

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

Catalisadores de Pd Suportados em $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a
Reforma do Metano: Influência do La na Estrutura
Superficial, Atividade e Estabilidade

Wellington Henrique Cassinelli*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Prof^a Dra. Clelia Mara de Paula Marques

* bolsista CNPq

São Carlos - SP
2006

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

C345cp

Cassinelli, Wellington Henrique.

Catalisadores de Pd suportados em $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reforma do metano: influência do La na estrutura superficial, atividade e estabilidade / Wellington Henrique Cassinelli. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

83 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Química inorgânica. 2. Catálise heterogênea. 3. Catalisadores de paládio. 4. Caracterização da estrutura superficial. 5. Reforma a vapor do metano. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

Ao senhor meu Deus por me dar força, perseverança e atitude principalmente nos momentos mais difíceis e incertos. Obrigado pelos bons e felizes momentos que com certeza foram a maioria.

Aos meus irmãos Marcos e Fernanda pelo carinho, amizade e respeito durante o decorrer de nossas vidas e da nossa família

A minha mãe Cleonice:

*Por mais longe que eu esteja você estará sempre junto a mim
você é a principal razão que me faz acordar cedo e buscar um dia melhor.*

Feliz eu sou por ter uma mãe, uma mãe como você.

Te amo muito e compartilho os frutos deste trabalho contigo.

AGRADECIMENTOS

- A Prof.a Dr.a Clelia M. P. Marques pela orientação, amizade, carinho e todos os ensinamentos durante todos estes anos.
- Ao Prof. Dr. José Maria C. Bueno pela amizade, apoio, ensinamentos e colaboração no desenvolvimento deste trabalho. Também pela disponibilidade de utilização dos Laboratórios da Catálise – DEQ – UFSCar.
- A Vanessa pelo seu carinho, afeto e momentos felizes que passamos juntos.
- A Doutoranda Natália Parizotto pela amizade, confiança e paciência nos ensaios de adsorção de CO.
- A Prof.a Dr.a Carla Hori pelos ensaios de TPR
- Ao LIEC – UFSCar pelas medidas de DRS
- Ao Dr. Benecildo Riguetto pela amizade e colaboração em todo este trabalho
- A Doutoranda Cássia Santiago pela amizade e colaboração nas medidas de raios X e ensaios catalíticos
- A Doutoranda Adriana Ferreira pela amizade, colaboração nas medidas de BET e pelas festas da Catálise.
- A Doutoranda Lílian Feio pela amizade e auxílio nos TPR.
- Aos amigos e colegas do LabCat André, Eduardo, Antônio, Carlos, Ramirez, Eliezer, Alexandre, Kleper, Paulo, Leandro, Janete, Vanessa, Mirian, Marli, Karol e Patrícia pela amizade, alegria e diversão nos dias do bolo.
- Aos amigos e colegas do DEQ – UFSCar Gilson, Fábio, Juliana, Renata, Geísa e Camila pela amizade e os bons momentos.
- Aos amigos da graduação Carlos Alexandre, Ygor, Túlio e Gustavo pela sincera amizade e por sempre estarmos juntos.
- Aos grandes e inseparáveis amigos Renato, Danilo, Thadeu, Cláudio e Daniel pelos anos de amizade e inesquecíveis bons e alguns não tão bons momentos.
- A todos os professores e técnicos do DQ – UFSCar e DEQ – UFSCar que contribuíram com este trabalho.
- A todos que ajudaram direta ou indiretamente neste trabalho.
- Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Estudou-se a reação de reforma a vapor do metano sobre os catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ contendo diferentes teores de La. Os catalisadores Pd(x)La₂O₃-Al₂O₃ foram obtidos por impregnação úmida com solução aquosa Pd(NO₃)₂ e caracterizados por meio da medida de área superficial específica e volume de poros (S_{BET} e V_p), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), dispersão metálica, espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS) e espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) do CO adsorvido. Os resultados de S_{BET} e V_p sugerem que o lantânio encontra-se disperso sobre a superfície da γ -Al₂O₃ sem bloqueio de poros com a adição de até 12% de La em peso. Para a amostra de Pd/Al₂O₃, os resultados de TPR e DRIFTS-CO demonstram que o aumento da interação PdO-suporte favorece a formação de Pd⁰ na superfície que adsorve preferencialmente o CO linear em relação ao CO na forma bidentada. Os resultados de dispersão do Pd e DRIFTS-CO para os catalisadores Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃, sugerem que com o aumento do teor de La tem-se o recobrimento parcial dos sítios de Pd por espécies de óxido de lantânio, que resulta em uma mudança na forma de adsorção do CO e uma menor acessibilidade aos sítios de Pd devido a efeitos geométricos causados pelo LaO_x sobre a superfície das partículas de Pd⁰. Os dados de dispersão de Pd e os ensaios de atividade catalítica mostram que com o aumento do teor de La até 12% em peso, tem-se um decréscimo da dispersão de Pd, acompanhado do aumento da atividade específica, aumento do TOF e decréscimo da energia de ativação aparente para a reação de reforma a vapor do metano. A maior atividade destes catalisadores com aumento do teor de La deve estar relacionado aos seguintes fatores: i) a formação de uma fração de sítios de maior densidade eletrônica; e ii) a transferência de espécies do tipo O* do suporte para a superfície do Pd, o qual promoveria a remoção de espécies do tipo C* adsorvidos nos sítios de Pd de maior densidade eletrônica, resultando assim em uma maior atividade e acessibilidade aos sítios de Pd pelo metano.

