.

### 4.3 – Conclusões Parciais

Os resultados de TPR, DRS e TEM mostraram que a adição de Pd aos suportes (x)LaAl via impregnação úmida favorece a formação de uma superfície bastante heterogênea, com a presença de partículas de PdO de diferentes tamanhos.

O aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de Pd/(x)LaAl promoveu uma diminuição na razão de intensidade de bandas BF/AF. De acordo com SHEU [95], a queda nos valores de BF/AF deveria favorecer o aumento da dispersão aparente do Pd. No entanto, observou-se um comportamento contrário, ou seja, as amostras com maior conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentaram os menores valores de dispersão aparente do Pd. Este aparente desacordo deve estar relacionado à formação de espécies interfaciais do tipo  $\text{Pd}^0\text{*Pd}^{\delta+}\text{-O-La}$  por meio do recobrimento parcial dos cristalitos de  $\text{Pd}^0$  por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$ .

O recobrimento parcial dos cristalitos de  $\text{Pd}^0$  por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$  promove mudanças na estrutura superficial e eletrônica das partículas do metal. Este fato foi evidenciado pelos resultados de FTIR-CO, por meio do aumento relativo na quantidade de sítios do tipo “cantos ou bordas”, em relação aos sítios do tipo “terraços”, e pelos resultados de XPS, que mostraram um deslocamento na posição do pico do Pd  $3d_{5/2}$  para além do padrão de  $\text{Pd}^0$  e variações nas razões atômicas Pd/Al e La/Al. Estes resultados evidenciam não apenas o recobrimento das partículas de Pd por espécies do tipo  $\text{LaO}_x$ , mas também modificações nas propriedades superficiais e eletrônicas dos cristalitos de Pd.

Com o aumento do conteúdo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , obteve-se uma diminuição nos valores de  $E_{a_{ap}}$  e um aumento nos valores  $\text{TOF}_{ap}$  e consumo de  $\text{CH}_4$  a  $510\text{ }^\circ\text{C}$  na reação de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ . Todavia, este aumento de atividade é acompanhado pela diminuição da dispersão aparente do Pd. Neste caso, o aumento de atividade deve estar relacionado à formação de espécies interfaciais do tipo  $\text{Pd}^0\text{*Pd}^{\delta+}\text{-O-La}$ . Estas espécies podem auxiliar no aumento de atividade da seguinte forma:

i) Formação de sítios de Pd<sup>0</sup> com uma maior densidade eletrônica, mais ativos para a clivagem da ligação C-H.

ii) Estas espécies interfaciais são susceptíveis de serem oxidadas pela H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, promovendo a transferência de O\* para a superfície do metal, a qual pode atuar na ativação e remoção do carbono quimissorvido (C\*). Este fato faz com que as etapas determinantes do processo sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do CH<sub>4</sub> à superfície metálica e fazendo com que os sítios de Pd estejam sempre disponíveis para a ativação do CH<sub>4</sub>.

Os ensaios de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> mostraram que o catalisador de Pd/Al mostrou-se menos ativo que os catalisadores contendo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no início da reação e apresentou uma alta desativação após as 24 h. De acordo com os resultados de TG e TEM, a desativação da amostra de Pd/Al deve estar relacionada ao acentuado crescimento dos cristalitos de Pd durante o tempo que o catalisador manteve-se a 800 °C em atmosfera de reação. Por outro lado, os catalisadores de Pd/6LaAl e Pd/12LaAl apresentaram, aparentemente, os maiores valores de atividade e estabilidade durante as 24 horas de ATR. A maior atividade destas amostras podem ser atribuídas a formação de espécie interfacial do tipo Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>O-La. Estas espécies interfaciais podem ser responsáveis pela a ativação do CH<sub>4</sub> através da polarização da ligação C-H nos sítios Pd<sup>0</sup>-PdO e formar CH<sub>3</sub>-Pd<sup>0</sup> e PdO-H. As espécies CH<sub>3</sub>-Pd<sup>0</sup> podem se decompor em H<sub>2</sub> e C\* e aumentar a seletividade para a formação de H<sub>2</sub> proporcionalmente a conversão de CH<sub>4</sub>.

Apesar de uma maior atividade e estabilidade (aparente) dos catalisadores contendo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os resultados de TG e TEM mostraram a formação de carbono do tipo grafítico para a amostra de Pd/12LaAl após a ATR. A formação de espécies interfaciais pode promover um aumento tanto na velocidade de ativação do CH<sub>4</sub>, quanto na de remoção das espécies de C\* formadas durante a ativação. No entanto, a taxa de ativação do CH<sub>4</sub> e a formação de C\* devem ser superiores a taxa de difusão ou remoção deste carbono. Este fato somado ao tamanho de partícula adequado resulta num maior acúmulo e crescimento de C\* na forma de filamentos.



## 5 – Atividade e estabilidade dos catalisadores de Pd, impregnados nos suportes (x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos pelo método sol gel, nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH<sub>4</sub>.

A partir dos resultados do capítulo anterior, ficou clara a importância da presença do promotor La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na atividade e, fundamentalmente, na estabilidade dos catalisadores de Pd/(x)LaAl na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a elevadas temperaturas. Neste sentido, o objetivo deste capítulo será estudar e evidenciar as propriedades dos óxidos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores de Pd, por meio da síntese dos suportes por uma outra metodologia, o método sol gel. A proposta inicial era realizar a síntese dos catalisadores em uma única etapa, como já tinha sido realizada em nosso grupo de pesquisa para os catalisadores de Pt/(x)CeAl. Todavia, não conseguimos os resultados esperados. A segunda proposta, que será abordada neste capítulo, foi realizar a síntese dos suportes,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 12%LaAl, pelo método sol gel e em seguida adicionar o Pd via impregnação úmida. Após a preparação dos suportes e catalisadores, realizou-se a caracterização destes materiais e avaliou a atividade e estabilidade destes catalisadores nas reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>.

### 5.1 – Caracterização dos catalisadores

#### 5.1.1 – Propriedades texturais

Os valores de área específica, volume total e tamanho de poros obtidos através da fisissorção de N<sub>2</sub> e os valores de dispersão aparente do Pd (D<sub>Pd</sub>) obtidos a partir da reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores Pd/(x)LaAl estão apresentados na Tabela 5.1 e na Figura 5.1, respectivamente.

TABELA 5.1: Valores de área específica (S<sub>BET</sub>), volume total de poros (V<sub>p</sub>) e dispersão aparente do Pd para os catalisadores Pd/(x)LaAl.

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>Pd</sub> (%)
Pd/Al	176	0,34	66
Pd/12LaAl	242	0,48	49

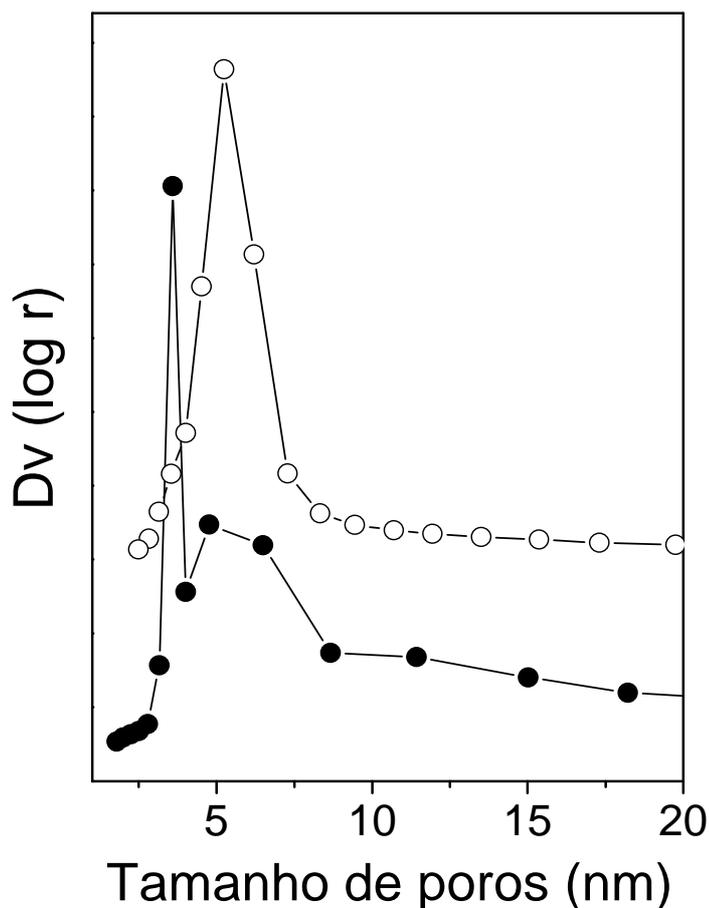


FIGURA 5.1: Distribuição de tamanho de poros: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.

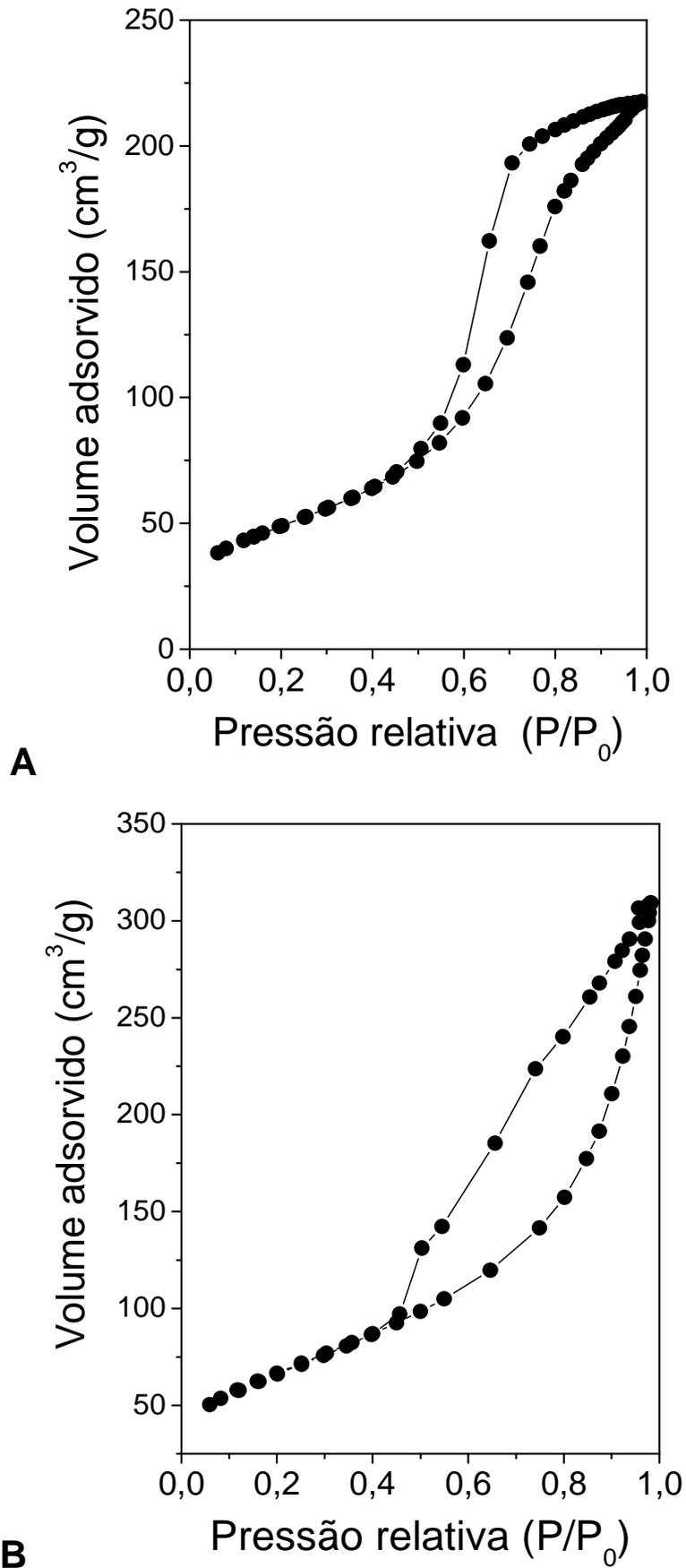
A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.1 e realizando-se uma comparação com os da Tabela 4.1, observa-se que os catalisadores de Pd impregnados nos suportes obtidos pelo método sol gel apresentam valores de área específica e volume total de poros superiores em relação aos catalisadores de Pd obtidos a partir da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. Os valores mais elevados de  $S_{BET}$  e  $V_P$  dos suportes obtidos pelo método sol gel possivelmente se relacionam com a identidade dos reagentes utilizados e o maior controle das reações de condensação e hidrólise. Os suportes sintetizados pelo método sol gel provêm de precursores com estruturas orgânicas de maior complexidade, que geram uma maior quantidade de poros de maior diâmetro e estes por sua vez formam um suporte com maior área específica. Por outro lado, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial pode ser obtida por diferentes maneiras e o controle das reações que regem a sua preparação possivelmente não devem ser tão bem controladas.

Quando se compara os resultados das propriedades texturais entre os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl obtidos a partir dos suportes sol gel, observa-se

que os valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_{\text{P}}$  para o catalisador contendo lantânio são aproximadamente 40 % maiores em relação ao de Pd/Al. Estes maiores valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_{\text{P}}$  mostram uma maior porosidade da amostra de Pd/12LaAl em relação à amostra de Pd/Al. Na Figura 5.1, observa-se uma distribuição de tamanho de poros mais estreita, aproximadamente 6 nm, para a amostra de Pd/Al, típica de uma estrutura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [67,68]. Já para a amostra de Pd/12LaAl, observa-se uma distribuição de tamanho de poros mais heterogênea e abrangente, com características de um material com baixa cristalinidade, como será verificado nos difratogramas de raios X destas amostras.

Assim como mencionado anteriormente, a diferença nos valores das propriedades texturais da amostra de Pd/12LaAl em relação a amostra de Pd/Al deve estar relacionada com a presença do lantânio na estrutura da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a etapa de formação do suporte pelo método sol gel. BARRERA e colaboradores [68] observaram valores mais altos de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_{\text{P}}$  para o catalisador de Pd/(x) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , contendo 15% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , em relação ao de Pd/Al preparados pelo método sol gel. Os autores sugeriram que o lantânio atua como um promotor estrutural e textural da alumina, pois observaram que o  $\text{La}^{3+}$  modifica a estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  através dos resultados de termogravimetria, fisissorção de  $\text{N}_2$  e difração de raios X.

Na Figura 5.2, encontram-se as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl. A partir destas isotermas, obteve-se informações complementares a respeito da estrutura e porosidade destas amostras.

FIGURA 5.2: Isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ . (A) Pd/Al e (B) Pd/12LaAl.

Na Figura 5.2, o catalisador de Pd/Al apresentou uma isoterma de adsorção-dessorção do tipo IV com histerese do tipo H2 (classificação IUPAC). De acordo com a literatura [66], este tipo de histerese é característico de materiais mesoporosos (2-50 nm), como a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e se forma quando o material apresenta poros com formato do tipo garrafa-tinteiro, onde a curva de dessorção é quase vertical, sendo associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação do gás nos poros como um gargalo estreito, em forma de garrafa, e interior mais alargado (Figura 5.3).

Para o catalisador de Pd/12LaAl, observa-se uma isoterma de adsorção-dessorção do tipo III com uma histerese do tipo H3 (classificação IUPAC). Este tipo de histerese é característico de um material poroso com agregados não rígidos de partículas em forma de placas. A ausência de picos bem cristalinos nos difratograma de raios X e o perfil de histerese formado para o suporte 12LaAl sugerem a formação de um material lamelar de alta área específica e distribuição de tamanho de poros não uniforme.

A porosidade de um material se refere aos espaços na superfície interna e externa entre as suas partículas, compreendendo os poros e as fendas, os quais são mais profundos que largos. A forma da cavidade define o tipo de poro como aberto ou fechado, tipo tinteiro ou cilíndrico (Figura 5.3). Poros abertos ou fechados na superfície interna da partícula constituem a intraporosidade do material. A interporosidade do material, por outro lado, refere-se aos espaços vazios entre as partículas como poros não estruturais, os quais também podem caracterizar a porosidade do sistema conforme o empacotamento das partículas primárias assumam as morfologias, como as descritas para a intraporosidade [115,116].

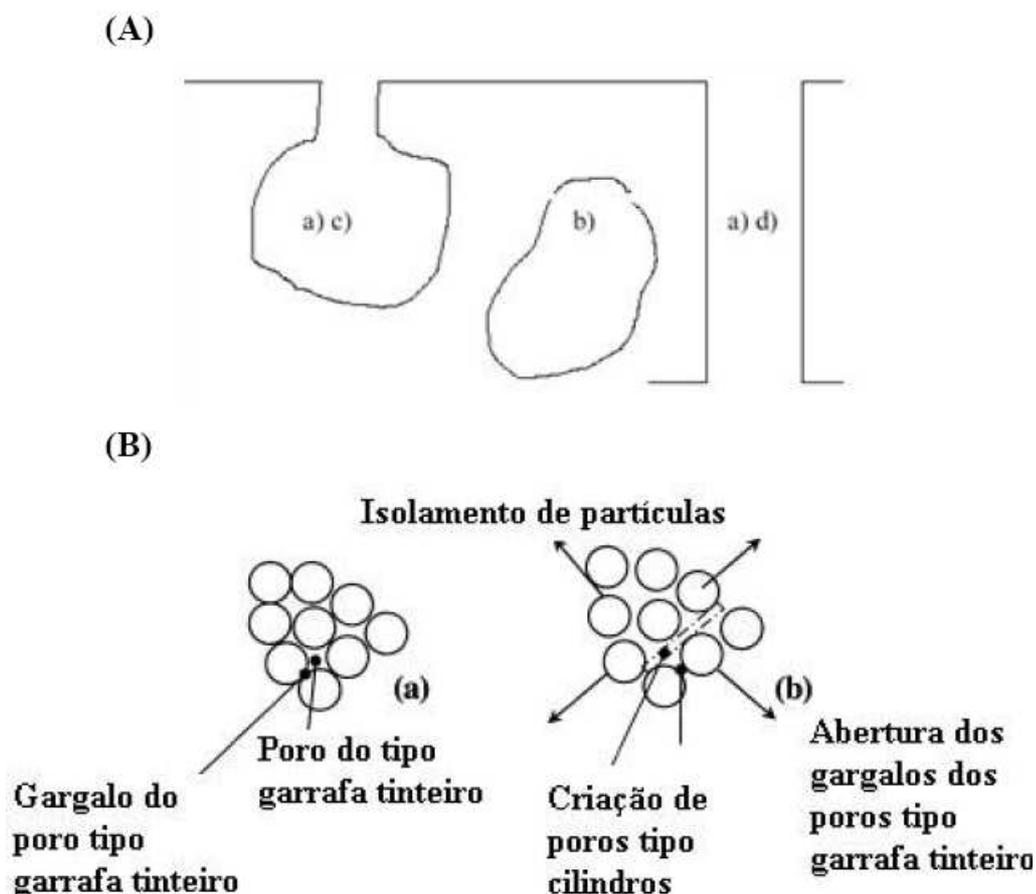


FIGURA 5.3: (A) Morfologia dos poros inter e intrapartículas: (a) aberto, (b) fechado, (c) tipo garrafa tinteiro e (d) cilíndrico de terminações abertas. (B) Interporosidade do sistema: (a) empacotamento fechado de partículas constituídas de poros do tipo garrafa tinteiro com gargalos estreitos e (b) empacotamento fracamente fechado com poros tipo cilindros (tipo garrafa-tinteiro com gargalos abertos) [115,116].

### 5.1.2 – Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos precursores dos suportes Al e 12LaAl preparados pelo método sol gel antes e após a calcinação a 850 °C estão apresentados na Figura 5.4.

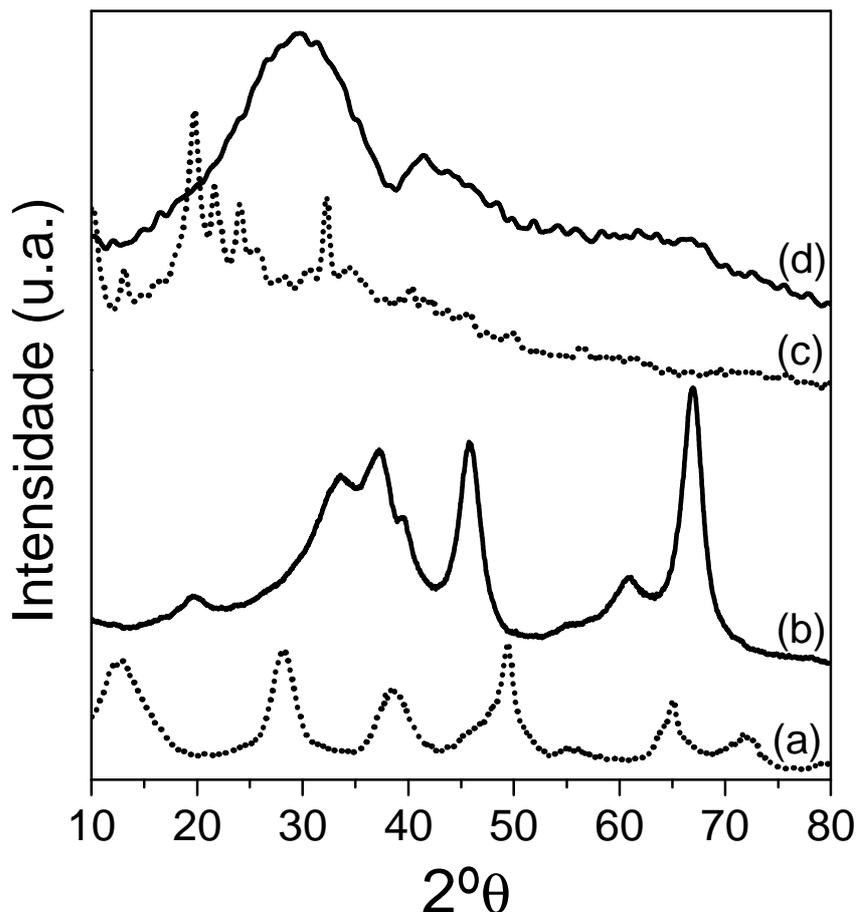


FIGURA 5.4: DRX. (a) precursor  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (c) precursor 12LaAl e (d) suporte 12LaAl.

Na Figura 5.4, os picos de difração do precursor de alumina antes da calcinação estão relacionados com a formação de uma estrutura do tipo pseudo-boemita ou comumente denominada de boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ). Esta boemita possui uma estrutura em camadas de octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro e oxigênios e hidroxilas em seus vértices. As camadas interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio, as quais tornam as camadas independentes umas das outras, produzindo estruturas de boemita quase isoladas. A Figura 5.5 apresenta uma ilustração da estrutura da boemita [117].

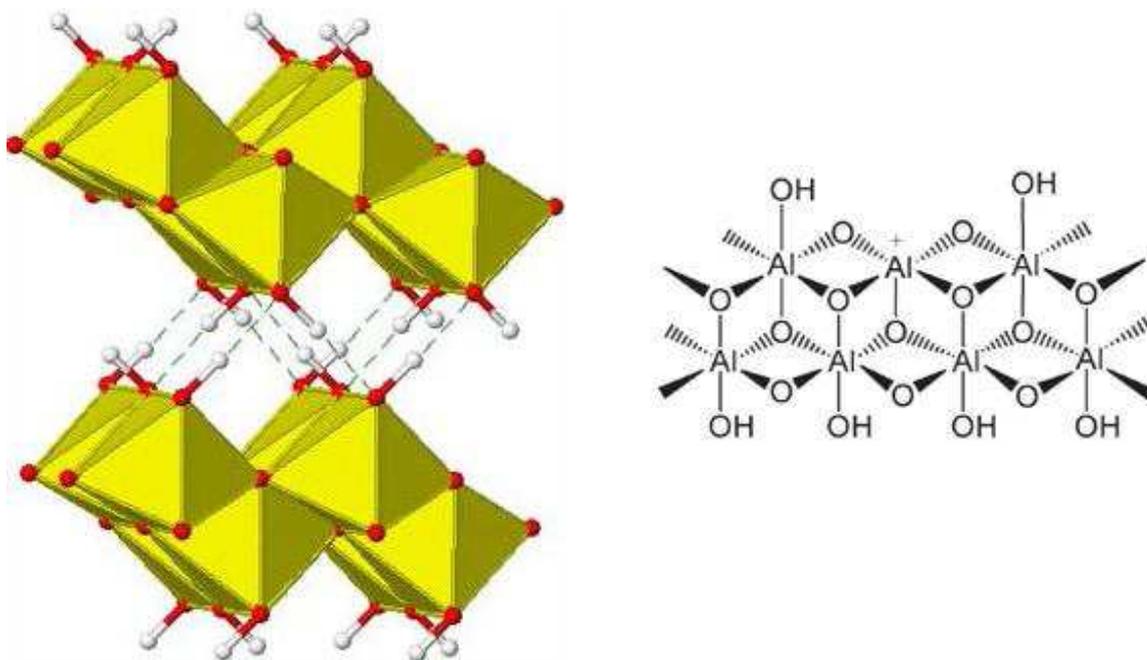


FIGURA 5.5: Estrutura da boemita: octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco) em seus vértices [118,119].

Para o precursor contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ , observa-se na Figura 5.4 um difratograma com uma baixa cristalinidade e picos de difração que não são característicos das estruturas boemita e/ou óxido de lantânio. RESGUI e GATES [120] obtiveram um difratograma semelhante a este quando preparou os precursores de alumina utilizando tri-sec-butóxido de alumínio, sec-butanol e ácido acético. De acordo com os autores, os picos nas posições próximo de 19,60; 24,05 e 32,35  $^\circ\theta$  correspondem à formação de uma estrutura do tipo hidroxiacetato de alumínio.

Após a calcinação dos precursores, a amostra de alumina apresentou um difratograma com uma alta cristalinidade, com picos de difração relacionados apenas com a estrutura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na forma cúbica [80]. Estes resultados mostram que o método de preparação e o tratamento térmico realizados para a boemita são eficientes para a formação da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Todavia, a calcinação do precursor de 12LaAl promoveu a formação de um difratograma com picos bem alargados, característico de um material de baixa cristalinidade ou amorfo. Estes resultados indicam que a estrutura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  não se forma durante a calcinação do suporte 12LaAl a 850  $^\circ\text{C}$ , o que sugere a influência do lantânio durante a etapa de formação do precursor.

Medidas de difração de raios X também foram realizadas para os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl. No entanto, estes difratogramas não estão aqui apresentados, pois, são idênticos aos dos suportes calcinados a 850 °C, não apresentando picos de difração referentes às fases PdO tetragonal ou Pd° cúbico [53,82]. Estes resultados estão de acordo com os observados para os catalisadores de 1% de Pd impregnados nos suportes obtidos a partir da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.

### **5.1.2 – Termogravimetria**

Os resultados de termogravimetria (TG) contendo as curvas de perda de massa (%), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para os precursores dos suportes estão apresentados na Figura 5.6.

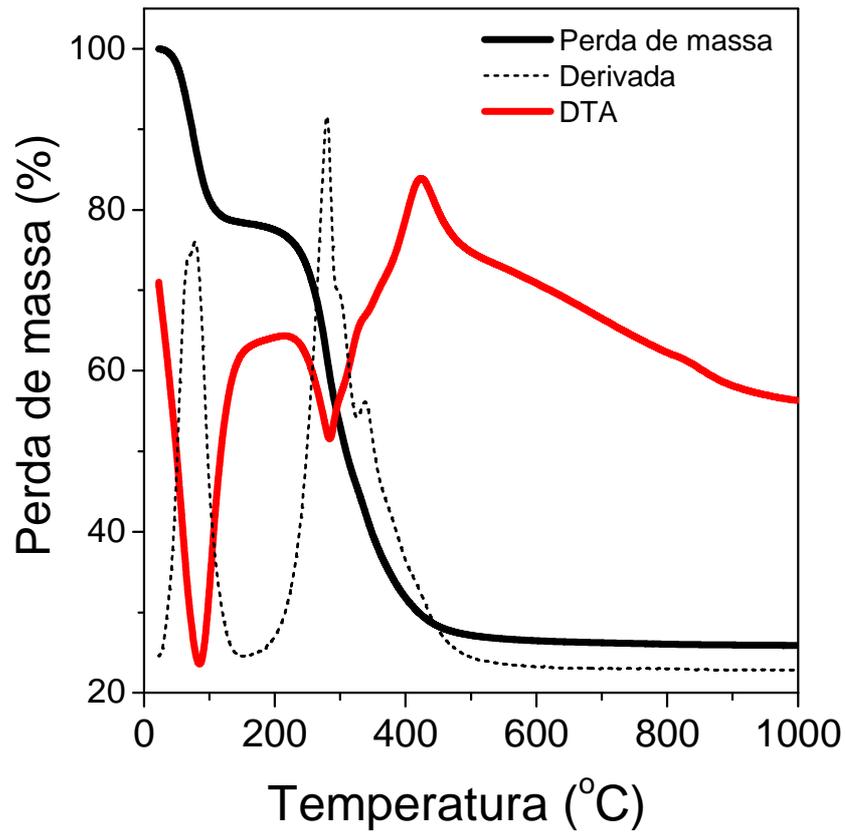
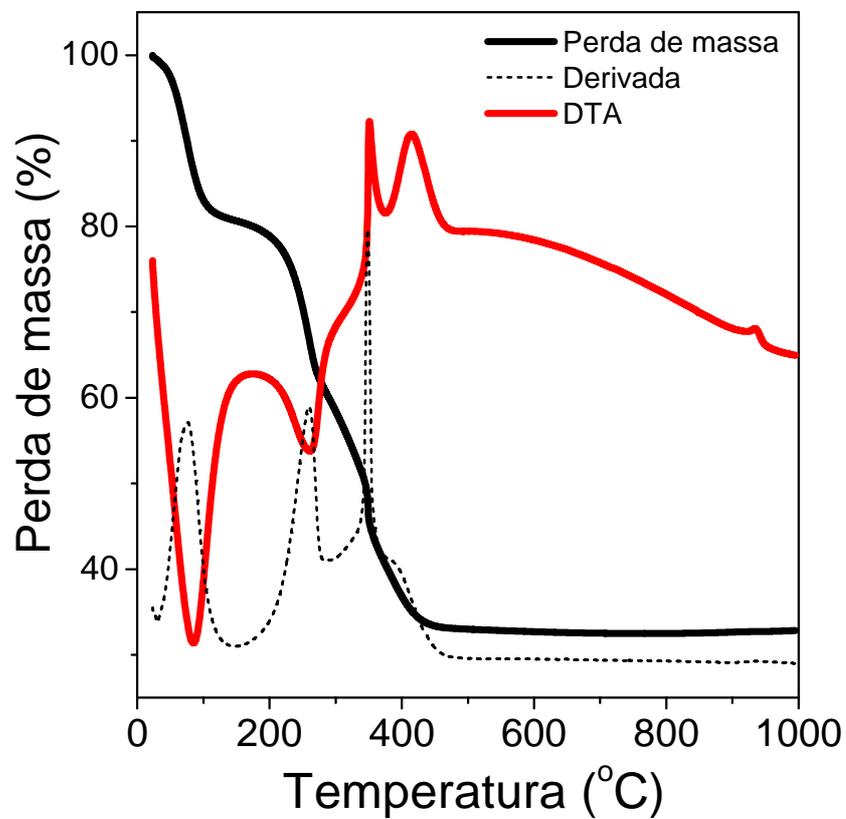
**A****B**

FIGURA 5.6: Termogravimetria dos precursores dos suportes: (A) Al e (B) 12LaAl.

As curvas de perda de massa (%) de ambos os precursores dos suportes apresentam uma semelhança entre si. No entanto, o precursor de alumina apresenta apenas 3 regiões de perda de massa bem característica de uma estrutura do tipo boemita [121]. Já a amostra de 12LaAl, esta apresenta pelo menos 5 regiões de perda de massa, porém, as 3 primeiras regiões são parecidas com a da amostra de Al. As curvas de DTG e DTA fornecem informações complementares de cada uma das regiões.

De acordo com os trabalhos da literatura [121,122], a primeira região de perda de massa, da temperatura ambiente até em torno de 130 °C, representa a eliminação de solventes orgânicos e água fisicamente adsorvida. A segunda, entre 130 – 240 °C, relaciona-se com a dessorção de solventes orgânicos e água quimicamente adsorvidos entre as camadas dos precursores e a terceira região, entre 240 – 325 °C, pode ser atribuída a desidroxilação dos precursores dos suportes. Estas 3 regiões de perda de massa relacionadas à eliminação de solventes, água e hidroxilas estão de acordo com os picos endotérmicos, picos na direção de baixo, observados nas curvas de DTA e são característicos de uma estrutura do tipo boemita, apesar da amostra de 12LaAl não ter apresentado um difratograma característico de boemita.

Para o precursor de alumina não se observa nitidamente uma quarta perda de massa entre 325 e 560 °C. Apesar da curva de TG desta amostra não apresentar mais nenhuma perda de massa a partir da temperatura de 560 °C, observou-se um pico exotérmico no DTA que se estabilizou somente próximo a temperatura de 900 °C. ZHAO e colaboradores [121] destacam que este pico exotérmico no DTA nesta faixa de temperatura está relacionado com a transição de fase: boemita  $\rightarrow$   $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Deste modo, a formação da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se estabiliza até a temperatura de 1000 °C, pois a partir de 900 °C não há mais variações nos perfis do TG e DTA. Este fato mostra uma alta estabilidade térmica desta  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada pelo método sol gel, pelo menos até a temperatura de 1000 °C.

Para a amostra de 12LaAl, observa-se 2 regiões de perda de massa entre as temperaturas de 315 e 510 °C que são acompanhadas de 2 picos exotérmicos nas temperaturas próximas de 355 e 420 °C no DTA. As perdas de massa e os picos exotérmicos nesta região de temperatura deveriam estar relacionados a transição de fase: boemita  $\rightarrow$   $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, o DRX destas amostras não apresentou a formação de nenhuma destas fases. Assim, os picos no

DTA devem estar relacionados a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , porém sem uma estrutura cristalina definida.

Acima da temperatura de  $510\text{ }^\circ\text{C}$ , não se observa perda de massa complementar para a amostra de 12LaAl. No entanto, observa-se um pico exotérmico de baixa intensidade em torno de  $935\text{ }^\circ\text{C}$ . Para esclarecer melhor o que está ocorrendo a esta temperatura, realizou-se a calcinação desta amostra até a temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, realizou-se uma medida de DRX para tentar elucidar a formação de alguma estrutura cristalina não visualizada até a temperatura de calcinação dos suportes a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . O difratograma de raios X do suporte 12LaAl calcinado a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  está apresentado na Figura 5.7.

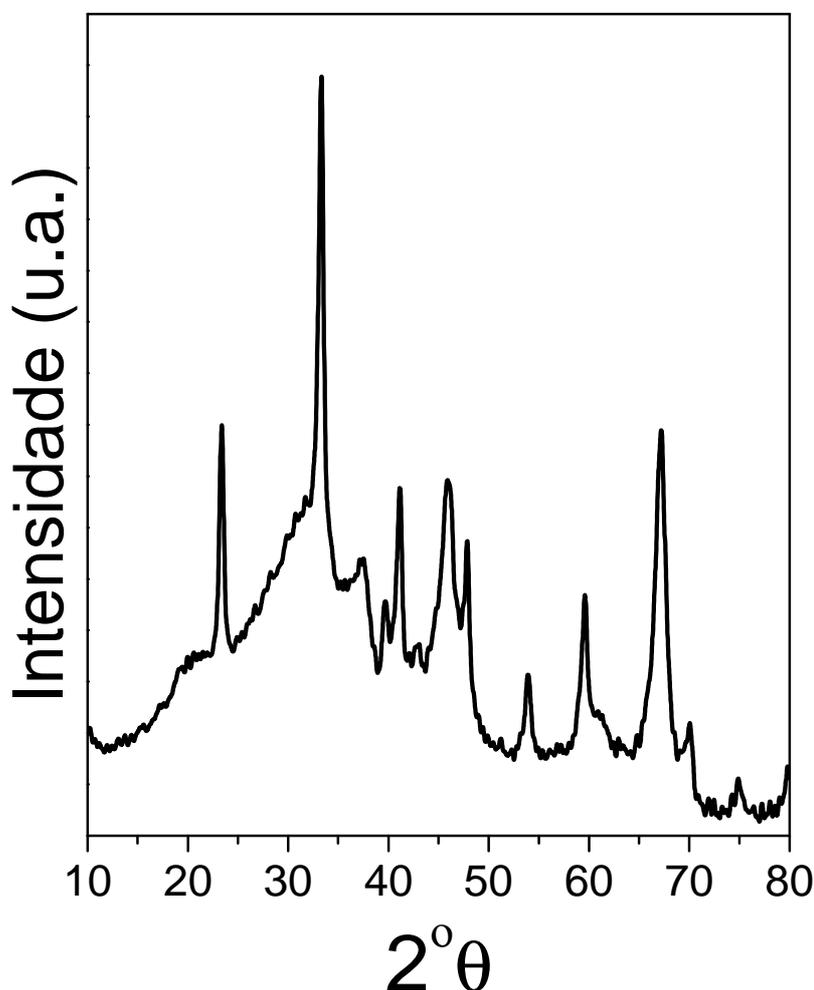


FIGURA 5.7: DRX do suporte 12LaAl calcinado a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

Após calcinação a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se um difratograma bastante cristalino para o suporte 12LaAl, consideravelmente diferente daquele obtido após a calcinação desta amostra a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Apesar do perfil de TG e DTA desta amostra

apresentar características de uma estrutura do tipo boemita, os picos de difração nas posições de 23,44; 33,37; 41,20; 47,90 e 59,71 °θ (PCPDF WIN-arquivo: 82-0478) são referentes à formação de uma fase do tipo aluminato de lantânio (LaAlO<sub>3</sub>). A formação desta fase possivelmente se relaciona com a presença do La<sup>3+</sup> distribuído dentro da matriz da alumina formada durante a síntese do precursor. Assim, a formação da fase de aluminato de lantânio impede a formação da boemita durante a síntese do precursor de LaAl e a formação de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a calcinação do suporte 12LaAl a 850 °C.

BOGDANCHIKOVA e colaboradores [70] obtiveram um DRX de baixa cristalinidade com a presença de fases cristalinas não identificadas para os suportes 5%LaAl preparados pelo método sol gel após pré-tratamento em H<sub>2</sub> a 400 °C e em N<sub>2</sub> a 500 °C. Entretanto, após a calcinação desta amostra a 1000 °C, os picos não identificados desapareceram e os autores observaram a formação de aluminato de lantânio na superfície. Os autores também sugerem que a fase LaAlO<sub>3</sub> formada após a calcinação a 1000 °C previne a sinterização e a mudança de fase da γ-alumina a elevadas temperaturas e consequentemente a perda de área específica e porosidade.

#### **5.1.4 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível**

Os espectros de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS) dos catalisadores de Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 5.8.

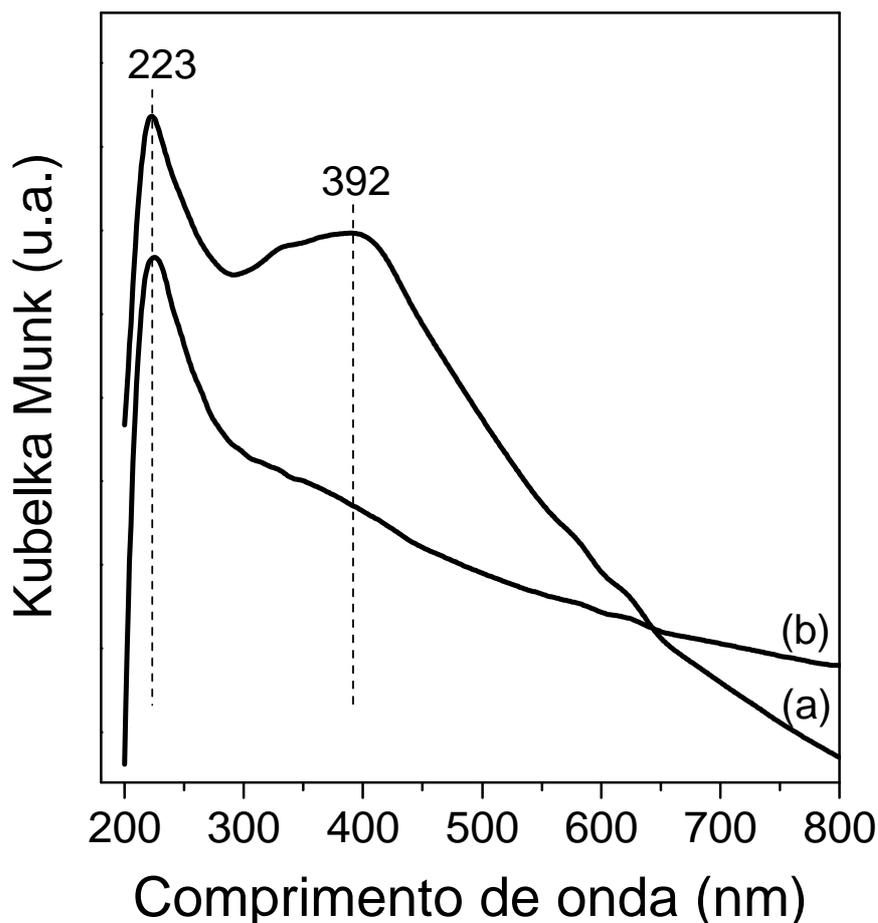


FIGURA 5.8: Espectros de DRS dos catalisadores. (a) Pd/Al e (b) Pd/12LaAl.

O espectro de DRS do catalisador de Pd/Al apresenta 2 bandas, nas posições de 223 e 392 nm. De acordo com os trabalhos da literatura [86-88], a banda em 223 nm está relacionada com a transferência de carga dos ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ) para os cátions de paládio ( $Pd^{2+}$ ) nas espécies de óxido de paládio (PdO). Já a banda em torno de 392 nm, esta é atribuída à transição de elétrons entre os orbitais d-d nas espécies de óxido de paládio.

Para o catalisador de Pd/12LaAl, a banda referente a transição de elétrons nos orbitais d-d, apresenta uma intensidade muito baixa ou quase inexistente. De acordo com RAKAI e colaboradores [86], as maiores partículas de PdO, que não interagem com o suporte, apresentam bandas na região de maior comprimento de onda, ou seja, bandas na região de transição eletrônica d-d. Já as pequenas partículas de PdO, que apresentam uma interação mais forte com o suporte, preferencialmente apresentam bandas em menor comprimento de onda, na região de transferência de carga. Neste contexto, a presença da banda de transferência de carga em 223 nm e a ausência de bandas de transição eletrônica

são indícios de uma distribuição e uma alta interação das partículas de PdO na superfície do suporte 12LaAl. Estes resultados estão de acordo com os valores de dispersão aparente do Pd verificados na reação de desidrogenação do cicloexano.

### 5.1.5 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido

Os espectros de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores de Pd/(x)LaAl reduzidos a 500 °C estão apresentados na Figura 5.9.

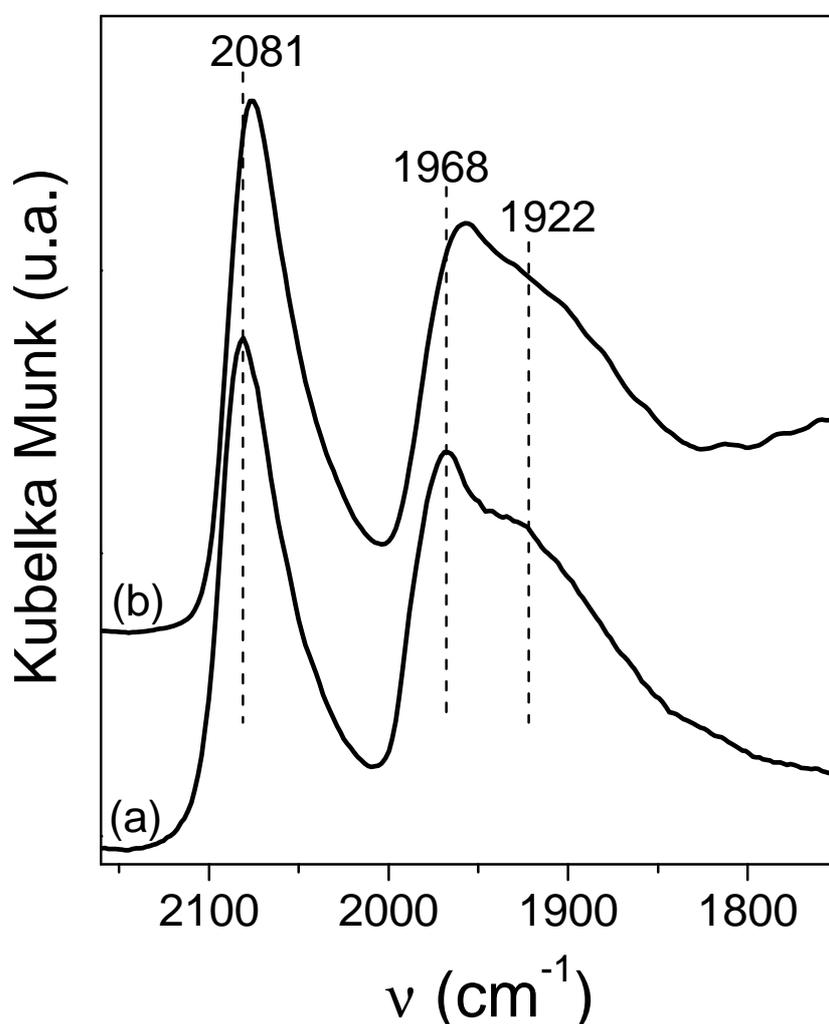


FIGURA 5.9: FTIR-CO dos catalisadores de Pd reduzidos a 500 °C. (a) Pd/Al e (b) Pd/12LaAl.

Os espectros de FTIR-CO dos catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl impregnados nos suportes obtidos pelo método sol gel apresentam curvas de

adsorção de CO muito parecidas entre si e ambos os catalisadores possuem três bandas. Na região de baixa frequência (BF), as duas bandas em torno de 1922 e 1968  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao CO adsorvido sobre  $\text{Pd}^0$  na forma bidentada isolada e bidentada conjugada, respectivamente [32,90-92]. Já na região de alta frequência (AF), observa-se uma banda em 2081  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última relaciona-se com a adsorção do CO na forma linear sobre o  $\text{Pd}^0$  [32,90-92].

Apesar dos perfis das bandas de adsorção de CO sobre o  $\text{Pd}^0$  apresentarem certa semelhança entre os suportes obtidos a partir da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial (Figura 4.5) e os obtidos pelo método sol gel (Figura 5.9), os valores de razão de intensidade de bandas BF/AF dos catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl impregnados nos suportes sol gel são inferiores em relação as das amostras de Pd impregnadas nos suportes obtidos sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial. Na Tabela 5.2 estão apresentados os valores de razão de bandas BF/AF e a dispersão aparente do Pd de todos os catalisadores.

TABELA 5.2: Razão de intensidade das bandas BF/AF e dispersão aparente do Pd obtida a partir da reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores de Pd impregnados em diferentes suportes.

Catalisador	Razão (BF/AF)	$D_{\text{Pd}}$ (%)
Pd/Al_Com	5,24	61
Pd/12LaAl_Com	2,27	43
Pd/Al_SG	1,71	66
Pd/12LaAl_SG	1,30	49

Para o catalisador de Pd/Al, a queda nos valores de BF/AF é bastante significativa, de 5,24 da amostra de Pd/Al\_Com para 1,71 para a amostra de Pd/Al\_SG. Já para os catalisadores contendo lantânio a queda é menor, de 2,27 da amostra de Pd/12LaAl\_Com para 1,30 para a amostra de Pd/12LaAl\_SG.

Após a adsorção, foram realizados ensaios de dessorção do CO (TPD-CO) por meio do aumento gradativo de temperatura sob o fluxo de  $\text{N}_2$ . Na Figura 5.10 estão apresentados os espectros de TPD-CO na região de alta frequência de cada um dos catalisadores em função do aumento da temperatura.

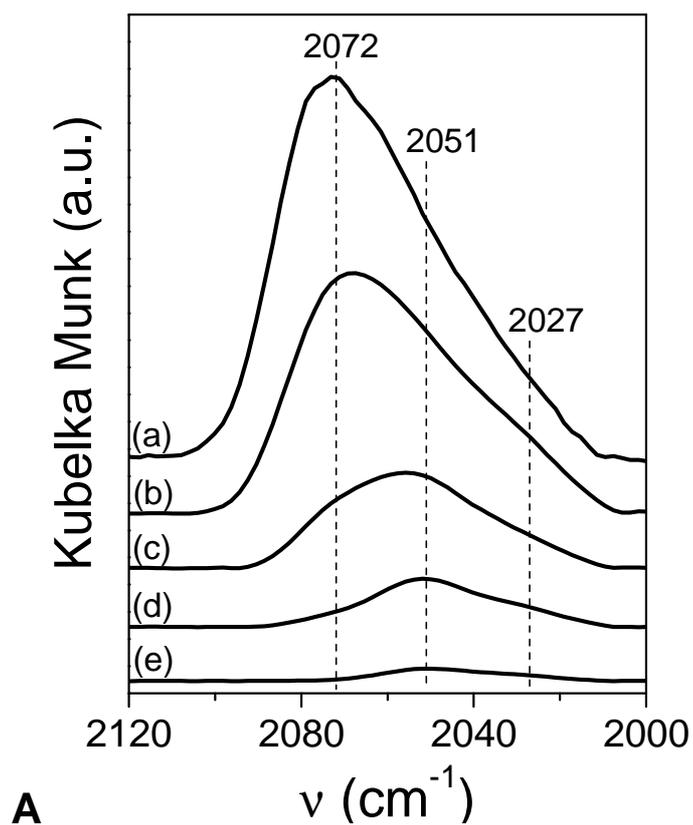
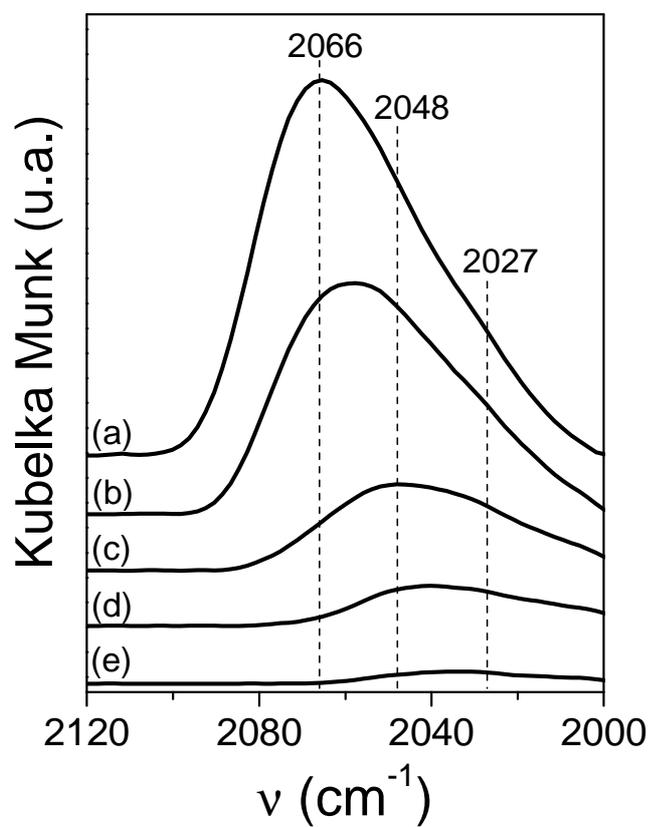
**A****B**

FIGURA 5.10: Espectros de FTIR-CO de dessorção do CO sobre os catalisadores em função da temperatura: (A) Pd/Al e (B) Pd/12LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50 °C; (c) 100 °C; (d) 150 °C e (e) 200 °C.

Ao contrário do que foi observado para os catalisadores de Pd impregnados nos suportes obtidos a partir da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, não se observou diferenças nos perfis de dessorção do CO entre os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl impregnados sobre os suportes sol gel. Ou seja, não se observou variações na intensidade das bandas na região de alta frequência, principalmente na banda na região de 2027 cm<sup>-1</sup>. Esta diferença nos perfis de dessorção destas bandas é relevante, pois estas caracterizam a presença de sítios de Pd de menor número de coordenação e maior densidade eletrônica. Neste caso, como não há diferença na intensidade destas bandas centrada em 2027 cm<sup>-1</sup>, estas caracterizam a ausência ou uma baixa quantidade de sítios de Pd de maior densidade eletrônica.

#### 5.1.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Os espectros de XPS na região do Pd 3d e La 3d para os catalisadores de Pd/Al e Pd/12LaAl oxidados e após redução a 500 °C em 5%H<sub>2</sub>/He estão apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente. Os valores de energia de ligação para os orbitais Al 2p, O 1s, Pd 3d<sub>5/2</sub>, La 3d<sub>5/2</sub> e C 1s e as razões atômicas Pd:Al e La:Al estão sumarizados na Tabela 5.3. Para estes ensaios de XPS é importante destacar que o erro na escala de medida é de 0,1 eV

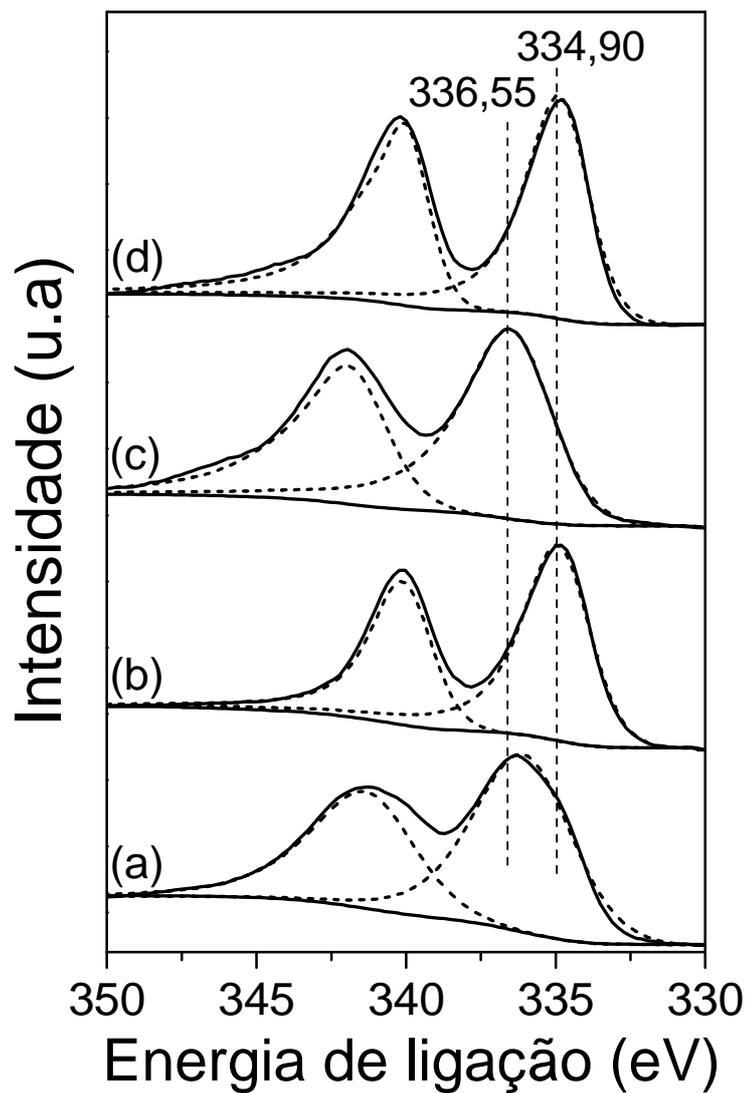


FIGURA 5.11: Espectros de XPS na região do Pd 3d para os catalisadores oxidados e reduzidos a 500 °C. (a) Pd/Al\_Oxi. (b) Pd/Al\_red. (c) Pd/12LaAl\_oxi. e (d) Pd/12LaAl\_red.

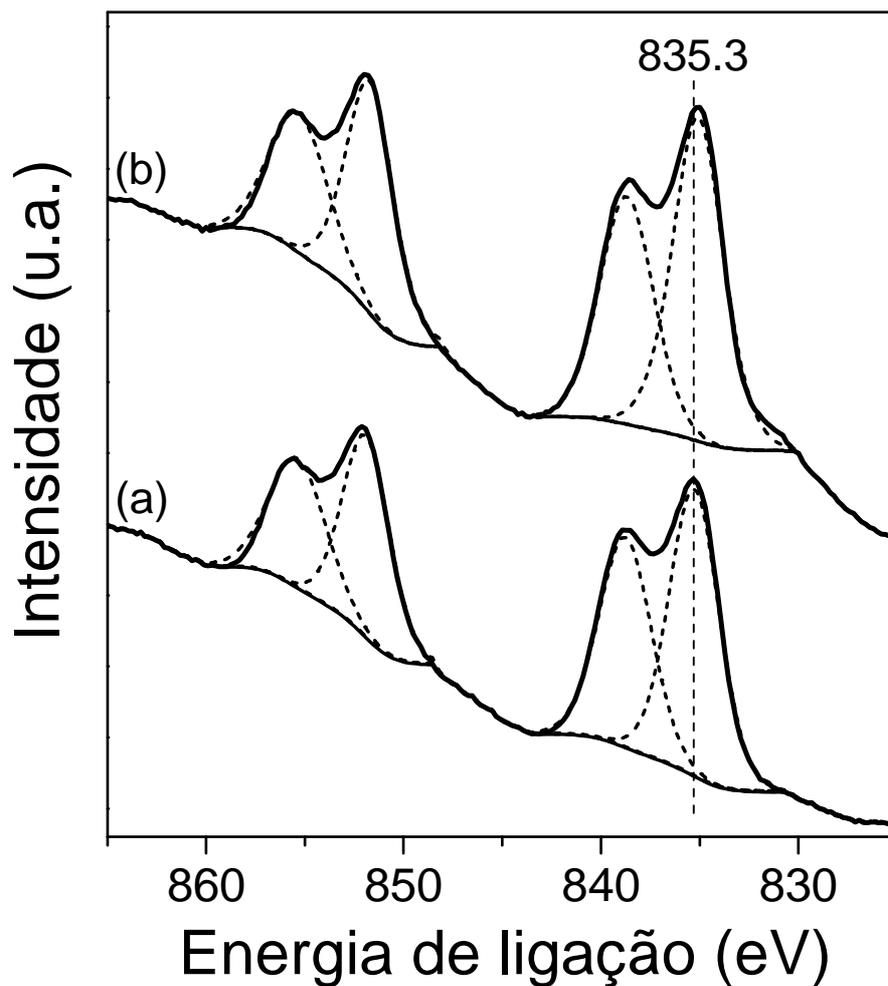


FIGURA 5.12: Espectros de XPS na região do La 3d para os catalisadores oxidados e reduzidos a 500 °C. (a) Pd/12LaAl\_oxi. E (b) Pd/12LaAl\_red.

TABELA 5.3: Parâmetros XPS para os catalisadores oxidados e reduzidos.

Catalisadores	Energia de ligação					Razão atômica	
	Al 2p	O 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	La 3d <sub>5/2</sub>	C 1s	Pd/Al	La/Al
Pd/Al_oxi.	74,2	531,2	336,1	--	284,4	0,017	--
Pd/Al_red.	74,2	530,9	334,9	--	284,4	0,016	--
Pd/12LaAl_oxi	74,2	531,2	336,6	835,3	284,7	0,037	0,026
Pd/12LaAl_red	74,1	530,8	334,9	835,0	284,4	0,027	0,030

Na Figura 5.11, os espectros de XPS dos catalisadores de Pd/Al\_SG e Pd/12LaAl\_SG oxidados apresentam picos na região do Pd  $3d_{5/2}$  em 336,1 e 336,6 eV, respectivamente. No entanto, a amostra de Pd/Al\_SG também apresenta um ombro a menor energia, em torno de 335,0 eV. De acordo com os trabalhos da literatura [57,96-99], os valores de energia de ligação entre 336,1 – 336,6 eV estão relacionados a espécies oxidadas do Pd<sup>2+</sup>, já a espécie em 335,0 eV, esta se relaciona com a presença de espécies de Pd<sup>0</sup>. Assim como discutido no capítulo anterior, esperava-se encontrar apenas espécies de Pd<sup>2+</sup>, mas pelo fato das espécies de Pd<sup>2+</sup> serem facilmente reduzidas a Pd<sup>+</sup> ou Pd<sup>0</sup>, estas espécies podem ser formadas por meio da incidência do feixe de raios X no início da realização destas medidas.

Após a redução em 5%H<sub>2</sub>/He a 500 °C, a energia de ligação do Pd  $3d_{5/2}$  para ambas as amostras de Pd foi deslocada para a posição de 334,9 eV. A posição do pico do Pd  $3d_{5/2}$  neste valor de energia é característico de espécies de Pd<sup>0</sup> e está 0,2 eV abaixo do valor encontrado para o padrão de uma folha de Pd<sup>0</sup>, porém, muito próximo do erro na escala de medida (0,1 eV) [57,100].

Quando se analisa o espectro de XPS na região do La  $3d_{5/2}$  (Figura 5.12 e Tabela 5.3), observa-se que há um pequeno deslocamento, em torno de 0,3 eV, antes e após a redução do catalisador de Pd/12LaAl\_SG. Apesar de ser um pouco maior, ~ 0,2 eV, em relação a amostra de Pd/12LaAl\_Com, este deslocamento na região do La  $3d_{5/2}$  não promove modificações significativas no estado eletrônico e na razão atômica do Pd na superfície do catalisador. Ou seja, após a redução em H<sub>2</sub> a 500 °C, a razão Pd:Al diminuiu de 0,037 para 0,027 e a razão La:Al aumentou muito pouco, de 0,026 para 0,030. Estes valores encontrados são inferiores aos observados para a amostra de Pd/12LaAl\_Com após o mesmo tratamento térmico.

A partir destas informações e analisando-se os resultados de XPS e FTIR-CO conjuntamente, pode-se sugerir que a adição de La<sup>3+</sup> nos suportes obtidos pelo método sol gel promove apenas uma pequena mudança na estrutura superficial e eletrônica do Pd presente na superfície do catalisador. Além disso, esta mudança foi muito menos pronunciada em relação as amostras de Pd impregnadas nos suportes (x)LaAl obtidos a partir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. Este fato ficou evidenciado pela ausência de bandas na região de 2027 cm<sup>-1</sup> durante os ensaios de dessorção do CO nos espectros de FTIR-CO, por um menor deslocamento na posição do pico do Pd

$3d_{5/2}$  em direção a menor energia e por uma menor variação nas razões atômicas Pd:Al e La:Al após tratamento em  $H_2$  a 500 °C. Assim, admite-se que a adição do lantânio durante a etapa de preparação do suporte pelo método sol gel direcione a formação de estruturas amorfas quando este suporte foi calcinado a 850 °C e a estruturas do tipo aluminato de lantânio ( $LaAlO_3$ ) quando o suporte foi calcinado a 950 °C. Estas estruturas se localizam preferencialmente no interior ou *bulk* do suporte, e após a impregnação do Pd estas espécies permanecem em maior quantidade no interior do catalisador. Isto acontece, pois a redução da amostra de Pd/LaAl\_SG a 500 °C em  $H_2$  não favorece o recobrimento e o aumento da concentração de La e, conseqüentemente, a diminuição da quantidade de Pd na superfície do catalisador.

## 5.2 – Testes catalíticos

### 5.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>

Os parâmetros cinéticos de Arrhenius, valores de energia de ativação aparente ( $E_{a,ap}$ ), frequência de reação aparente ( $TOF_{ap}$ ) e consumo de CH<sub>4</sub> a 510 °C na reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub> para os catalisadores de Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 5.13 e na Tabela 5.4, respectivamente.

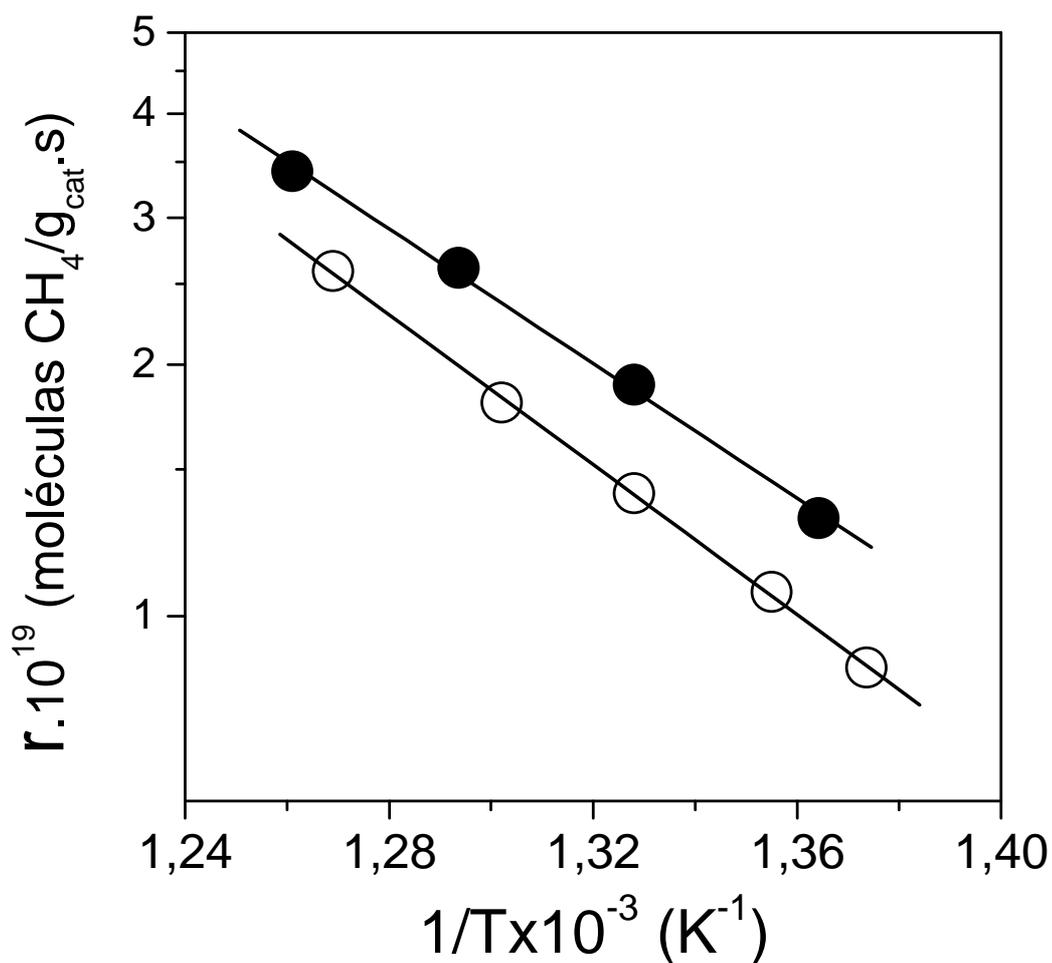


FIGURA 5.13: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.

TABELA 5.4. Energia de ativação aparente ( $E_{a_{ap}}$ ), frequência de reação aparente ( $TOF_{ap}$ ) e velocidade de consumo de metano ( $r_{CH_4}$ ) para reação de reforma a vapor do  $CH_4$  a 510 °C.

Catalisadores	$E_{a_{ap}}$ (kJ/mol)	$TOF_{ap}$ ( $s^{-1}$ )	$r_{CH_4} \cdot 10^{19}$ (moléculas/g.mol)
Pd/Al	85,0	0,9	2,4
Pd/12LaAl	77,2	1,6	3,2

A partir da Figura 5.13 e da Tabela 5.4, observa-se valores de  $E_{a_{ap}}$  entre 85 e 77 kJ/mol, frequência de reação entre 0,9 e 1,6  $s^{-1}$  e consumo de  $CH_4$  em torno de  $3 \cdot 10^{19}$  moléculas  $CH_4/g.s$  para os catalisadores de Pd impregnados nos suportes obtidos pelo método sol gel. Estes valores de atividade estão próximos dos encontrados no nosso grupo de pesquisa para os catalisadores de Pd/(x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/(x)CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos a partir da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial [1,2] e similares aos de outros metais como Ni, Pt e Rh na reação de reforma a vapor do  $CH_4$  [7,36-38,102]. Assim como observado no capítulo anterior para os catalisadores de Pd/(x)LaAl\_Com, a adição de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também promove uma diminuição nos valores de  $E_{a_{ap}}$  e um aumento do  $TOF_{ap}$  e consumo de  $CH_4$ . Todavia, este aumento de atividade foi inferior ao observado anteriormente.

Os estudos de ativação do  $CH_4$  utilizando os modelos de superfície sugerem que a ativação da ligação C-H é sensível ao tipo de estrutura superficial do metal, onde os sítios do tipo cantos ou bordas se mostram mais ativos que os do tipo terraços. WEI e IGLESIA [36-39] demonstram que a etapa limitante das reações de reforma é a ativação do  $CH_4$ , que ocorre por meio da quebra da ligação C-H e se passa exclusivamente na superfície do metal, não sendo afetada pela presença dos co-reagentes ( $CO_2$  e  $H_2O$ ). Os autores também mostraram que o aumento nos valores de TOF estavam relacionados apenas com o aumento da dispersão do metal ativo sobre os catalisadores.

Ao contrário de WEI e IGLESIA, JONES e colaboradores [40] mostraram que a reação de reforma a vapor do  $CH_4$  pode apresentar mais que uma etapa determinante. Os autores reportaram que a etapa de ativação e remoção do carbono quimissorvido ( $C^*$ ) é termodinamicamente desfavorável e pode ser a etapa limitante da reação na temperatura próxima de 510 °C. Desta forma, um real aumento de atividade para os catalisadores de Pd somente será observado quando

houver um equilíbrio entre as etapas termodinamicamente mais energéticas da reação de reforma, neste caso, a ativação do CH<sub>4</sub> e a remoção de espécies de carbono quimissorvido.

A partir do que foi reportado e dos resultados obtidos, verifica-se que a adição do promotor La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a etapa de preparação da alumina pelo método sol gel não promoveu um aumento significativo nos valores de atividade do Pd na reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>, como foi observado quando se realizou a impregnação da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma solução de nitrato de lantânio. Para o catalisador de Pd/12LaAl\_SG, sugere-se que uma maior percentagem do La<sup>3+</sup> deve estar no *bulk* da amostra, possivelmente formando estruturas amorfas ou estruturas do tipo aluminato de lantânio no interior da alumina, como verificado nos resultados DRX e fisissorção de N<sub>2</sub>. Após redução em H<sub>2</sub> a 500 °C ou mesmo em atmosfera de reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>, estas espécies de La ou LaO<sub>x</sub> possuem uma baixa tendência de se sobreporem até a superfície para formar espécies interfaciais do tipo Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>O-La com as partículas de Pd. Assim, a pequena quantidade de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se encontra na superfície do catalisador não será capaz de formar sítios de Pd de maior densidade eletrônica ou espécies interfaciais que auxiliem tanto no aumento de velocidade de ativação do CH<sub>4</sub> como na remoção de espécies de carbono quimissorvido (C\*).

### 5.2.2 – Ensaio de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>

Os resultados de atividade e estabilidade na reação de reforma autotérmica do metano (ATR) utilizando-se a composição de alimentação CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:0,5:0,66 para os catalisadores de Pd/(x)LaAl\_SG estão apresentados na Figura 5.14.

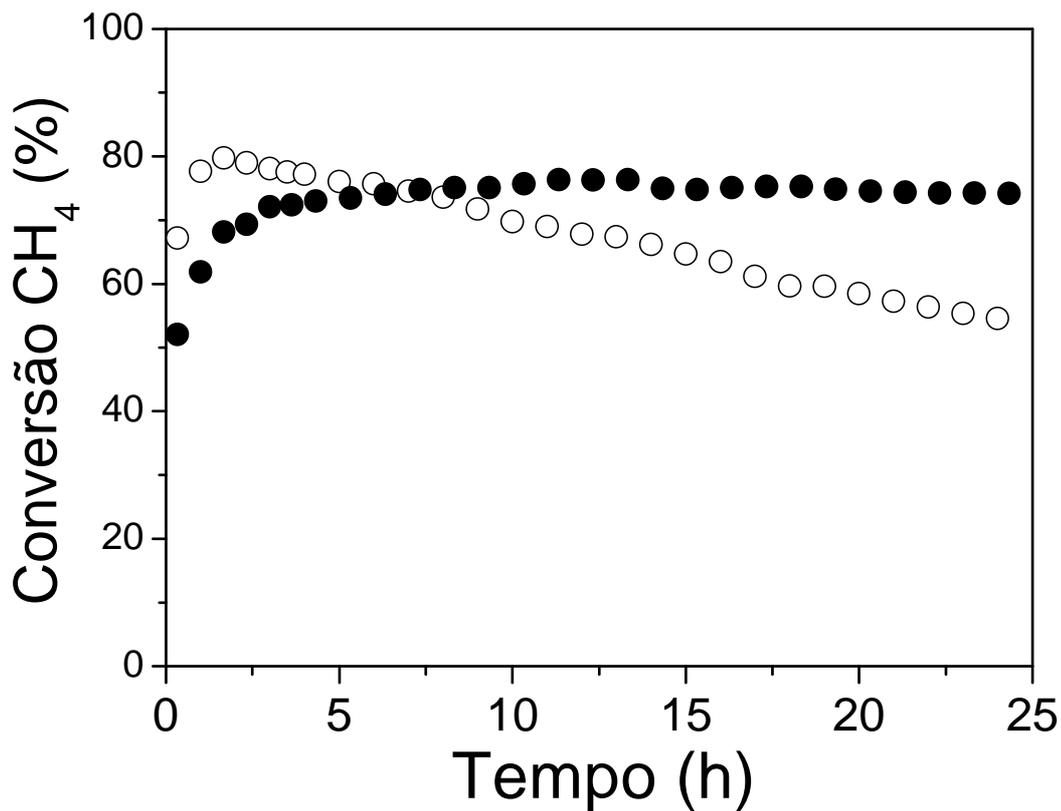


FIGURA 5.14: Conversão de CH<sub>4</sub> a 800 °C na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.

Os resultados de seletividade para os gases H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores de Pd/(x)LaAl\_SG estão apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente.

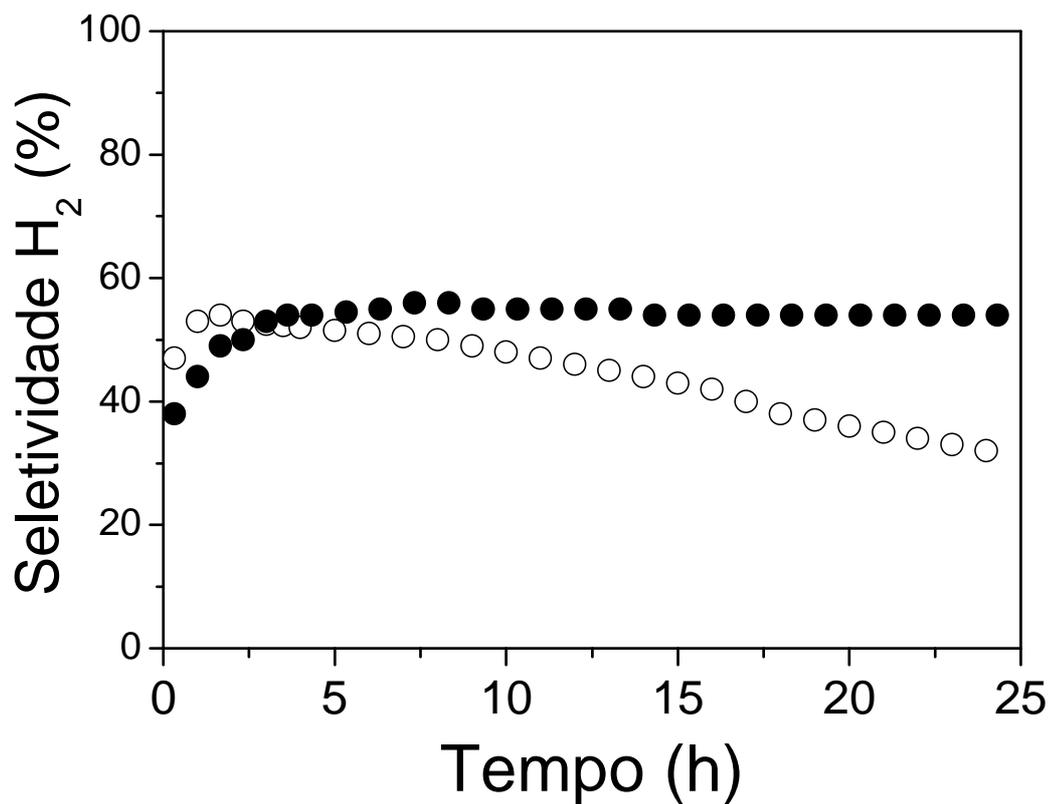


FIGURA 5.15: Seletividade para H<sub>2</sub> a 800 °C na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.

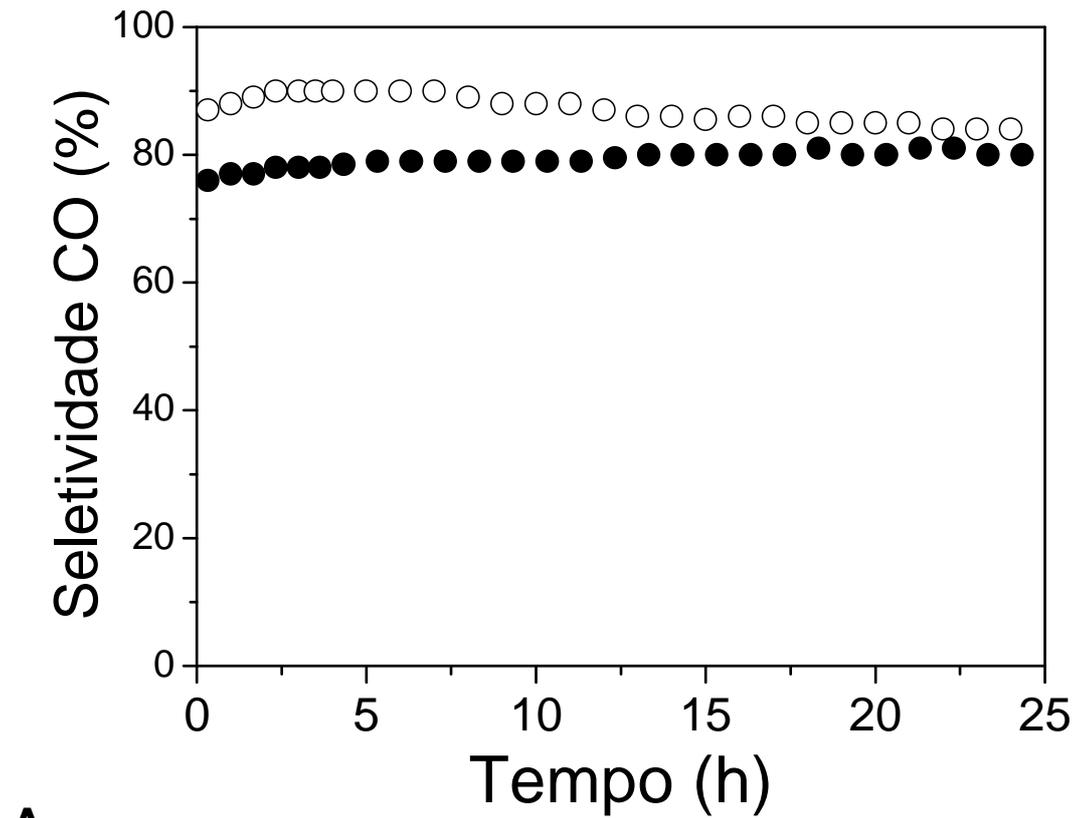
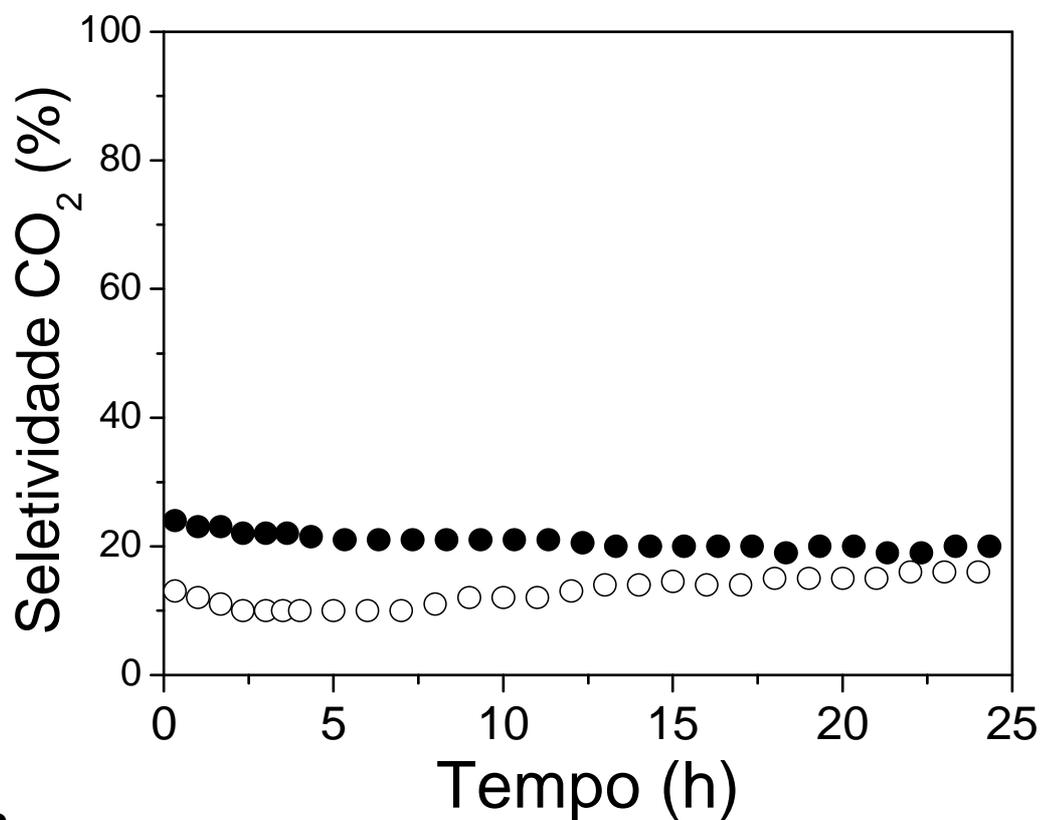
**A****B**

FIGURA 5.16: Seletividade para CO (A) e CO<sub>2</sub> (B) a 800 °C na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para os catalisadores: (○) Pd/Al e (●) Pd/12LaAl.

Nos ensaios de ATR, o perfil da curva de conversão de CH<sub>4</sub> em função do tempo para o catalisador de Pd/Al apresentou um período inicial de indução, onde a conversão de CH<sub>4</sub> atingiu um valor máximo de 80 % próximo a 2 horas de reação. Após este período de indução, este catalisador desativou significativamente, terminando as 24 h de reação com uma atividade abaixo de 60 %. O perfil de conversão desta amostra se assemelha muito com a da amostra de Pd/Al obtida a partir da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. Entretanto, a atividade da amostra de Pd/Al\_SG apresentou-se mais elevada. O catalisador de Pd/12LaAl\_SG apresentou uma atividade mais baixa e uma ativação mais lenta em relação ao catalisador de Pd/Al\_SG nas primeiras horas de reação. Por outro lado, após 15 h de reação, esta amostra atingiu uma conversão máxima em torno de 80 % e manteve-se estável durante as 24 h de reação.

Quanto a seletividade para H<sub>2</sub>, esta apresentou um comportamento muito parecido em relação à conversão de CH<sub>4</sub>, assim como observado anteriormente para os catalisadores de Pd/(x)LaAl\_Com. Já a seletividade para CO e CO<sub>2</sub>, estas permaneceram estáveis durante as 24 h de reação.

Com a finalidade de compreender os perfis de atividade e estabilidade na ATR, realizou-se a caracterização dos catalisadores após a reação utilizando a técnica de termogravimetria (TG), especialmente para quantificar a concentração de espécies de carbono quimissorvido (C\*) após a reação. Os perfis de perda de massa (%) e análise térmica diferencial (DTA) em função do aumento de temperatura para os catalisadores de Pd/Al\_SG e Pd/12LaAl\_SG estão apresentados na Figura 5.17.

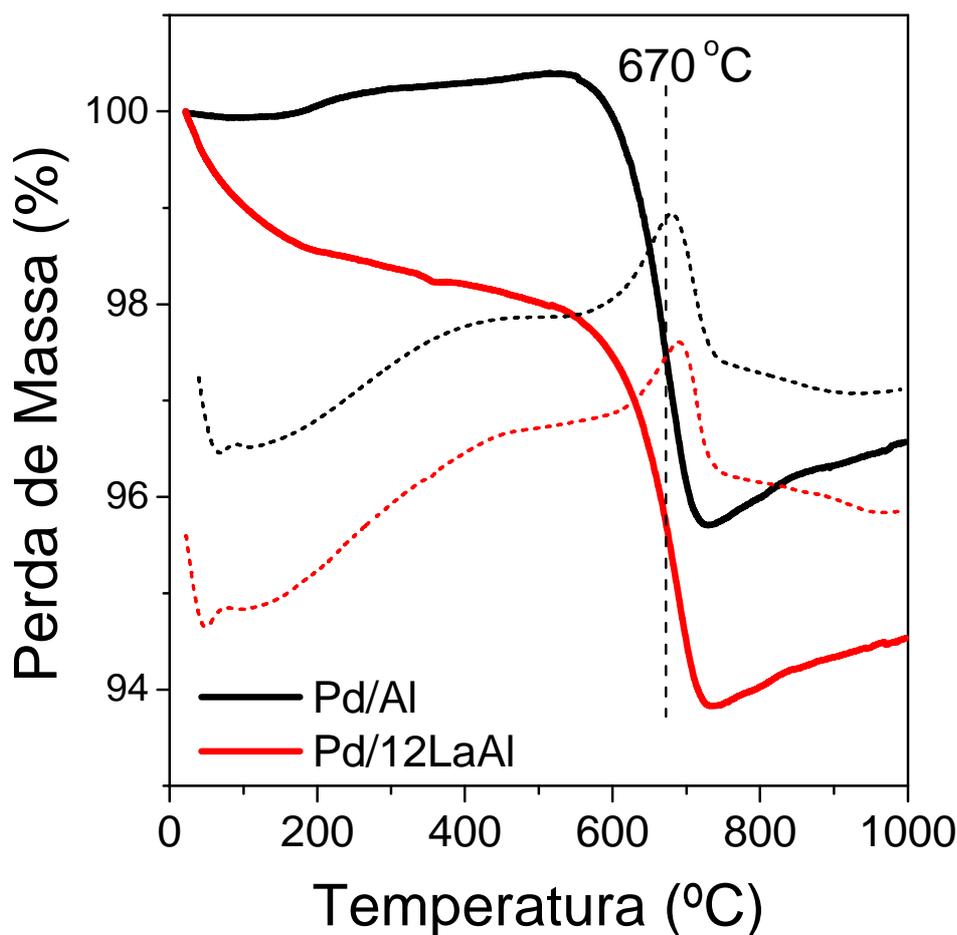


FIGURA 5.17: Termogravimetria dos catalisadores de Pd após 24 h de ATR.

Para a amostra de Pd/12LaAl, observou-se uma perda de massa até a temperatura de 500 °C, que não foi observada para a amostra de Pd/Al. Este perfil de perda de massa se assemelha a de uma fisissorção ou quimissorção de vapor de água ou mesmo a retirada de grupos hidroxilas provenientes de uma secagem não adequada da amostra após a ATR. Neste caso, uma pequena quantidade de água permaneceu no leito do catalisador após a reação.

Após a temperatura de 500 °C, observou-se que ambos os catalisadores de Pd apresentam uma perda de massa de mesma amplitude, em torno de 4 %, próximo a 670 °C. Já em relação às curvas de análise térmica diferencial (DTA), estas apresentaram um pico principal exotérmico na mesma temperatura que ocorreu a perda de massa. De acordo com o trabalho da literatura [108], a perda de massa e o pico exotérmico observados nos gráficos de TG e DTA, respectivamente, nesta região de temperatura estão relacionados com a oxidação ou queima de espécies de carbono (C\*) do tipo grafítico ou carbono encapsulante (recobre as partículas de Pd) com o oxigênio da alimentação.

Diante destes resultados apresentados e realizando-se uma comparação com os obtidos no capítulo anterior para os catalisadores de Pd/(x)LaAl\_Com, a desativação da amostra de Pd/Al\_SG possivelmente se relaciona com o crescimento dos cristalitos de Pd durante todo o tempo que o catalisador manteve-se a 800 °C em atmosfera de reação. Esta comparação é realizada, mesmo com a falta das imagens de TEM destas amostras após a ATR, se baseando na semelhança dos perfis das curvas de conversão de CH<sub>4</sub> e seletividade a H<sub>2</sub> que ambas as amostras de Pd/Al\_Com e Pd/Al\_SG apresentaram nas 24 h de reação. Neste caso, pode-se sugerir também que a desativação da amostra de Pd/Al durante a ATR possivelmente não se relaciona com a formação de espécies carbonáceas (C\*), pois a quantidade de C\* formada durante toda a reação foi pequena (~ 4%) e de mesma amplitude em relação a amostra de Pd/Al\_Com.

Apesar do catalisador de Pd suportado sobre a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida pelo método sol gel apresentar uma maior estabilidade térmica em relação a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, pelo fato deste catalisador atingir uma maior estabilidade ao final da ATR (54 % de conversão e 37 %, respectivamente), este catalisador de Pd também deve apresentar o processo de sinterização de suas partículas, como foi observado nas imagens de TEM para o catalisador de Pd/Al\_Com. Neste caso, a sinterização da fase ativa pode ocorrer por meio do mecanismo de Ostwald ripening, Figura 5.18, ou mais provavelmente pela sinterização e posterior transição de fase da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para outras fases termicamente mais estáveis em condições hidrotermais e de alta temperatura. Esta última hipótese se destaca pelo fato do catalisador de Pd, impregnado sobre a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol gel, apresentar uma maior estabilidade térmica e conseqüentemente uma maior atividade na ATR após 24 h em relação a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. Além disso, FERREIRA e colaboradores [102] observaram por TEM uma mudança na morfologia da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, através do crescimento e da maior cristalização destas partículas de alumina obtidas pelo método sol gel após os ensaios de ATR a 800 °C por 24 h.

Com relação ao catalisador de Pd/12LaAl\_SG, o aumento de atividade e estabilidade durante a reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> deve estar relacionado a presença do lantânio principalmente no *bulk* do catalisador. Para este catalisador, a atividade manteve-se constante após 15 h de reação, não apresentando sequer uma pequena desativação ao final da ATR, como observado para a amostra de Pd/12LaAl\_Com. Desta forma, a adição do La<sup>3+</sup> durante a etapa

de síntese proporciona uma alta estabilidade térmica ao suporte 12LaAl. Esta alta estabilidade térmica pode ser responsável em manter os valores de área específica, porosidade e dispersão do Pd e estes por sua vez, em manter os valores de atividade e estabilidade durante toda a reação de ATR.

### 5.3 – Conclusões parciais

Os resultados de fisissorção de  $N_2$  dos catalisadores de Pd impregnados sobre os suportes obtidos pelo método sol gel apresentam valores de  $S_{BET}$  e  $V_P$  superiores em relação aos catalisadores de Pd impregnados nos suportes obtidos a partir da  $\gamma-Al_2O_3$  comercial. Estes maiores valores de  $S_{BET}$  e  $V_P$  favorecem uma maior dispersão das partículas de Pd sobre a superfície destes suportes, como verificado nos resultados de reação de desidrogenação do cicloexano.

A comparação dos resultados de fisissorção de  $N_2$  entre os catalisadores de Pd, impregnados sobre os suportes obtidos pelo sol gel, mostrou que os valores de  $S_{BET}$  e  $V_P$  para a amostra contendo lantânio são aproximadamente 40 % maiores em relação ao de Pd/Al. Estes maiores valores estão relacionados a uma maior porosidade e uma distribuição de tamanho de poros mais abrangente da amostra de Pd/12LaAl em relação à amostra de Pd/Al. A diferença nos valores de  $S_{BET}$  e  $V_P$  deve estar relacionada a presença do  $La^{3+}$  na estrutura da  $Al_2O_3$  durante a etapa de formação do suporte pelo método sol gel.

A presença do  $La^{3+}$  na estrutura da alumina durante a etapa de síntese foi confirmada pelos resultados de TG e DRX. Os difratogramas de raios X do precursor e do suporte 12LaAl calcinado a 850 °C apresentam uma baixa cristalinidade, característico de um material amorfo. No entanto, observou-se a formação de uma estrutura do tipo aluminato de lantânio ( $LaAlO_3$ ) após a calcinação desta amostra a 950 °C.

A adição do  $La^{3+}$  pelo método sol gel não promoveu uma mudança na estrutura superficial e eletrônica das partículas de Pd na superfície do catalisador Pd/12LaAl\_SG, conforme foi observado para os catalisadores de Pd/(x)LaAl\_Com. O recobrimento parcial do  $Pd^0$  por espécies reduzidas do suporte foi muito pequeno ou quase inexistente. Este fato ficou evidenciado por: i) ausência de bandas de CO adsorvido na região de 2027  $cm^{-1}$  durante os ensaios de TPD-CO, e ii) pelo pequeno deslocamento na posição do pico do  $Pd^0$  3d<sub>5/2</sub> em direção a menor energia de ligação (334,9 eV) e pela pequena variação nas razões atômicas Pd:Al e La:Al após tratamento em  $H_2$  a 500 °C, nos resultados de XPS.

Apesar da adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  não ter promovido uma mudança na estrutura superficial e eletrônica do catalisador Pd/12LaAl\_SG, a presença do  $\text{La}^{3+}$  no *bulk* do catalisador promoveu uma alta atividade e estabilidade catalítica na reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . Durante a ATR, a conversão de  $\text{CH}_4$  manteve-se constante após 15 h de reação, não apresentando sequer uma pequena desativação ao final das 24 h. Neste sentido, a presença do  $\text{La}^{3+}$  durante a etapa de síntese promove uma alta estabilidade térmica ao suporte 12LaAl e ao catalisador de Pd/12LaAl\_SG. Esta alta estabilidade térmica é responsável em manter os valores de área específica, porosidade e a dispersão do Pd e estes por sua vez, em manter os valores de atividade e estabilidade durante toda a reação de ATR.

## **6 – Efeito do conteúdo de Pd nas propriedades superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de (y)Pd/(x)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH<sub>4</sub>.**

Neste último capítulo será abordado o efeito do conteúdo de Pd, 0,5; 1 e 2 % em massa, nas propriedades superficiais, eletrônicas e catalíticas das amostras de (y)Pd/(x)LaAl nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH<sub>4</sub>. De maneira geral, a variação do teor de metal ativo adicionado ao suporte promove modificações no tamanho e na dispersão das partículas de Pd e estas por sua vez, promovem modificações na interface metal-suporte, na estrutura eletrônica e, sobretudo, nos valores de atividade e estabilidade nas reações de reforma do CH<sub>4</sub>. Assim como no capítulo 4, os suportes e catalisadores foram preparados via impregnação úmida, utilizando soluções aquosas de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, a partir de uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, caracterizados por diferentes técnicas e avaliados nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH<sub>4</sub>.

### **6.1 – Caracterização dos catalisadores**

#### **6.1.1 – Propriedades texturais**

Os valores de área específica e volume total de poros obtidos através da fisissorção de N<sub>2</sub> e os valores de velocidade de reação para a desidrogenação do cicloexano para os catalisadores (y)Pd/(x)LaAl estão apresentados na Tabela 6.1.

TABELA 6.1: Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_p$ ) e taxa de reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores (y)Pd/(x)LaAl.

Catalisadores	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Taxa $\text{C}_6\text{H}_{12} \cdot 10^{19}$ molec./g.s
0,5Pd/Al	129	0,21	0,146
1Pd/Al	126	0,20	0,155
2Pd/Al	124	0,19	0,169
0,5Pd/12LaAl	103 (111)*	0,13 (0,15)*	0,095
1Pd/12LaAl	98 (111)*	0,13 (0,15)*	0,123
2Pd/12LaAl	94 (110)*	0,12 (0,15)*	0,131

\* Valores de área específica e volume total de poros calculados por unidade de massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contida no suporte

A partir dos resultados de fisissorção de  $\text{N}_2$ , verifica-se que os valores de área específica e volume total de poros para os catalisadores de (y)Pd/Al estão na faixa de 124 – 129  $\text{m}^2/\text{g}$  e 0,19 – 0,21  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. Estes valores estão próximos de 131  $\text{m}^2/\text{g}$  e 0,23  $\text{cm}^3/\text{g}$  encontrado para o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para estes catalisadores, não se observa uma queda expressiva nos valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  com o aumento do conteúdo de Pd. Estes resultados mostram que a variação do conteúdo de Pd não influenciou nas propriedades texturais destas amostras.

Para os catalisadores de (y)Pd/12LaAl, também não se observa uma variação expressiva nas propriedades texturais com o aumento do conteúdo de Pd. Todavia, os resultados de fisissorção de  $\text{N}_2$  mostraram uma queda nos valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  destas amostras em relação as de (y)Pd/Al. Este decréscimo nos valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  sugere que o  $\text{La}^{3+}$  deve estar disperso na superfície e no bulk da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , possivelmente ocupando os poros presentes na sua estrutura. A presença do lantânio nestes poros dificulta a sinterização e a transformação de fase da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperatura em torno de 800 a 1000  $^\circ\text{C}$ , fazendo com que este processo possa ocorrer a uma temperatura mais elevada, acima de 1100  $^\circ\text{C}$  [15,68].

Os resultados de velocidade de reação para a desidrogenação do cicloexano (Tabela 6.1) mostram um aumento da taxa de velocidade com o aumento do conteúdo de Pd para ambas as séries de catalisadores de Pd impregnados nos suportes Al e 12LaAl. Pelo fato da velocidade de reação de desidrogenação do

cicloexano estar relacionada com a quantidade de sítios de Pd superficiais, os resultados mostram um aumento da densidade de sítios de Pd expostos com o aumento do conteúdo de Pd. Porém, o aumento na taxa de velocidade não é proporcional ao aumento da quantidade de metal adicionado. Assim, a maior dispersão das partículas de Pd sobre os suportes Al e 12LaAl possivelmente será encontrada para os catalisadores com um menor conteúdo de Pd (0,5 e 1%).

Quando se compara a velocidade de reação de desidrogenação do cicloexano entre os catalisadores de (y)Pd/Al e (y)Pd/12LaAl, contendo a mesma percentagem do metal, observa-se uma diminuição nos valores para os catalisadores contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A queda nos valores de velocidade de reação poderia ser relacionada aos menores valores de área específica e volume total de poros destas amostras, como se observa na Tabela 6.1. Entretanto, como discutido no capítulo 4, este decréscimo na taxa de reação para a desidrogenação do cicloexano não pode ser baseado simplesmente pela variação nos valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_{\text{P}}$ . Estes resultados serão mais bem avaliados juntamente com os resultados de FTIR-CO e XPS.

### 6.1.2 – Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores de (y)Pd/Al e (y)Pd/12LaAl com diferentes conteúdos de Pd estão apresentados na Figura 6.1.

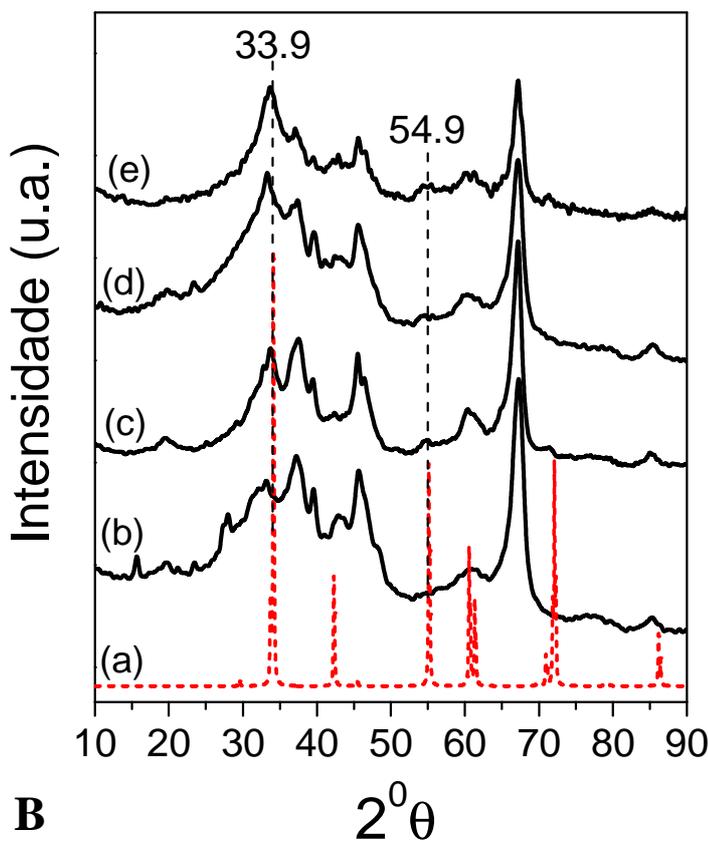
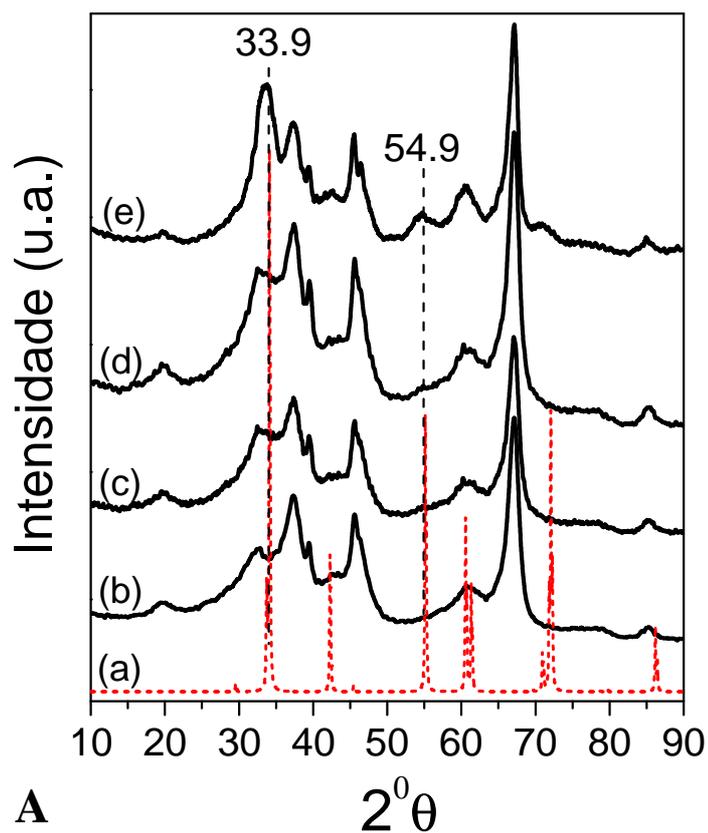


FIGURA 6.1: DRX dos catalisadores: **A** ( $\gamma$ )Pd/Al. (a) padrão PdO;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 0,5Pd/Al; (d) 1Pd/Al e (e) 2Pd/Al. **B** ( $\gamma$ )Pd/12LaAl. (a) padrão PdO; (b) suporte 12LaAl; (c) 0,5Pd/12LaAl; (d) 1Pd/12LaAl e (e) 2Pd/12LaAl.

Os difratogramas de raios X do suporte  $\gamma$ -alumina e dos catalisadores de (y)Pd/Al, com y = 0,5; 1 e 2 % em massa, apresentam picos de difração relacionados à fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma cúbica [80]. Além destes, observa-se também picos de difração em  $2\theta = 33,9$  e  $54,9^\circ$ , característicos da estrutura cúbica do PdO, somente para amostra de 2Pd/Al. A formação da fase PdO deve ser baseada pelo pico em  $54,9^\circ$ , pois o pico em  $34,9^\circ$  deve ser uma soma dos picos referentes as fases PdO e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A formação da fase PdO na forma cúbica para a amostra de 2Pd/Al possivelmente se relaciona a uma pequena aglomeração do óxido de paládio para os catalisadores com maior conteúdo do metal impregnado

Assim como observado para os catalisadores de (y)Pd/Al, as amostras de (y)Pd/12LaAl também apresentam picos de difração relacionados à estrutura  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80]. Nestes difratogramas, não se observa picos referentes à estrutura do óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na forma hexagonal, assim como verificado no capítulo 4. Quanto à formação da fase PdO na forma cúbica, em  $2\theta = 33,9$  e  $54,9^\circ$ , esta é encontrada apenas para a amostra de 2Pd/12LaAl, possivelmente devido a uma pequena aglomeração do PdO para a amostra com maior conteúdo de metal, assim como verificado para as amostras de (y)Pd/Al.

### **6.1.3 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível**

Os espectros de reflectância difusa na região do Ultravioleta e Visível (DRS) para os catalisadores de (y)Pd/(x)LaAl estão apresentados na Figura 6.3.

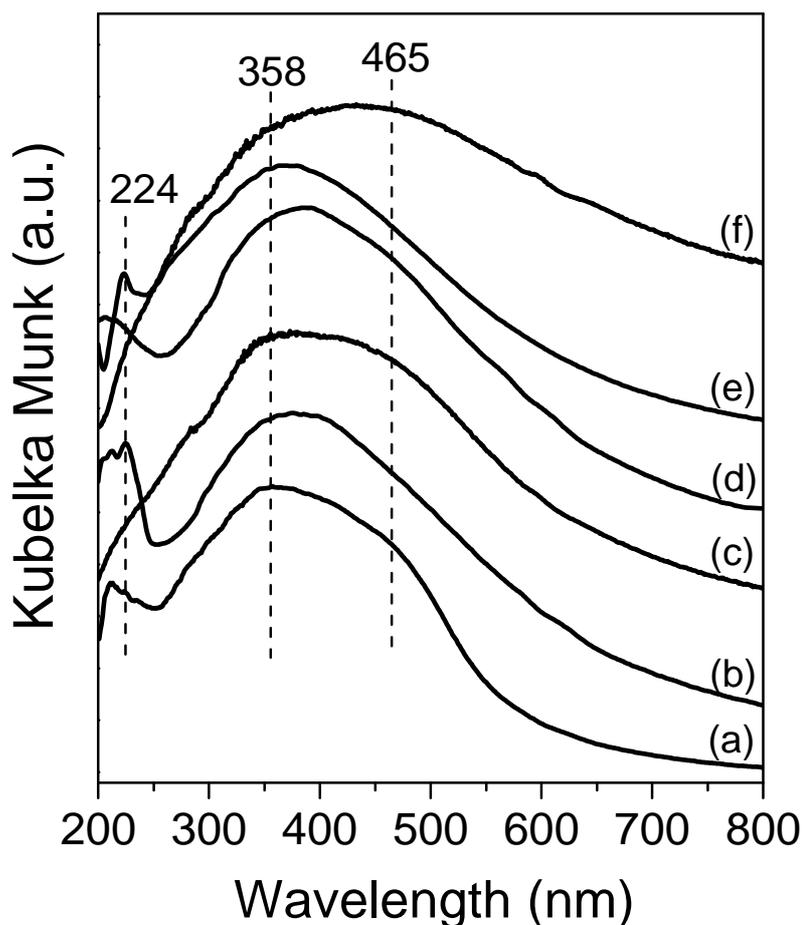


FIGURA 6.2: Espectros de DRS: (a) 0,5Pd/Al; (b) 1Pd/Al; (c) 2Pd/Al; (d) 0,5Pd/12LaAl; (e) 1Pd/12LaAl e (f) 2Pd/12LaAl.

Os espectros de refletância difusa na região do Ultravioleta e Visível dos catalisadores de (y)Pd/(x)LaAl apresentam bandas na região de 224, 358 e 465 nm. De acordo com os trabalhos da literatura [86-88], a banda posicionada em menor comprimento de onda, 224 nm, está relacionada à transferência de carga dos ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ) para os cátions de paládio ( $Pd^{2+}$ ) nas espécies de óxido de paládio, enquanto que as bandas em maior comprimento de onda, 358 e 465 nm, podem ser relacionadas à transição de elétrons entre orbitais d-d nas espécies de PdO.

Para ambas as séries de catalisadores de Pd impregnados sobre os suportes  $\gamma-Al_2O_3$  e 12LaAl o aumento no conteúdo do metal proporcionou uma diminuição na intensidade da banda centrada em 224 nm, acompanhada de um aumento na intensidade da banda em 465 nm, principalmente para as amostras com 2 % em massa de Pd. A exceção foi a amostra de 1Pd/Al que apresentou uma maior intensidade da banda em 224 nm em relação a amostra de 0,5Pd/Al. De acordo com

RAKAI e colaboradores [86], a presença de bandas de transferência de carga em menor comprimento de onda e a menor intensidade das bandas de transição eletrônica d-d na região de maior comprimento de onda, observadas para as amostras com menor conteúdo de Pd, 0,5 e 1%, estão relacionadas a pequenas partículas do PdO interagindo com oxigênio do suporte. Em contrapartida, a ausência de bandas de transferência de carga e a presença de duas bandas na região de transição eletrônica d-d, 358 e 465 nm, observadas para os catalisadores com maior conteúdo de Pd, 2%, caracterizam a formação de cristalitos de PdO de maior tamanho e menor interação com o suporte. Estes resultados estão de acordo com os menores valores de dispersão aparente do Pd na reação de desidrogenação de cicloexano e a presença de picos de difração referentes ao PdO cúbico nos difratogramas de raios X destas amostras contendo 2 % em massa de Pd.

#### **6.1.4 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido**

Os espectros de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores de (y)Pd/Al e (y)Pd/12LaAl reduzidos a 500 °C estão apresentados nas Figuras 6.4 e 6.5, respectivamente.

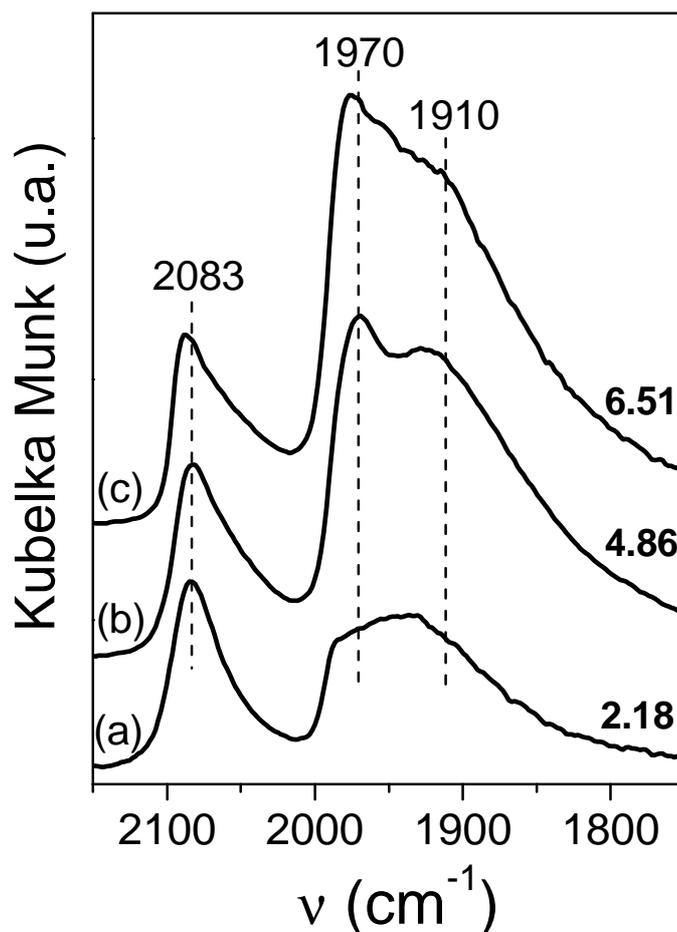


FIGURA 6.3: FTIR-CO dos catalisadores de ( $\gamma$ )Pd/Al reduzidos a 500 °C. (a) 0,5Pd/Al; (b) 1Pd/Al e (c) 2Pd/Al.

A partir da Figura 6.4, verifica-se que os espectros de FTIR-CO dos catalisadores de ( $\gamma$ )Pd/Al apresentam 3 bandas. Na região de baixa frequência (BF), as duas bandas em torno de 1910 e 1970  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a adsorção do CO sobre o Pd<sup>0</sup> na forma bidentada isolada e bidentada conjugada, respectivamente. Já na região de alta frequência (AF), observa-se uma banda em torno de 2083  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a adsorção do CO na forma linear sobre o Pd [32,90-92].

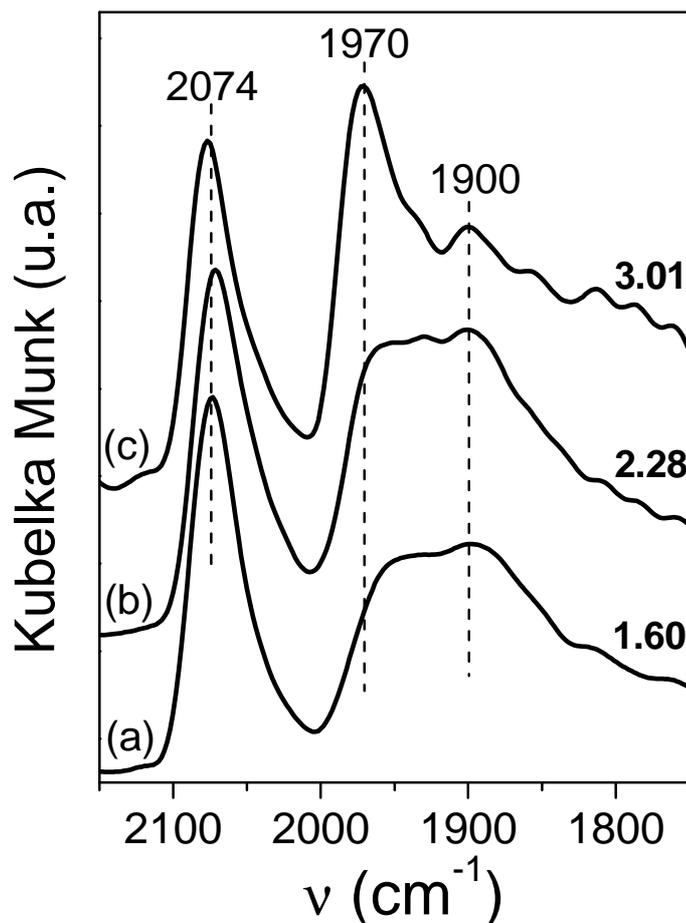


FIGURA 6.4: FTIR-CO dos catalisadores ( $\gamma$ )Pd/12LaAl reduzidos a 500 °C. (a) 0,5Pd/12LaAl; (b) 1Pd/12LaAl e (c) 2Pd/12LaAl.

Assim como observado para os catalisadores de ( $\gamma$ )Pd/Al, as amostras de ( $\gamma$ )Pd/12LaAl também apresentam duas bandas na região de baixa frequência (1900 e 1970  $\text{cm}^{-1}$ ) e uma banda na região de alta frequência (2074  $\text{cm}^{-1}$ ). As bandas em BF relacionam-se com a adsorção do CO sobre Pd<sup>0</sup> na forma bidentada isolada e bidentada conjugada, respectivamente. Já a banda em AF, esta se relaciona a adsorção de CO sobre Pd<sup>0</sup> na forma linear.

Para ambas as séries de catalisadores de Pd impregnados nos suportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 12LaAl, verifica-se que o aumento do conteúdo de Pd causa um aumento na razão de intensidade das bandas BF/AF. Na Tabela 6.2 encontram-se os valores de razão de bandas BF/AF e os respectivos valores de velocidade de reação de desidrogenação do cicloexano.

TABELA 6.2: Razão de intensidade de bandas BF/AF e taxa de reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores de (y)Pd/(x)12LaAl.

Catalisadores	Razão de bandas (BF/AF)	Taxa C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> .10 <sup>19</sup> Molec./g.s
0,5Pd/Al	2,18	0,146
1Pd/Al	4,86	0,155
2Pd/Al	6,51	0,169
0,5Pd/12LaAl	1,60	0,095
1Pd/12LaAl	2,28	0,123
2Pd/12LaAl	3,01	0,131

Analisando os espectros da Figura 6.4 e os resultados da Tabela 6.2, verifica-se que a relação entre as intensidades das bandas BF/AF para a amostra de 0,5Pd/Al é menor do que nas amostras de 1Pd/Al e 2Pd/Al. Isto ocorre, pois a amostra 0,5Pd/Al apresenta uma maior intensidade da banda situada em alta frequência, mas principalmente, por apresentar uma menor intensidade da banda centrada em 1970 cm<sup>-1</sup> em relação às outras amostras. A variação na intensidade desta banda é muito importante, pois, esta banda se refere a adsorção do CO em sítios de Pd<sup>o</sup> de maior número de coordenação ou sítios de Pd<sup>o</sup> mais planos [93, 94]. Assim, a variação de intensidade desta banda pode dar informações a respeito da distribuição dos cristalitos de Pd<sup>o</sup> na superfície do suporte.

SHEU e colaboradores [95] mostraram uma relação linear entre a queda da razão de intensidade das bandas de adsorção de CO em baixa frequência em relação às bandas em alta frequência (razão BF/AF) com o aumento da dispersão do Pd em catalisadores de Pd/SiO<sub>2</sub>. Os autores mostraram que baixos valores de razão de bandas BF/AF correspondem a uma alta dispersão do Pd sobre suporte. Por outro lado, maiores valores de BF/AF estão relacionados a uma baixa dispersão das partículas de Pd. Desta forma, analisando-se os valores de razão de bandas BF/AF e os valores de velocidade de reação para a desidrogenação do cicloexano pode-se sugerir que o catalisador de 0,5 % de Pd apresenta uma maior dispersão em relação as amostras com 1 e 2 % de Pd sobre a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fato era esperado, pois quanto menor for o conteúdo do metal, mais disperso este deve se encontrar. Além disso, os valores de velocidade de reação para a desidrogenação do cicloexano são aproximados quando se aumentou a quantidade de Pd de 0,5 a 2

% sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o que mostra que há uma quantidade aproximada de fase metálica exposta para os catalisadores de (y)Pd/Al, mesmo com o aumento da carga de Pd. Além do mais, as amostras (y)Pd/Al apresentam um aumento da razão de bandas BF/AF com aumento do conteúdo de Pd. A maior intensidade das bandas na região de baixa frequência, principalmente da banda centrada em  $1970\text{ cm}^{-1}$ , caracteriza uma diminuição da dispersão do Pd com o aumento do conteúdo de 0,5 a 2 % do metal.

Com relação aos catalisadores de (y)Pd/12LaAl, a mesma tendência na relação de bandas BF/AF é encontrada quando se variou o conteúdo de Pd. Neste caso, o catalisador de 0,5Pd/12LaAl também apresentou um menor valor de razão de área BF/AF em relação aos demais catalisadores. Desta forma, esperava-se que este catalisador também apresentasse uma maior dispersão do Pd em relação aos demais catalisadores. Porém, um fato importante a destacar é que a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de (y)Pd/12LaAl causou uma diminuição nos valores de BF/AF em relação as amostras de (y)Pd/Al para uma mesma percentagem de Pd. A diminuição nos valores de BF/AF para as amostras de (y)Pd/12LaAl deveria acarretar num aumento da dispersão do Pd, como proposto por SHEU [95]. Entretanto, os resultados das medidas de desidrogenação do cicloexano mostraram um comportamento oposto, ou seja, a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de (y)Pd/12LaAl promoveu uma queda na quantidade de sítios de Pd expostos, principalmente para a amostra de 0,5%Pd/12LaAl. Esta diminuição nos valores de BF/AF e na quantidade de sítios de Pd expostos deve estar ocorrendo devido a um recobrimento parcial das partículas de Pd por espécies reduzidas do óxido de lantânio do tipo  $\text{LaO}_x$  [99]. Estas espécies do suporte recobrem os sítios de Pd do tipo terraços, situados em BF, e por um efeito geométrico suprimem a adsorção do CO na forma bidentada. Desta forma, o recobrimento dos sítios de Pd de maior coordenação pelas espécies do suporte promove uma menor diminuição na intensidade das bandas de adsorção do CO em alta frequência, em relação às bandas de adsorção de CO de baixa frequência, acompanhados de uma diminuição nos valores de velocidade de reação para a desidrogenação do cicloexano.

Após a adsorção, foram realizados ensaios de dessorção do CO (TPD-CO) por meio do aumento gradativo de temperatura sob o fluxo de  $\text{N}_2$ . Na Figura 6.6 estão apresentados os espectros de TPD-CO da região de alta frequência de cada um dos catalisadores em função do aumento da temperatura.

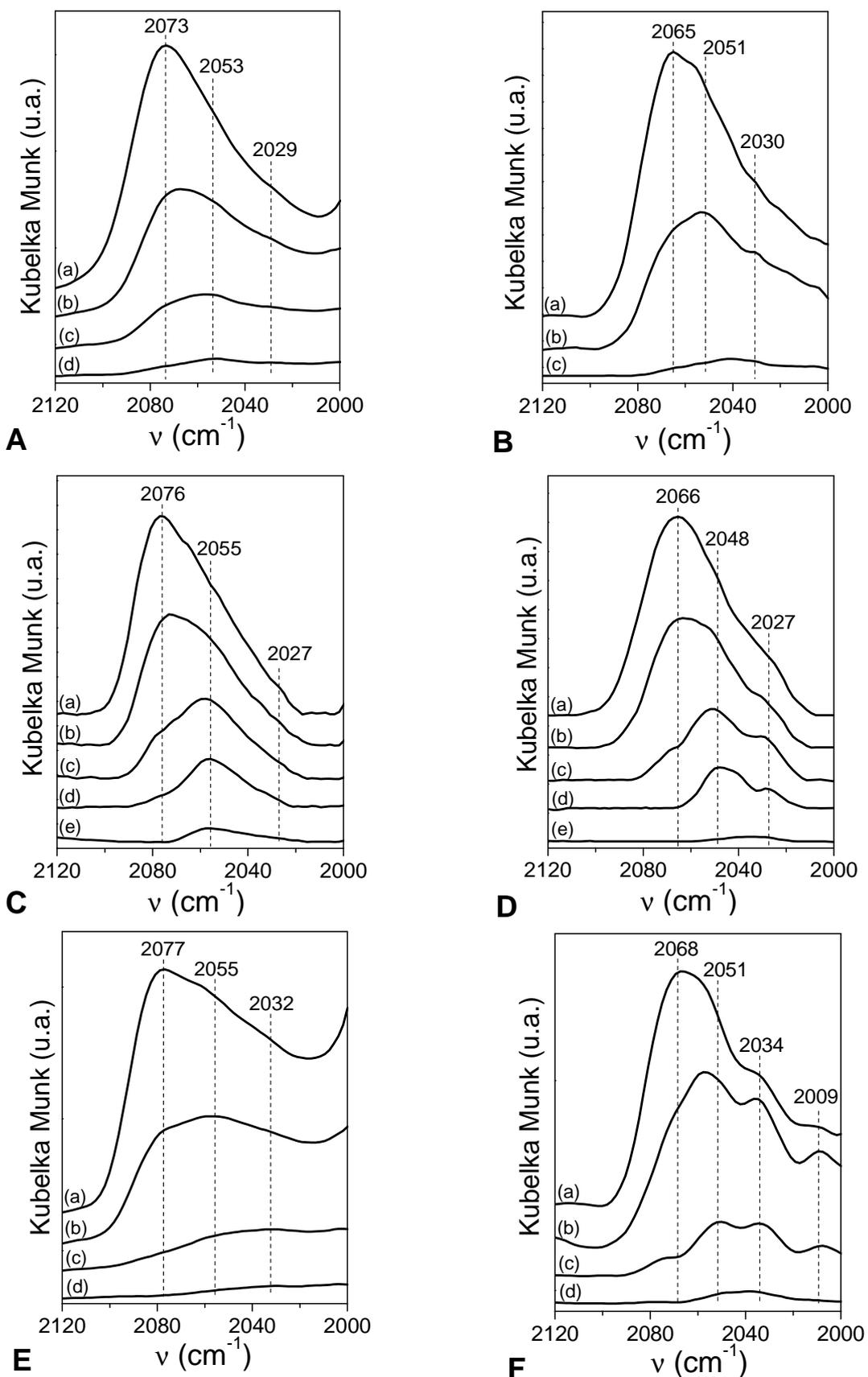


FIGURA 6.5: Espectros de TPD-CO para os catalisadores em função da temperatura: (A) 0,5Pd/Al; (B) 0,5Pd/12LaAl; (C) 1Pd/Al; (D) 1Pd/12LaAl; (E) 2Pd/Al e (F) 2Pd/12LaAl. (a) temp. ambiente; (b) 50 °C; (c) 100 °C; (d) 150 °C e (e) 200 °C.

A partir da Figura 6.6, observa-se que a estabilidade das bandas ou a temperatura de dessorção total do CO estão relacionadas com a quantidade de Pd impregnado sobre os suportes. Os catalisadores com 1 % de metal são os que apresentam uma maior estabilidade das bandas de adsorção do CO em relação aos demais catalisadores. Este fato é muito importante, pois além de caracterizar a quantidade de sítios de Pd acessíveis para a adsorção do CO, também pode caracterizar a quantidade de sítios disponíveis para a ativação do CH<sub>4</sub>. Além disso, observa-se que a banda situada em AF pode ser decomposta em até 3 espécies diferentes, dependendo da quantidade de Pd e da presença do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no catalisador. Neste caso, as amostras que contêm La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são as únicas que apresentam as bandas situadas em menor comprimento (na região de 2030 cm<sup>-1</sup>) durante os ensaios de TPD-CO e a intensidade destas bandas aumenta com o aumento do conteúdo de Pd.

O desdobramento da banda de adsorção do CO na forma linear em mais de uma espécie sugere a presença de partículas de Pd com diferentes tamanhos e/ou densidades eletrônicas. De acordo com os trabalhos da literatura [93, 94], as bandas situadas na região de 2035 – 2015 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas com a adsorção do CO sobre as espécies de Pd<sup>0</sup> do tipo “cantos ou bordas”, que apresentam uma maior densidade eletrônica e, neste caso, a formação destas espécies de Pd<sup>0</sup> estão relacionadas com a quantidade de Pd e a presença do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores. Assim, a presença do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não promove apenas um recobrimento parcial das espécies de Pd por espécies reduzidas do tipo LaO<sub>x</sub>, mas também um aumento do número de sítios de maior densidade eletrônica, onde a quantidade destes sítios aumenta com o aumento da quantidade de Pd adicionado aos catalisadores.

### 6.1.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Os espectros de XPS na região do Pd 3d para os catalisadores de 2Pd/Al e 2Pd/12LaAl oxidados e após redução a 300, 500 e 700 °C em 5%H<sub>2</sub>/He estão apresentados nas Figuras 6.7 e 6.8, respectivamente. Os valores de energia de ligação para os orbitais Al 2p, O 1s, Pd 3d<sub>5/2</sub>, La 3d<sub>5/2</sub> e C 1s e as razões atômicas Pd:Al e La:Al estão sumarizados na Tabela 6.3.

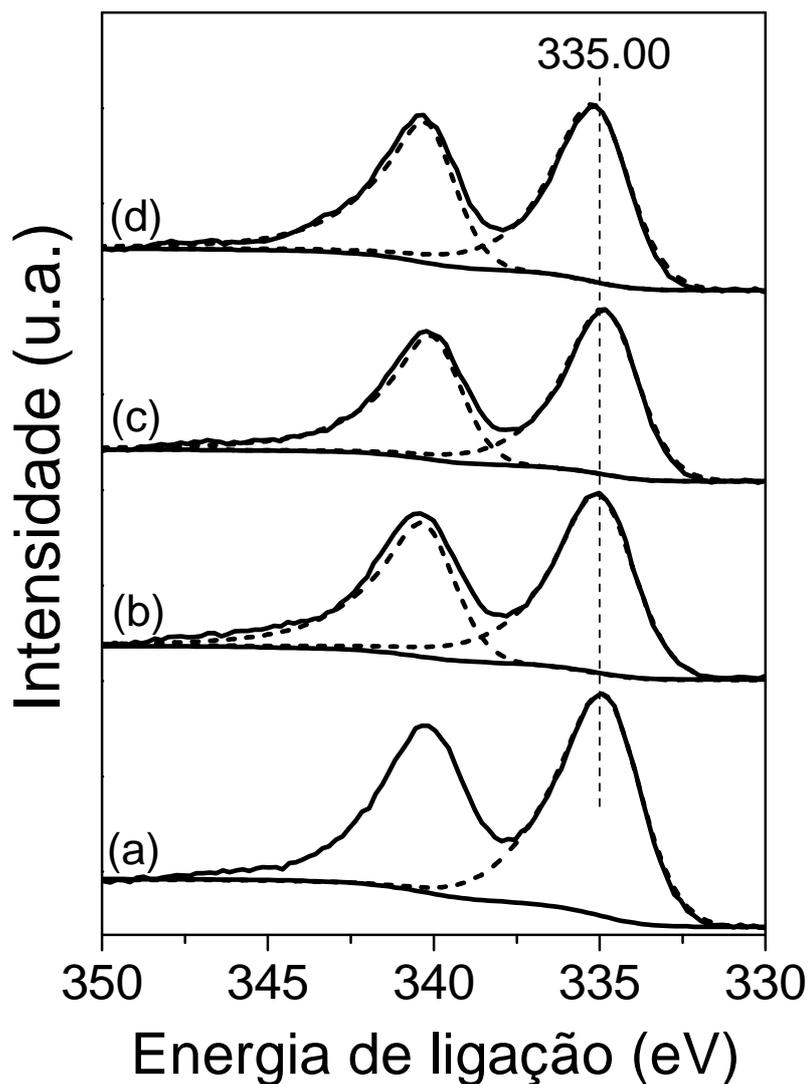


FIGURA 6.6: Espectros de XPS na região do Pd 3d para o catalisador de 2Pd/Al. (a) oxidado; (b) após redução a 300 °C; (c) após redução a 500 °C e (d) após redução a 700 °C.

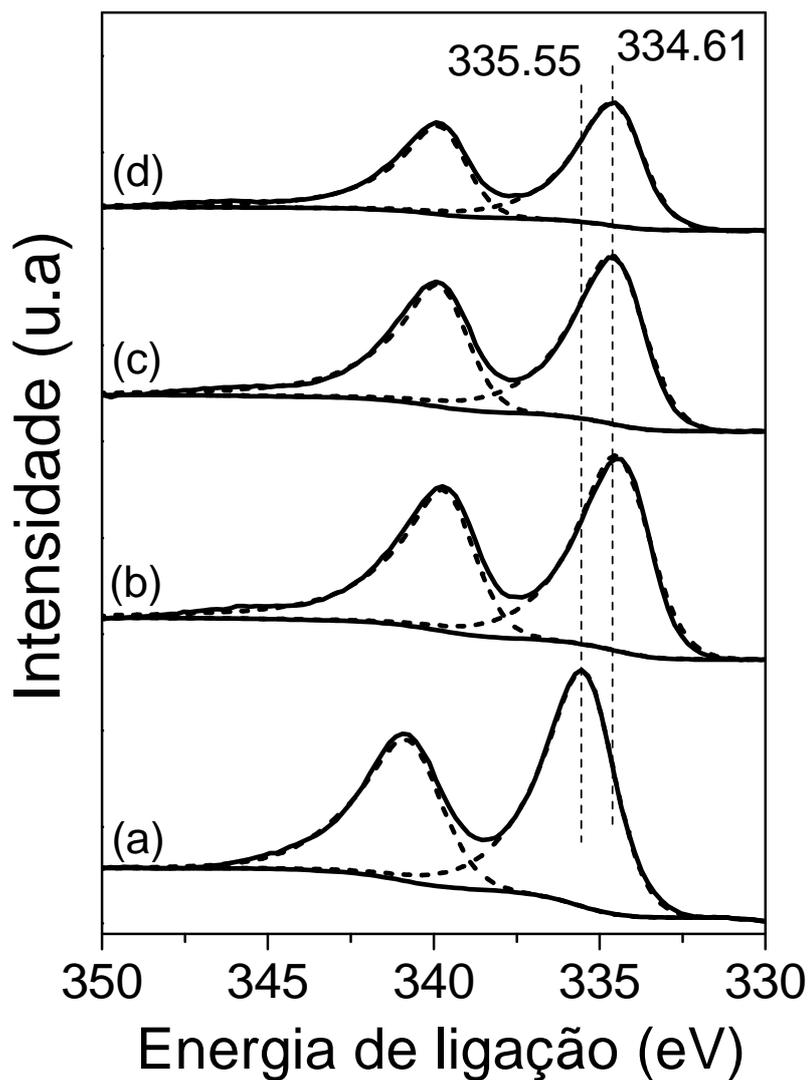


FIGURA 6.7: Espectros de XPS na região do Pd 3d para o catalisador de 2Pd/12LaAl. (a) oxidado; (b) após redução a 300 °C; (c) após redução a 500 °C e (d) após redução a 700 °C.

TABELA 6.3: Parâmetros de XPS para os catalisadores oxidados e reduzidos.

Catalisadores	Energia de ligação				Razão atômica		
	Al 2p	O 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	La 3d <sub>5/2</sub>	C 1s	Pd/Al	La/Al
2Pd/Al_Oxi	74,1	531,1	335,0	--	284,7	0,014	--
2Pd/Al_red300C.	74,1	531,1	335,0	--	284,7	0,011	--
2Pd/Al_red500C.	74,2	531,0	334,9	--	284,6	0,011	--
2Pd/Al_red700C.	74,2	531,0	335,1	--	284,6	0,011	--
2Pd/12LaAl_Oxi	74,1	531,1	335,5	836,1	284,6	0,073	0,038
2Pd/12LaAl_red300C.	74,1	531,1	334,6	835,6	284,6	0,064	0,047
2Pd/12LaAl_red500C.	74,2	531,0	334,6	835,5	284,5	0,048	0,052
2Pd/12LaAl_red700C.	74,2	531,0	334,6	835,3	284,5	0,031	0,059

Na Figura 6.7, o espectro de XPS do catalisador de 2Pd/Al oxidado apresenta um pico na região do Pd 3d<sub>5/2</sub> em 335,0 eV. Após tratamento térmico em 5%H<sub>2</sub>/He a diferentes temperaturas (300, 500 e 700 °C), a energia de ligação do Pd 3d<sub>5/2</sub> permanece inalterada, com a posição do pico do Pd 3d<sub>5/2</sub> centrado em 335,0 ± 0,1eV, muito próximo do erro na escala de medida (0,1 eV). De acordo com os trabalhos da literatura [57,96-99], a posição deste pico em 335,0 eV é característica de espécies de Pd<sup>0</sup> suportado sobre a alumina [57,100] e está de acordo com o padrão de uma folha de Pd<sup>0</sup>[57,101].

Para o catalisador de 2Pd/12LaAl oxidado, observa-se na Figura 6.8 que a posição do Pd 3d<sub>5/2</sub> se encontra em 335,5 eV. A posição deste pico em 335,5 eV é característica de espécies de Pd<sup>+</sup> [57, 96-99]. Ao contrário do observado para a amostra de 2Pd/Al, a redução desta amostra a temperatura de 300 °C em 5%H<sub>2</sub>/He promove um deslocamento na posição do pico do Pd 3d<sub>5/2</sub> de 335,5 eV para 334,6 eV. Após aumentos adicionais na temperatura de redução a 500 e 700 °C, não se observou nenhuma variação na posição do Pd 3d<sub>5/2</sub>. Assim como obtido anteriormente nos resultados de XPS do capítulo 4, a posição do pico de Pd 3d<sub>5/2</sub> em 334,6 eV para o catalisador de 2Pd/12LaAl reduzido está em torno de 0,5 eV

abaixo do valor encontrado para a amostra de 2Pd/Al reduzida e 0,4 eV abaixo do padrão de uma folha de Pd°.

Apesar da redução em H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas promover um deslocamento na posição do Pd° para a amostra de 2Pd/12LaAl, verifica-se na Figura 6.9 e na Tabela 6.3 que este deslocamento é pequeno no espectro do La 3d, em torno de 0,5 eV para a redução a 300 °C. No entanto, este deslocamento aumenta (0,8 eV) para a redução a 700 °C.

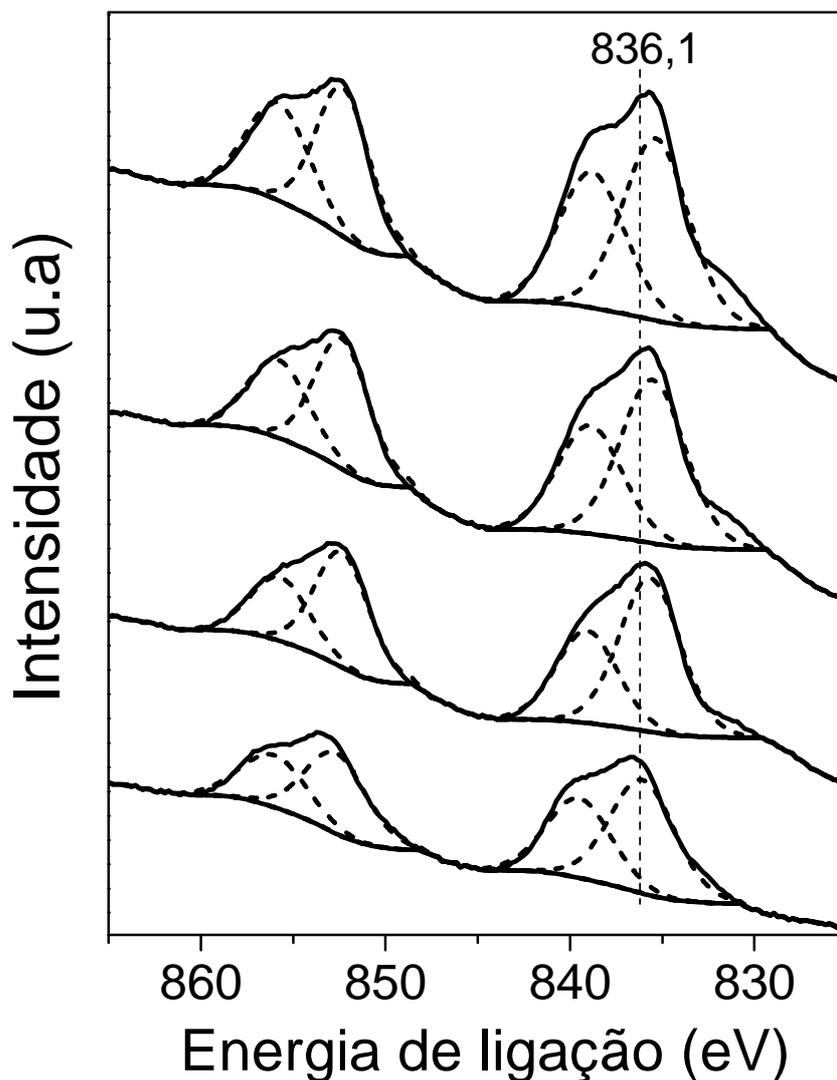


FIGURA 6.8: Espectros de XPS na região do La 3d para o catalisador de 2Pd/12LaAl. (a) oxidado; (b) após redução a 300 °C; (c) após redução a 500 °C e (d) após redução a 700 °C.

Mesmo apresentando uma pequena variação na posição do  $\text{La}^{3+}$ , esta variação é capaz de promover mudanças na estrutura superficial do  $\text{Pd}^0$  no catalisador de 2Pd/12LaAl. Estas mudanças ficam mais evidentes quando se analisa as razões atômicas na Tabela 6.3. Com a redução deste catalisador até a temperatura de 700 °C, observa-se uma queda na razão atômica Pd:Al e um aumento na razão La:Al em torno de 60 % em relação a amostra oxidada. Estes resultados estão de acordo com os de FTIR-CO e devem estar relacionados com o recobrimento parcial das partículas de  $\text{Pd}^0$  por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$  após o tratamento térmico desta amostra em atmosfera de  $\text{H}_2$  a diferentes temperaturas. Estas espécies reduzidas ( $\text{LaO}_x$ ) tem a capacidade de recobrir parcialmente as partículas de Pd e proporcionar:

i) Modificações nas razões atômicas Pd:Al e La:Al e na quantidade de CO adsorvido nas regiões de baixa frequência e alta frequência através dos valores de razão de bandas BF/AF.

ii) Modificações no estado eletrônico do Pd, promovendo a formação de sítios de  $\text{Pd}^0$  de maior densidade eletrônica. Este fato ficou evidenciado nos resultados de XPS pelo deslocamento na posição do pico do Pd  $3d_{5/2}$  para além do padrão de  $\text{Pd}^0$  e pelo deslocamento na posição do pico do La  $3d_{5/2}$  e também nos resultados de FTIR-CO, pela presença de bandas de adsorção do CO na posição próxima de  $2025 \text{ cm}^{-1}$ .

Estas modificações nas razões atômicas e no estado eletrônico do Pd estão restritamente relacionadas a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  no *bulk* e na superfície do catalisador, pois não se observou variações na posição do pico do Pd  $3d_{5/2}$  e na razão atômica Pd:Al para o catalisador de 2Pd/Al após tratamento térmico em  $\text{H}_2$  a diferentes temperaturas.

## 6.2 – Testes catalíticos

### 6.2.1 – Reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>

Os parâmetros cinéticos de Arrhenius, valores de energia de ativação aparente ( $E_{a,ap}$ ), frequência de reação aparente ( $TOF_{ap}$ ) e consumo de CH<sub>4</sub> a 510 °C na reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub> para os catalisadores de (y)Pd/(x)12LaAl estão apresentados na Figura 6.10 e na Tabela 6.4, respectivamente.

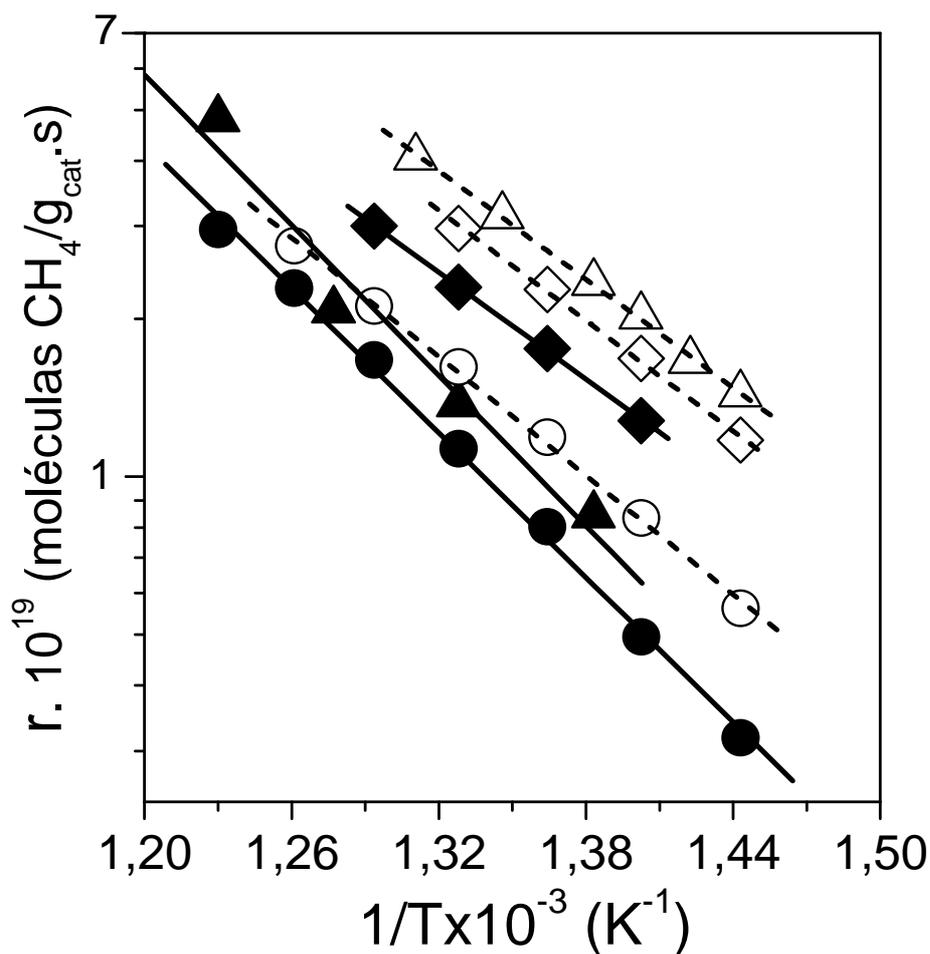


FIGURA 6.9: Parâmetros cinéticos de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>: (●) 0,5Pd/Al; (○) 0,5Pd/12LaAl; (▲) 1Pd/Al; (△) 1Pd/12LaAl; (◆) 2Pd/Al e (◇) 2Pd/12LaAl.

TABELA 6.4. Energia de ativação aparente ( $E_{a_{ap}}$ ), frequência de reação aparente ( $TOF_{ap}$ ) e velocidade de consumo ( $r_{CH_4}$ ) de  $CH_4$  na reação de reforma a vapor do  $CH_4$  a 510 °C.

Catalisadores	$E_{a_{ap}}$ (kJ/mol)	$TOF_{ap}$ ( $s^{-1}$ )	$r_{CH_4} \cdot 10^{19}$ (moléculas/g.mol)
0,5Pd/Al	86,9	0,87	2,0
1Pd/Al	91,1	0,96	2,5
2Pd/Al	72,4	1,15	3,3
0,5Pd/12LaAl	74,8	1,57	2,5
1Pd/12LaAl	76,0	2,62	5,5
2Pd/12LaAl	73,9	2,09	4,6

A partir da Figura 6.10 e da Tabela 6.4, observa-se valores de energia de ativação aparente entre 72 e 91 kJ/mol para todos os catalisadores de Pd. Estes valores estão próximos dos encontrados para os catalisadores de 1Pd/(x)12LaAl, 1Pt/(x)LaAl e 1Pd/(x)CeAl na reação de reforma a vapor do  $CH_4$  [1,2,7]. Quanto aos outros parâmetros cinéticos de Arrhenius, observa-se um aumento no consumo de  $CH_4$  e uma pequena variação nos valores de  $TOF_{ap}$  para os catalisadores de (y)Pd/Al com o aumento do conteúdo de Pd. Para os catalisadores de (y)Pd/12LaAl, observa-se a mesma tendência, entretanto, a variação nos valores de consumo de  $CH_4$  e  $TOF_{ap}$  são mais acentuados. Além do mais, a amostra de 1Pd/12LaAl foi a que apresentou os maiores valores de consumo de  $CH_4$  e  $TOF_{ap}$  em relação as demais amostras.

De maneira geral, o aumento no consumo de  $CH_4$  é consistente com o aumento da quantidade de sítios de Pd expostos. Como há uma maior quantidade de fase ativa, é esperado um aumento no consumo de  $CH_4$ . No entanto, a amostra de 1Pd/12LaAl apresentou um maior consumo de  $CH_4$  em relação a amostra de 2Pd/12LaAl.

Analisando os resultados da Tabela 6.4, esperava-se que os valores de  $TOF_{ap}$  para os catalisadores de (y)Pd/Al contendo uma menor percentagem de metal, 0,5 e 1% de Pd, apresentassem os maiores valores. Isto ocorreria, pois estas amostras apresentaram uma menor razão de bandas BF/AF nos espectros de FTIR-CO e, conseqüentemente, estas amostras devem apresentar uma maior dispersão

aparente do Pd. Neste caso, pode-se sugerir que estas amostras apresentam uma maior fração de sítios de menor número de coordenação, mais ativos para a ativação do CH<sub>4</sub>. No entanto, apesar da etapa de ativação ser influenciada nos sítios de menor coordenação do Pd e este fato conduzir a uma maior velocidade de reação do CH<sub>4</sub>, a pequena concentração de O\* na superfície do catalisador favorece o acúmulo de espécies de carbono quimissorvido (C\*) nos sítios mais ativos. Este acúmulo de C\* nos sítios mais ativos irá impossibilitar uma nova ativação do CH<sub>4</sub>, fazendo com que não se observe diferença nos valores de TOF<sub>ap</sub> para as amostras de (y)Pd/Al devido a um bloqueio dos sítios de Pd e, conseqüentemente, uma menor acessibilidade destes sítios de Pd pelo CH<sub>4</sub>.

Por outro lado, a presença do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores de (y)Pd/12LaAl promove uma pequena queda nos valores de E<sub>aap</sub> e um aumento do TOF<sub>ap</sub> e consumo de CH<sub>4</sub> em relação as amostras de (y)Pd/Al para uma mesma percentagem de Pd. A queda nos valores de E<sub>aap</sub> e o aumento do TOF<sub>ap</sub> acompanhados da diminuição na fração de sítios expostos sugerem que há um aumento da atividade por unidade de sítios ativos.

O aumento de atividade para os catalisadores contendo lantânio pode estar relacionado à formação de espécies interfaciais entre o metal e o suporte do tipo Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La. A formação destas espécies interfaciais pode ser sugerida por meio da migração das espécies reduzidas do suporte (LaO<sub>x</sub>) para a superfície do Pd, como observado por FLEISCH e colaboradores [99] e verificado nos resultados de XPS e FTIR-CO. Neste caso, a formação destas espécies interfaciais ou adutos superficiais podem justificar o aumento de atividade para as amostras contendo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do aumento da velocidade de ativação do CH<sub>4</sub> por meio da polarização da ligação C-H nos sítios Pd<sup>0</sup>-PdO e formar espécies CH<sub>3</sub>-Pd<sup>0</sup> e PdO-H [3]. Assim, estas espécies CH<sub>3</sub>-Pd<sup>0</sup> podem se decompor em H<sub>2</sub> e C\* e aumentar a seletividade para a formação de H<sub>2</sub> e CO, proporcionalmente a conversão de CH<sub>4</sub>. Além do mais, estas espécies Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La são susceptíveis de serem oxidadas pela H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, promovendo a transferência de O\* para a superfície do metal, a qual atuaria na ativação e remoção do carbono quimissorvido (C\*). Este fato faz com que as etapas determinantes do processo sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do CH<sub>4</sub> à superfície metálica e fazendo com que os sítios de Pd estejam sempre disponíveis para a ativação do CH<sub>4</sub>.

### **6.2.2 – Reação superficial a temperatura programada (TPSR) na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>**

Os perfis de reação superficial a temperatura programada (TPSR) dos efluentes gasosos na reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> obtidos a partir de um espectrômetro de massa estão apresentados na Figura 6.11.

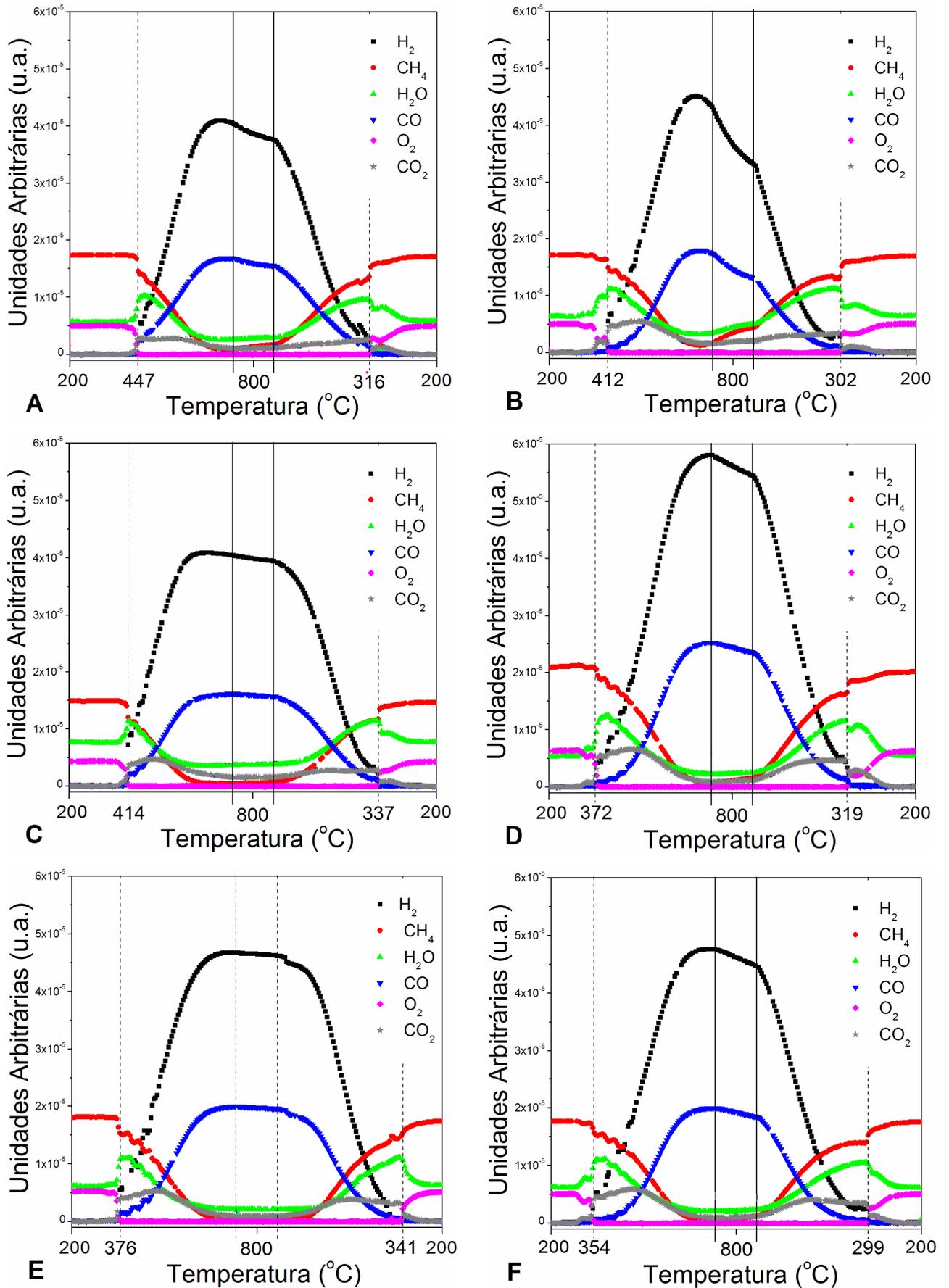


FIGURA 6.10: TPSR na reação de reforma autotérmica CH<sub>4</sub>: (A) 0,5Pd/Al; (B) 0,5Pd/12LaAl; (C) 1Pd/Al; (D) 1Pd/12LaAl; (E) 2Pd/Al e (F) 2Pd/12LaAl.

Os perfis dos reagentes e produtos na reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  em função do aumento de temperatura para os catalisadores de  $(y)\text{Pd}(x)\text{LaAl}$  mostram, inicialmente, somente a presença dos reagentes  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  para baixas temperaturas de reação. Com o aumento de temperatura, observa-se um pequeno consumo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  e a formação de uma pequena quantidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  no período anterior a ativação dos catalisadores. Na temperatura de  $447\text{ }^\circ\text{C}$ , o catalisador de  $0,5\text{Pd/Al}$  é ativado, verificado por meio de um consumo abrupto de  $\text{CH}_4$  e o consumo total de  $\text{O}_2$ , acompanhados de um acentuado aumento na formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  somente começam a aumentar as suas concentrações a temperatura posterior a ignição da reação. Para todos os catalisadores de Pd, a temperatura de ignição da reação diminui com o aumento do conteúdo de Pd. Além disso, a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de  $(y)\text{Pd}/12\text{LaAl}$  também promove uma queda na temperatura de ignição da reação em relação as amostras de  $(y)\text{Pd/Al}$  durante a etapa de aquecimento.

Com o aumento de temperatura, há o crescimento do consumo de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , acompanhados do aumento na formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , onde a conversão de  $\text{CH}_4$  e a obtenção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  atingem os valores máximos a temperatura entre  $740$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Com exceção da amostra de  $2\text{Pd/Al}$ , todas as amostras apresentaram uma pequena desativação durante o intervalo de tempo em que o catalisador manteve-se a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , especialmente os catalisadores contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  e uma menor quantidade de Pd em sua constituição.

Na etapa de resfriamento, a concentração dos produtos  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  diminuem e as concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  voltaram a aumentar até o ponto de extinção da reação, que ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura de ativação para todos os catalisadores. Além disso, observa-se também que os catalisadores contendo um menor conteúdo de Pd e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em sua constituição são os que apresentam uma menor temperatura de desativação.

Até o momento da extinção da reação, ainda se observa a presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  como produto de reação, no entanto, a partir deste ponto estes produtos não são mais observados. Apesar de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  não serem mais observados, a reação não cessou completamente, pois ainda observa-se uma pequena conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  e a formação de uma pequena quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . A reação termina a uma temperatura próxima a  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , quando a concentração de todos os reagentes e produtos se estabiliza.

A partir dos resultados apresentados e do trabalho de FERREIRA [107], pode-se sugerir que no início da ATR o metal encontra-se no estado oxidado (PdO). Este fato era esperado, pois a atmosfera de reação neste momento era oxidante e ainda não havia conversão de CH<sub>4</sub>. Com o aumento de temperatura até o momento da ativação dos catalisadores, o Pd deve permanecer em um estado parcialmente oxidado (PdO<sub>x</sub>) ou apenas as “maiores” partículas de Pd devem estar reduzidas. Neste instante, apesar da temperatura de reação ser baixa para a conversão do CH<sub>4</sub>, estes catalisadores apresentam uma pequena atividade, pelo fato de se observar a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. No momento da ignição da reação, há uma redução abrupta do catalisador e no instante seguinte, inicia-se a produção de H<sub>2</sub> e CO até atingirem as concentrações máximas próxima a 800°C.

Assim como discutido no capítulo 4, não se pode afirmar com clareza se a reação de reforma autotérmica se processa a partir do mecanismo indireto, via 2 passos, ou pelo mecanismo direto, com apenas 1 etapa, separadamente. Possivelmente a conversão dos reagentes e a formação dos produtos ocorrem a partir da combinação destes 2 mecanismos, dependendo fundamentalmente do estado de oxidação do Pd. No estágio inicial, o Pd deve se encontrar majoritariamente no estado oxidado (PdO<sub>x</sub>) e a pequena formação de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> deve ocorrer por meio da reação de combustão do total do CH<sub>4</sub>. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos da literatura que destacam a reação do CH<sub>4</sub> em óxidos metálicos ou superfícies metálicas com altas concentrações de oxigênio [56,58]. Quando a ativação do catalisador se processa, a conversão de CH<sub>4</sub> aumenta e a concentração de O<sub>2</sub> diminui drasticamente, enquanto as concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O continuam a aumentar. Neste momento, ocorre a redução do PdO<sub>x</sub> para Pd<sup>0</sup> e a partir deste instante, a ATR possivelmente deve se processar tanto pelo mecanismo indireto, via 2 passos, como pelo mecanismo direto, pois começa a se observar a formação dos produtos de reação H<sub>2</sub> e CO juntamente com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Durante a etapa de resfriamento o mesmo procedimento se aplica. No momento anterior ao ponto de extinção da reação o paládio encontra-se no estado reduzido e a reação deve se processar via os 2 mecanismos, pelo fato de se observar a presença de todos os produtos de reação (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>). No entanto, após o ponto de extinção, não há mais a formação de H<sub>2</sub> e CO, porém, há ainda uma pequena conversão de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Neste

momento, o Pd deve se reoxidar de Pd<sup>0</sup> para PdO e a partir deste instante a conversão do CH<sub>4</sub> deve ocorrer apenas através da reação de combustão total até a reação terminar completamente.

Um fato importante a destacar nestes ensaios de ATR se relaciona a temperatura de ativação e extinção dos catalisadores. Na Tabela 6.5 estão apresentados as temperaturas de ignição e extinção da reação de ATR.

TABELA 6.5: Temperatura de ignição e extinção da reação de ATR nos ensaios de TPSR para os catalisadores de Pd.

Catalisadores	Temperatura de ignição da reação (°C)	Temperatura de extinção da reação (°C)
0,5Pd/Al	447	316
1Pd/Al	414	337
2Pd/Al	376	341
0,5Pd/12LaAl	412	302
1Pd/12LaAl	372	319
2Pd/12LaAl	354	299

Para ambos os suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 12LaAl, os catalisadores que contêm uma menor percentagem de Pd apresentam uma maior temperatura de ignição e uma menor temperatura de extinção da reação. Como discutido anteriormente e se baseando no trabalho de FERREIRA [107], os pontos de ignição e extinção nestes ensaios de TPSR estão relacionados a redução e oxidação dos catalisadores. Neste contexto, as amostras que apresentam uma menor percentagem de Pd se reduzem, ou promovem ignição da reação a uma temperatura mais elevada, pois, estas possivelmente apresentam uma maior quantidade de pequenas partículas de PdO que interagem mais fortemente com o suporte em relação as “maiores” partículas de PdO. Desta forma, estas partículas do óxido de metal de menor coordenação apresentam uma redução ou ativação a uma temperatura mais elevada em relação as partículas do óxido do metal de maior coordenação.

No entanto, os dados termodinâmicos do par redox (PdO  $\rightleftharpoons$  Pd<sup>0</sup>) mostram que as pequenas partículas de Pd apresentam uma energia superficial mais alta em relação às partículas maiores. Assim, as partículas de menor tamanho devem se oxidar, ou promover a extinção da reação, com mais facilidade que as

partículas maiores, que tendem a permanecerem reduzidas até uma temperatura mais baixa durante a etapa de resfriamento. Por outro lado, os resultados da literatura sugerem que as partículas de menor coordenação e mais dispersas são as mais ativas nas reações de reforma do  $\text{CH}_4$  [30,36] e, portanto, devem continuar convertendo o metano e gerando hidrogênio a uma temperatura mais baixa durante a etapa resfriamento da reação. Este fato permite que o Pd continue no estado reduzido por um maior tempo e uma temperatura mais baixa.

Com relação aos catalisadores contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ , estes apresentam tanto uma temperatura de ignição, quanto a de extinção mais baixas nos ensaios de TPSR em relação aos catalisadores de  $(\gamma)\text{Pd}/\text{Al}$  com um mesmo conteúdo do metal. Este fato possivelmente ocorre, pois, a formação de uma interface  $\text{Pd-LaO}_x$  promove a formação de partículas de  $\text{PdO}$  mais ativas. Assim, estas partículas favorecem a ativação  $\text{CH}_4$  a uma menor temperatura e conseqüentemente a ignição dos catalisadores a uma menor temperatura. Além disso, por serem mais ativas, estas partículas também promovem a conversão do  $\text{CH}_4$  a uma temperatura mais baixa durante a etapa de resfriamento e, conseqüentemente, fazem com que o ponto de extinção da reação ocorra a uma menor temperatura.

Ao final, verificou-se nos ensaios de TPSR na reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ , assim como na reação de reforma a vapor, que o catalisador de  $1\text{Pd}/12\text{LaAl}$  apresentou os maiores valores de atividade. Para este conjunto de catalisadores estudados neste capítulo, a formação de uma interface  $\text{Pd-LaO}_x$  deve ser máxima quando o catalisador contém 1 % de Pd na presença do suporte contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Além disso, durante o tempo que a reação manteve-se a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se que as amostras contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentam uma ligeira queda na atividade. No entanto, estas amostras apresentaram uma maior conversão do  $\text{CH}_4$  em relação as amostras de  $(\gamma)\text{Pd}/\text{Al}$ , para um mesmo conteúdo de Pd.

A formação de uma interface  $\text{Pd-LaO}_x$  deve ocorrer com maior intensidade para a amostra de  $1\text{Pd}/12\text{LaAl}$ , pois, a partir dos resultados de ATR, há uma queda na conversão de  $\text{CH}_4$  na temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  para todas as amostras contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Esta queda na atividade deve estar relacionada ao recobrimento parcial das partículas de  $\text{Pd}^\circ$  por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$ . No entanto, apesar do catalisador de  $1\text{Pd}/12\text{LaAl}$  apresentar uma pequena queda na atividade a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , esta amostra apresentou a maior atividade e estabilidade nos ensaios de 24 h na ATR e os maiores valores de atividade na reforma a vapor do

CH<sub>4</sub>. Assim, a formação da espécie interfacial Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La contribui para o aumento de atividade para ambas as reações de reforma do CH<sub>4</sub>, pois, estas espécies podem atuar na ativação e remoção de espécies de carbono adsorvidas. Este fato faz com que as etapas determinantes do processo, ativação do CH<sub>4</sub> e remoção do carbono (C\*), sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do metano à superfície metálica e fazendo com que os sítios de Pd estejam sempre disponíveis para a ativação do CH<sub>4</sub>.

### 6.3 – Conclusões Parciais

Os resultados de velocidade de reação para a desidrogenação do cicloexano mostraram um aumento do número de sítios de Pd expostos e uma possível diminuição na dispersão dos cristalitos de Pd com o aumento do conteúdo nos catalisadores de (y)Pd/(x)LaAl. Estes resultados estão de acordo com os de DRS que mostraram que o aumento do conteúdo de Pd promove um aumento na intensidade das bandas na região de transição eletrônica d-d, em maior comprimento de onda e a ausência de bandas de transferência de carga em menor comprimento de onda. Este fato correlaciona-se com partículas de Pd de maior número de coordenação e menor interação com o suporte.

Para os catalisadores de (y)Pd/12LaAl, a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  promove uma diminuição nos valores de BF/AF em relação as amostras de (y)Pd/Al. De acordo com SHEU [95], a queda nos valores de BF/AF deveria promover um aumento na dispersão aparente do Pd. No entanto, observou-se um comportamento contrário, ou seja, as amostras de (y)Pd/12LaAl apresentam uma menor atividade na reação de desidrogenação de cicloexano e, conseqüentemente, uma menor dispersão aparente do Pd em relação as amostras de (y)Pd/Al para um mesmo conteúdo de Pd. Este aparente desacordo deve estar relacionado ao recobrimento parcial das partículas de  $\text{Pd}^0$  por espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$ .

Este recobrimento parcial do  $\text{Pd}^0$  por espécies reduzidas do suporte promove tanto modificações nas razões atômicas Pd:Al e La:Al e na quantidade de CO adsorvido nas regiões de baixa frequência e alta frequência, assim como modificações no estado eletrônico do Pd, criando sítios de  $\text{Pd}^0$  de maior densidade eletrônica. Estes fatos ficaram evidenciados pelo deslocamento na posição do pico do Pd  $3d_{5/2}$  para além do padrão de  $\text{Pd}^0$ , pelo deslocamento na posição do pico do La  $3d_{5/2}$  e pela presença de bandas de adsorção do CO na região em torno de  $2025\text{ cm}^{-1}$ .

A presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos catalisadores de (y)Pd/12LaAl promoveu um aumento nos valores  $\text{TOF}_{\text{ap}}$  e consumo de  $\text{CH}_4$  a  $510\text{ }^\circ\text{C}$  em relação as amostras de (y)Pd/Al. Este aumento da atividade deve estar relacionado à formação de espécies

interfaciais do tipo  $\text{Pd}^0\text{*Pd}^{\delta+}\text{-O-La}$  através da migração de espécies reduzidas do suporte do tipo  $\text{LaO}_x$  para a superfície do Pd. Estas espécies são susceptíveis de serem oxidadas pela  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , promovendo a transferência de  $\text{O}^*$  para a superfície do metal, a qual pode atuar na ativação e remoção do carbono quimissorvido ( $\text{C}^*$ ). Este fato faz com que as etapas determinantes do processo sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do  $\text{CH}_4$  à superfície metálica e fazendo com que os sítios de Pd estejam sempre disponíveis para a ativação do  $\text{CH}_4$ .

## 7 – CONCLUSÕES GERAIS

Os catalisadores de Pd suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e modificados com  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentam um aumento na atividade e um decréscimo na energia de ativação aparente para reação de reforma a vapor do metano com o aumento do conteúdo de  $\text{La}^{3+}$ . Este aumento de atividade pode ser atribuído à formação de espécies interfaciais do tipo  $\text{Pd}^0\text{*Pd}^{\delta+}\text{-O-La}$ , as quais favorecem a ativação da  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  e a transferência de oxigênio ( $\text{O}^*$ ) para remoção do carbono quimissorvido ( $\text{C}^*$ ), formado durante as etapas de ativação do  $\text{CH}_4$  sobre sítios de Pd. A remoção do  $\text{C}^*$  resulta em uma maior acessibilidade do  $\text{CH}_4$  aos sítios ativos e faz com que estes sítios de Pd, possivelmente de maior densidade eletrônica e mais ativos, estejam disponíveis para a ativação do  $\text{CH}_4$ .

As pequenas partículas de Pd altamente dispersas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram uma forte aglomeração quando submetidas às condições da reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . Esta forte aglomeração das partículas pode ser atribuída a modificações na estrutura do suporte que conduz a uma alta mobilidade das partículas de Pd.

Apesar dos catalisadores de Pd suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  terem apresentado uma forte aglomeração, estes apresentam uma baixa deposição de carbono quimissorvido na reação de reforma autotérmica. Este fato pode ser atribuído a dois fatores: i) a uma baixa atividade destas partículas de  $\text{Pd}^0$  formadas e, ii) formação de partículas de  $\text{Pd}^0$  de maior número de coordenação (partículas com uma estrutura plana) que não favorece a formação de espécies de carbono com estrutura gráfica (nanofibras).

Os catalisadores de Pd suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e modificados com La apresentaram a formação de carbono com uma estrutura gráfica (nanofibras) na reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . Este fato pode ser atribuído a dois fatores: i) a maior atividade das partículas de  $\text{Pd}^0$  sobre o suporte 12LaAl e, ii) a formação de partículas de  $\text{Pd}^0$  com tamanho em torno de 15 - 25 nm, que favorecem o crescimento das nanofibras de carbono.

Os suportes  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidos por meio do método sol gel apresentaram uma alta estabilidade térmica e resultaram em catalisadores de Pd/12LaAl mais resistentes a aglomeração do Pd<sup>o</sup> na reação de reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ .

## 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuar os estudos e obter uma discussão mais completa deste trabalho, alguns experimentos complementares e outros que ainda não foram totalmente realizados são sugeridos:

- Obter as imagens de microscopia eletrônica de transmissão antes e após os ensaios de ATR de todos os catalisadores estudados neste trabalho para tentar elucidar os mecanismos de desativação ou estabilização das partículas de Pd.
- Realizar medidas de XPS para os catalisadores de Pd/(x)LaAl, com diferentes conteúdos de Pd, utilizando-se diferentes temperaturas de redução em H<sub>2</sub> (300, 500, 700 e 900 °C) para estudar a formação de espécies interfaciais Pd<sup>0</sup>\*Pd<sup>δ+</sup>-O-La formadas pelo o recobrimento parcial do Pd por espécies reduzidas do suporte do tipo LaO<sub>x</sub>.
- Realizar experimentos de espectroscopia Raman sob condições de reação de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> para obter informações a respeito do tipo e da quantidade de espécies carbonáceas formadas na superfície dos catalisadores.
- Realizar ensaios de atividade e estabilidade nas reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> utilizando os catalisadores de Pd/CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o objetivo de evitar o acúmulo de espécies de carbono devido as propriedades oxi-redutoras do óxido de cério.



## 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P. & BUENO, J. M. C. "The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the steam reforming of methane". *Applied Catalysis A: General*, **316**: 107, 2006.
2. CASSINELLI, W. H.; FEIO, L. S. F.; ARAÚJO, J. C. S.; HORI, C. H.; NORONHA, F. B.; MARQUES, C. M. P. & BUENO, J. M. C. "Effect of CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the activity of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pd catalysts for steam reforming of methane". *Catalysis Letters*, **120**: 86, 2008.
3. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; MATTOS, L. V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B. & BUENO, J. M. C. "Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **348**: 183, 2008.
4. VERYKIOS, X. E. "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen". *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**: 1045, 2003.
5. FAROLDI, B.; CARRARA, C.; LOMBARDO, E. A. & CORNAGLIA, L. M. "Production of ultrapure hydrogen in a PdAg membrane reactor using Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **319**: 38, 2007.
6. CORNAGLIA, L. M.; MÚNERA, J.; IRUSTA, S.; LOMBARDO, E. A. "Raman studies of Rh and Pt on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in a membrane reactor for hydrogen production". *Applied Catalysis A: General*, **263**: 91, 2004.
7. ARAÚJO, J. C. S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G. & BUENO, J. M. C. "The effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structural properties of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> towards steam reforming and partial oxidation of methane". *Applied Catalysis. B: Environment*, **84**: 552, 2008.
8. PARIZOTTO, N. V.; ZANCHET, D.; ROCHA, K. O.; MARQUES, C. M. P. & BUENO, J. M. C. "The effects of Pt promotion on the oxi-reduction properties of

alumina supported nickel catalysts for oxidative steam-reforming of methane: temperature-resolved XAFS analysis". *Applied Catalysis A: General*, **366**: 122, 2009.

9. SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M. & VAN REIJEN, L. L. "The influence of lanthanum oxide on thermal stability of gamma alumina catalysts supports". *Applied Catalysts*, **7**: 211, 1983.

10. SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; KORTE, P. H. M. & VAN REIJEN, L. L. "Thermal stabilization of high surface of alumina". *Solid State Íons*, **16**: 261, 1985.

11. CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J. & ZHU, Q. "Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Catalysis Today*, **30**: 147, 1996.

12. BÉGUIN, B.; GARBOWSKI, E. & PRIMET, M. "Stabilization of alumina by addition of lanthanum". *Applied Catalysis A: General*, **75**: 119, 1991.

13. BURTIN, P.; BRUNELLE, J. P.; PIJOLAT, M. & SOUSTELLE, M. "Stabilization of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports I: kinetic data". *Applied Catalysis*, **34**: 225, 1987.

14. CHURCH, J. S. & CANT, N. W. "Stabilization of alumina by rare earth and alkaline earth ions". *Applied Catalysts A: General*, **101**: 105, 1993.

15. MACHIDA, M. & ARAI, H. "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion". *Applied Catalysis A: General*, **138**: 161, 1996.

16. ARMOR, J. N. "The multiple roles catalysis in the production of H<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General*, **176**: 159, 1999.

17. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). <http://www.anp.gov.br>. (30/08/2010).

18. SOUZA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G. & MOTA, C. "Natural gas chemical transformation: The path to refining in the future". *Catalysis Today*, **101**: 3, 2005.
19. LUNSFORD, J. H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21<sup>st</sup> century". *Catalysis Today*, **63**: 165, 2000.
20. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "New aspects of syngas production and use". *Catalysis Today*, **63**: 159, 2000.
21. WANG, X. & GORTE, R. J. "A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria". *Applied Catalysts A: General*, **224**: 209, 2002.
22. BEEBE, T. B.; GOODMAN, D. W.; KAY, B. D. & YATES, J. T. "Kinetics of the methane on the low index planes of nickel single crystal surfaces". *Journal of Chemical Physics*, **87**: 4, 1987.
23. HOU, K. & HUGHES, R. "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Chemical Engineering Journal*, **82**: 311, 2001.
24. ANDREW, P. E. Y.; TIAN-CUN, X. & MALCOLM, L. H. G. "Methane oxyforming for synthesis gas production". *Catalysis Reviews*, **49**: 511, 2007.
25. TRIMM, D. L. "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions". *Catalysis Today*, **37**: 233, 1997.
26. BRADFORD, M. C. J. & VANNICE, M. A. "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalysts characterization and activity". *Applied Catalysis A: General*, **142**: 73, 1996.
27. TRIMM, D. L. "Catalysis for the control of coking during steam reforming". *Catalysis Today*, **49**: 3, 1999.
28. PARIZOTTO, N.V.; ROCHA, K.O.; DAMYANOVA, S.; PASSOS, F.B.; ZANCHET, D.; MARQUES, C.M.P. & BUENO, J.M.C. "Alumina-supported Ni catalysts modified

with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation" *Applied. Catalysis. A: General*, **330**: 122, 2007.

29. QIN, D.; LAPSZEWICZ, J. & JIANG, X. "Comparison of partial oxidation and steam-CO<sub>2</sub> mixed reforming of CH<sub>4</sub> to syngas on MgO-supported metal". *Journal of Catalysis*, **159**: 140, 1996.

30. CAMPBELL, R. A.; SZANYI, J.; LENZ, P. & GOODMAN, D. W. "Methane activation on clean and oxidized Ni (100)". *Catalysis Letters*, **17**: 39, 1993.

31. ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J. & NORSKOV, J. H. B. "Hydrogen and synthesis gas by steam and CO<sub>2</sub> reforming". *Advances in Catalysis*, **47**: 65, 2002.

32. CRACIUN, R.; DANIELL, W. & KNOZINGER, H. "The effect of CeO<sub>2</sub> structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming". *Applied Catalysts A: General*, **230**: 153, 2002.

33. MACMASTER, M. C. & MADIX, R. J. "Alkane dissociation dynamics on Pt(110)-(1 X 2)". *Journal of Chemical Physical*, **98**: 9963, 1993.

34. KELLY, D. & WEINBERG, W. H. "Direct dissociative chemisorption of methane, ethane, propane and cyclopropane on Ir(110)". *Journal of Vacuum Science Techonology. A*, **15**: 1663, 1997.

35. CRACIUN, R.; SHERECKAND, B. & GORTE, R. J. "Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd". *Catalysis Letters*, **51**: 149, 1998.

36. WEI, J. & IGLESIA, E. "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts". *Journal of Catalysis*, **224**: 370, 2004.

37. WEI, J. & IGLESIA, E. "Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium". *Journal of Catalysis*, **225**: 116, 2004.
38. WEI, J. & IGLESIA, E. "Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals". *Journal of Physical Chemistry B*, **108**: 4094, 2004.
39. WEI, J. & IGLESIA, E. "Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru-based catalysts". *Journal of Physical Chemistry B*, **108**: 7253, 2004.
40. JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEISA, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEGC, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J. & NØRSKOV, J. K. "First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts". *Journal of Catalysis*, **259**: 147, 2008.
41. PENÂ, M. A.; GÓMEZ, J. D. & FIERRO, J. L. G. "New catalytic routes for syngas and hydrogen production- Review". *Applied Catalysis A: General*, **144**: 7, 1996.
42. PETERSEN, K. A.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C. S. & DYBKJAER, I. "Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications". *Fuel Processing Technology*, **83**: 253, 2003.
43. CHOUDHARY, V. R.; MONDAL, K. C. & MAMMAN, A. S. "High-temperature stable and highly active/selective supported NiCoMgCeO<sub>x</sub> catalyst suitable for autothermal reforming of methane". *Journal of Catalysis*, **233**: 36, 2005.
44. OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E. & YAMANAKA, I. "Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide". *Journal of Catalysis*, **175**: 152, 1998.

45. KOO, K.; YOON, J.; LEE, C. & JOO, H. "Autothermal reforming of methane to syngas with palladium catalysts and an electric metal monolith heater". *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**: 1054, 2008.
46. MICHAEL, B. C.; DONAZZI, A. & SCHMIDT, L. D. "Effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh" *Journal of Catalysis*, **265**: 117, 2009.
47. SOUZA, M. V. M. & SCHMAL, M. "Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **281**: 19, 2005.
48. LI, B.; MARUYAMA, K.; NURUNNABI, M.; KUNIMORI, K. & TOMISHIGE, K. "Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane". *Applied Catalysis A: General*, **275**: 157, 2004.
49. AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y. & EGUCHI, K. "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts" *Applied Catalysis A: General*, **241**: 261, 2003.
50. GÉLIN, P. & PRIMET, M. "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review". *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**: 1, 2002.
51. WIDJAJA, H.; SEKIZAWA, K.; EGUCHI, K. & ARAI, H. "Oxidation of methane over Pd-supported catalysts". *Catalysis Today*, **35**: 197, 1997.
52. ROBBINS, F. A.; ZHU, H. & JACKSON, G. S. "Transient modeling of combined catalytic combustion/CH<sub>4</sub> steam reforming". *Catalysis Today*, **83**: 141, 2003.
53. THEVENIN, P. O.; ALCALDE, A.; PETTERSSON, L. J.; JÄRAS, S. G. & FIERRO, J. L. G. "Catalytic combustion of methane over cerium – doped palladium catalysts". *Journal of Catalysis*, **215**: 78, 2003.

54. FARRAUTO, R. J.; ROBSON, M. C.; KENNELLY, T. & WATERMAN, E. M. "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane". *Applied Catalysis. A: General*, **173**: 117, 1998.
55. ZHU, G.; HAN, J.; ZEMLYANOV, D. Y.; & RIBEIRO, F.H. "Temperature dependence of the kinetics for the complete oxidation of methane palladium oxide". *Journal of Physical Chemistry: B*, **109**: 6, 2005.
56. LYUBOVSKY, M.; PFEFFERLE, L.; DATYE, A.; BRAVO, J. & NELSON, T. "TEM study of the microstructural modifications of an alumina-supported palladium combustion catalyst". *Journal of Catalysis*, **187**: 275, 1999.
57. KUCHARCZYK, B.; TYLUS, W. & KEPINSKI, L. "Pd-based monolithic catalysts on metal supports for catalytic combustion of methane". *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**: 27, 2004.
58. FUJIMOTO, K.; RIBEIRO, F. H.; AVALOS-BORJA, M. & IGLESIA, E. "Structure and Reactivity of PdO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures". *Journal of Catalysis*, **179**: 431, 1998.
59. LASSI, U. "Deactivation correlations of Pd/Rh three-way catalysts designed for euro IV emission limits. Effect of ageing atmosphere, temperature and time". *Acta Universitatis Ouluensis (Technica, C180)*, Universidade de Oslu, 2003.
60. SOLED, S. " $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viewed as a defect oxihydroxide". *Journal of Catalysis*, **81**: 252, 1983.
61. JOHNSON, M. F. L. "Surface area stability of aluminas". *Journal of Catalysis*, **123**: 245, 1990.
62. ALVAREZ, L. J.; JACOB, J. P. & SANS, J. F. "The thermostabilising effect of La doping on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A molecular dynamics simulation study". *Solid State Ionics*, **95**: 73, 1997.

63. CHOU, T. Y.; LEU, C. H. & YEH, C. T. "Effects of the addition of lanthana on the thermal stability of alumina-supported palladium". *Catalysis Today*, **26**: 53, 1995.
64. BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. "Materials chemistry and physics" *Sol-gel Science*, **26**: 211, 1990.
65. ASSIH, T.; AYRAL, A.; ABENOZA, M. & PHALIPPOU, J. "Raman study of alumina gels". *Journal of Material Science*, **23**: 3326, 1988.
66. YING, J. Y.; TSCHOPE, A.; SCHAADT, D. & BIRRIGER, R. "Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation". *Nanostructured materials*, **9**: 423, 1997.
67. BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSCH, P.; LARA, V. H. & FUENTES, S. "Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B: Environmental*, **34**: 97, 2001.
68. BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; FUENTES, S. & DIAZ, G. "The role lanthana loading on the catalytic properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the NO reduction with H<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**: 279, 2005.
69. KO, E. I. "Preparation of solid catalysts". *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley – VCH, Germany, 1997.
70. BOGDANCHIKOVA, N. E.; FUENTES, S.; AVALOS-BORJA, M.; FARÍAS, M. H.; BORONIN, A. & DIAZ, G. "Structural properties of Pd catalysts on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel method". *Applied Catalysis B*, **17**: 221, 1998.
71. VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. & BOKHIMI, X. "Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **167**: 91, 2001.
72. FESSI, S. & GHORBEL, A. "Preparation of alumina supported palladium catalysts by sol-gel method". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**: 417, 2000.

73. FESSI, S. & GHORBEL, A. "Improvement of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by the control of the sol-gel preparative parameters". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**: 837, 2003.
74. FUENTES, S.; BOGDANCHIKOVA, N. E.; BORJA, M. A.; BORONIN, A.; FARIAS, M. H.; DIAZ, G.; CORTES, A. G. & BARRERA, A. "Structural and catalytic properties of Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Catalysis Today*, **55**: 301, 2000.
75. FUENTES, S.; BOGDANCHIKOVA, N. E.; DIAZ, G.; PERAZA, M. & SANDOVAL, G. C. "Desorption and catalytic properties of palladium, supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prepared by the sol-gel method". *Catalysis Letters*, **47**: 27, 1997.
76. RIGUETTO, B. A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C. M. P.; PETROV, A.; BUENO, J. M. C. "Surface behavior of alumina-supported Pt catalysts modified with cerium as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of CO adsorption". *Journal of Physical Chemistry B*, **108**: 5349, 2004.
77. SANTOS, A.C.S.F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G.N.R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B. & BUENO, J.M.C. "The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane". *Applied Catalysis A: General*, **290**: 123, 2005.
78. CASSINELLI, W. H. "Catalisadores de Pd suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma do metano: influência do La na estrutura superficial, atividade e estabilidade". Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, UFSCar. São Carlos, 2006.
79. CAO, L.; NI, C.; YUAN, Z. & WANG, S. "Autothermal reforming of methane over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh catalyst". *Catalysis Letter*, **131**: 474, 2009.
80. ICSD Home. <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>. (30/08/2010)

81. NAVARRO, R. M.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; ROSA, F. & FIERRO, J. L. G. "Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Ce and La". *Applied Catalysis B: Environmental*, **55**: 229, 2005.
82. HAMIDA, Z. F.; BARBIER, J. R.; LABRUQUERE, S. & DUPREZ, D. "The chemical state of palladium in alkene and acetylene oxidation: A study by XRD, electron microscopy and TD-DTG analysis". *Applied Catalysis B: Environmental*, **29**: 195, 2001.
83. LIESKE, H. & VOLTER, J. "Pd redisperslon by spreading of PdO in O<sub>2</sub> treated Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *The Journal of Physical Chemistry*, **89**: 1841, 1985.
84. LIN, W.; LIN, L.; ZHU, Y. X.; XIE, Y. C.; SCHEURELL, K. & KEMNITZ, E. "Novel Pd/Sn<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for methane total oxidation at low temperature and their <sup>18</sup>O-isotope exchange behavior". *Applied Catalysis B: Environmental*, **57**: 175, 2005.
85. HOOST, T. E. & OTTO, K. "Temperatura-programmed study of the oxidation of palladium/alumina catalysts and their lanthanum modification". *Applied Catalysis A: General*, **92**: 39, 1992.
86. RAKAI, A.; TESSIER, D. & VERDURAZ, F. B. "Palladium-alumina catalysts: a diffuse reflectance study". *New Journal of Chemistry*, **16**: 869, 1992.
87. GASPAR, A. B. & DIEGUEZ, L. C. "Dispersion stability and methyl cyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **201**: 241, 2000.
88. CÓNUL, J. M. D.; PERALTA, C. A.; BENVENUTTI, E. V.; RUIZ, J. A. C.; PASTORE, E. O. & BAIBICH, I. M. "Direct decomposition of nitric oxide on alumina-modified amorphous and mesoporous silica-supported palladium catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **246**: 33, 2005.

89. MEKHEMER, G. A. H. & ISMAIL, H. M. "Dispersion of ceria and lanthana on silica and alumina supports – X-ray diffractometry and nitrogen sorptometry studies". *Colloids and Surfaces A: Physicochemystry Engineering Aspects*, **235**: 129, 2004.
90. KERESSZEGI, C.; FERRI, D.; MALLAT, T. & BAIKER, A. "On the role of CO formation during the aerobic oxidation of alcohols on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in situ attenuated total reflection infrared study". *Journal of Catalysis*, **234**: 64, 2005.
91. YANG, S.; MAROTO-VALIENTE, A.; BENITO-GONZALEZ, M.; RODRIGUEZ-RAMOS, I. & GUERRERO-RUIZ, A. "Methane combustion over supported palladium catalysts I. Reactivity and active phase". *Applied Catalysis B: Environmental*, **28**: 233, 2000.
92. BENSALÉN, A.; MULLER, J. C.; TESSIER, D. & VERDRURAZ, F. B. "Spectroscopic study of CO adsorption on palladium-ceria catalysts". *Journal of Chemical Society Faraday Transition*, **92**: 3233, 1996.
93. HOLLINS, P. "The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species". *Surface Science Reports*, **16**: 51, 2002.
94. BLYHOLDER, G. "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide". *Journal of Physical Chemistry*, **68**: 2772, 1964.
95. SHEU, L. L.; KARPINSKI, Z. & SACHTLER, W. M. H. "Effects of palladium particle size and palladium silicide formation on Fourier transform infrared spectra of CO adsorbed on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts". *Journal of Physical Chemistry*, **93**: 4890, 1989.
96. DATYE, A. K.; BRAVO, J.; NELSON, T. R.; ATANASOVA, P.; LYUBOVSKY, M. & PFEFFERLE, P. "Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$ PdO transformation on alumina supports". *Applied Catalysis A: General*, **198**: 179, 2000.

97. DUMBUYA, K.; DENECKE, R. & STEINRUCK, H. P. "Surface analysis of Pd/ZnO catalysts dispersed on micro-channeled Al-foils by XPS". *Applied Catalysis A: General*, **348**: 209, 2008.
98. BRUN, M.; BERTHET, A. & BERTOLINI, J. C. "XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **104**: 55, 1999.
99. FLEISCH, T. H.; HICKS, R. F. & BELL, A. T. "An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Journal of Catalysis*, **87**: 398, 1984.
100. PADILLA, J. M.; ANGEL, G. D. & NAVARRETE, J. "Improved Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce catalysts for benzene combustion". *Catalysis Today*, **133**: 541, 2008.
101. <http://www.lasurface.com>. (30/08/2010).
102. FERREIRA, A. P.; ZANCHET, D.; ARAÚJO, J. C. S.; LIBERATORI, J. W. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; NORONHA, F. B. & BUENO, J. M. C. "The effects of CeO<sub>2</sub> on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis". *Journal of Catalysis*, **263**: 335, 2009.
103. XU, J. & FROMENT, G. F. "Methane steam reforming metanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics". *Leche Journal*, **35**: 83. 1989.
104. BENGAARD, H. S.; NORSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; IESEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M. & ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts". *Journal of Catalysis*, **209**: 365, 2002.
105. HICKMAN, D. A. & SCHMIDT, L. D. "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths". *Journal of Catalysis*, **138**: 267, 1992.

106. ENGER, B. C.; LØDENG, R. & HOLMEN, A. "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **346**: 1, 2008.
107. FERREIRA, A. P. "Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método sol-gel: efeito do cério na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano". Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Química, UFSCar. São Carlos, 2009.
108. BARTHOLOMEW, C. H. "Mechanism of catalyst deactivation". *Applied Catalysis A: General*, **212**: 17, 2001.
109. LAI, X. & GOODMAN, D. W. "Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **162**: 33, 2000.
110. WYNBLATT, P. "Particle growth in model supported metal catalysts II. Comparison of experiment with theory". *Acta Metallurgica*, **24**: 1175, 1976.
111. FERREIRA, O. P. "Nanotubos de carbono: preparação e caracterização". Monografia, Instituto de Química, UNICAMP. Campinas, 2003.
112. CHEN, D.; CHRISTENSEN, K. O.; OCHOA-FERNÁNDEZ, E.; YU, Z.; TOTDAL, B.; LATORRE, N.; MONZÓN, A. & HOLMEN, A. "Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition". *Journal of Catalysis*, **229**: 82, 2005.
113. ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G. & PLYASOVA, L. M. "New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition". *Journal of Catalysis*, **187**, 77: 1999.
114. ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y. & KUVSHINOV, G. G. "Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I. Nickel catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **201**, 61: 2000.

115. <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/farma/vk/westermarck>. (30/08/2010)
116. DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E. & SHIMADA, H. "Modification of structural and acidic properties of sol-gel prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio". *Applied Catalysis A: General*, **241**: 319, 2003.
117. RINALDI, R. & SCHUCHARDT, U. "On the paradox of transition metal-free aluminacatalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide". *Journal of Catalysis*, **236**, 335: 2005.
118. [http://www.crystal.unito.it/prtfreq/boehm\\_14.png](http://www.crystal.unito.it/prtfreq/boehm_14.png). (30/08/2010).
119. [http://www.fmf.unifreiburg.de/projekt/pg\\_makromol/mue1.jpg](http://www.fmf.unifreiburg.de/projekt/pg_makromol/mue1.jpg).(30/08/2010)
120. REZGUI, S. & GATES, B. C. "Control of magnesia-alumina properties by acetic acid in sol-gel synthesis". *Journal of Non Crystalline Solids*, **210**: 287, 1997.
121. ZHAO, Y.; FROST, R. L.; VÁGVÖLGYI, V.; WACLAWIK, E. R.; KRISTÓF, J. & HORVÁTH, E. "XRD, TEM and thermal analysis of yttrium doped boehmite nanofibres and nanosheets". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94**: 219, 2008.
122. ALPHONSE, P. & COURTY, M. "Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite". *Thermochimica Acta*, **425**: 75, 2005.
123. SHRIVER, D.F. & ATKINS, P.W. "Inorganic Chemistry" 3<sup>a</sup> edição. Oxford: Oxford University Press, 2001.

ANEXOS

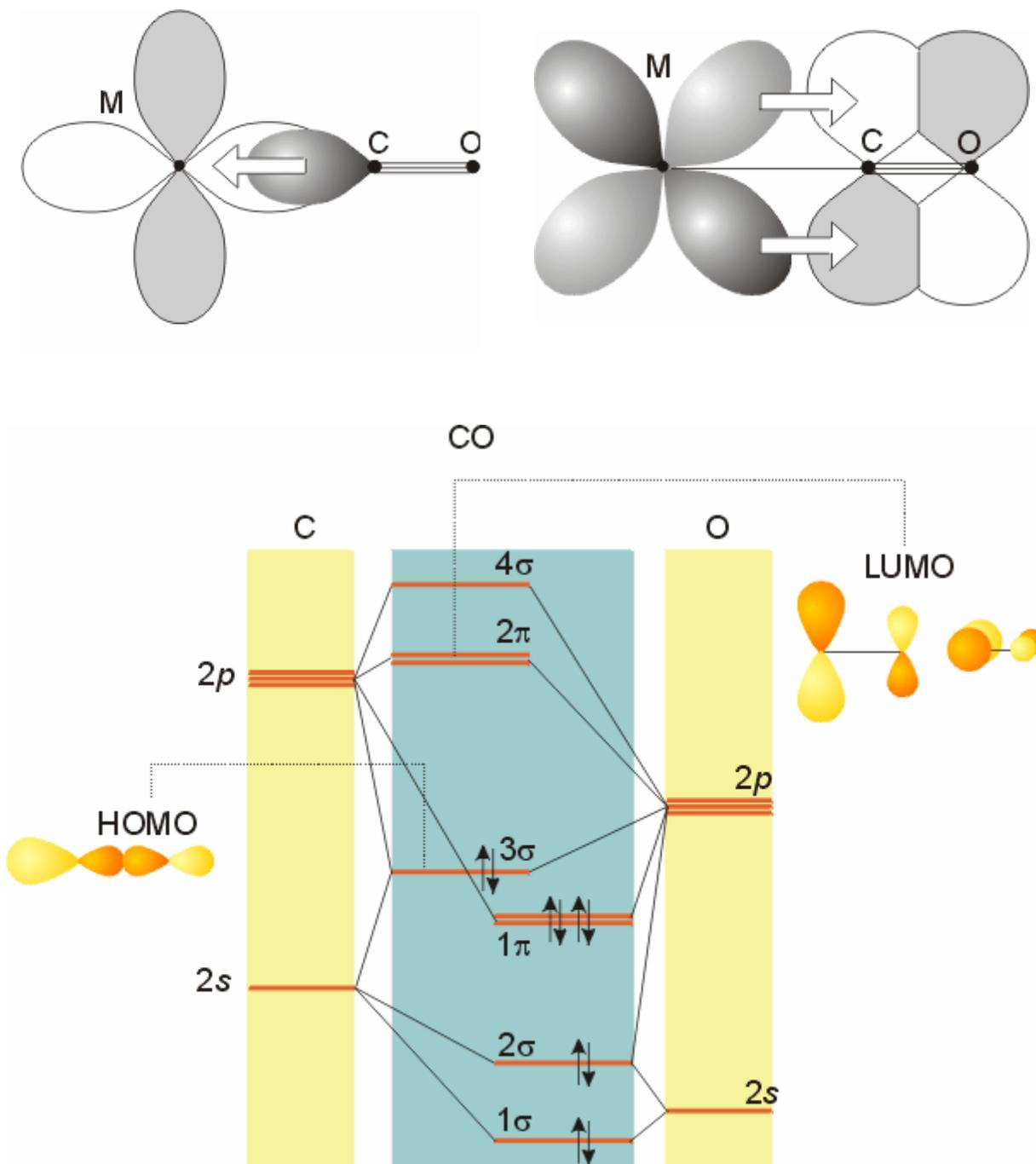


Figura A: Interação da molécula de CO com o metal (Pd<sup>0</sup>) e o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do CO [123].