ABSTRACT

The steam reforming methane reaction catalysed by Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ was studied using different contents of La. The Pd(x)La₂O₃-Al₂O₃ catalysts were obtained by wetness impregnation of alumina with an aqueous solution of Pd(NO₃)₂ and were characterized by specific surface area and pore volume measurements (S_{BET} e V_p), x-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), metallic dispersion measurements, diffuse reflectance spectroscopy at the UV-visible region (DRS) and diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS) of adsorbed CO. The S_{BET} and V_p results suggest that lanthanum is dispersed at the γ -Al₂O₃ surface without blocking the support pores with La addition up to 12 wt%. The TPR and DRIFTS-CO results for Pd/Al₂O₃, show that there is an increase in the PdO-support interaction and the formation of Pd⁰ surfaces where the CO adsorbs preferentially at the linear form if compared to bridged CO species. Pd dispersion results and DRIFTS-CO for the Pd/(x)La-Al₂O₃ catalysts suggest that with increasing La loading, there is a partial recover of Pd sites by lanthanum oxide species resulting in changes at the CO adsorption form and lower accessibility to Pd sites due to geometric effects caused by the presence of LaO_x compounds at the surface of Pd⁰ particles. Pd dispersion data and the catalytic activity tests show that with increasing La content up to 12 wt%, there is a decrease in Pd dispersion, followed by an increase in the specific activity, an increase in TOF values and lower apparent activation energies for CH₄ during steam reforming. The higher activity of this catalysts with increasing La loading can be related to the following factors: i) the formation of a fraction of sites with higher electronic density; and ii) the transference of species like O* from the support to the Pd surface, that would promote the removal of species like C* adsorbed at Pd sites with high electronic density. This will therefore result in higher activities and higher accessibility of CH₄ to Pd sites.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Principais fontes para a produção de H ₂	5
TABELA 5.1: Valores de área superficial específica e volume total de poros para os suportes (x)La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	30
TABELA 5.2: Valores de área superficial específica, volume total de poros e dispersão metálica para os catalisadores Pd/(x)La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	32
TABELA 5.3: Interações das espécies de CO com o Pd.....	45
TABELA 5.4: Posição das bandas de CO nos diferentes suportes.....	58
TABELA 5.5: Relação entre a intensidade das bandas BF/AF dos catalisadores de Pd/(x)La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ e a dispersão metálica.....	60
TABELA 5.6: Valores de energia de ativação aparente (E _{aap}), frequência de reação (TOF) e velocidade específica de consumo do CH ₄ para a reação de reforma a vapor do metano sobre os catalisadores de Pd(x)La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ na temperatura de 510°C.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Arranjo dos átomos nas orientações (100), (110) e (111) dos monocristais dos metais com estrutura tipo cúbica de face centrada.....	11
FIGURA 2.2: Relação entre a temperatura e a transformação de fase e área superficial específica da alumina.....	13
FIGURA 2.3: Modelo representando a desidroxilação superficial entre duas hidroxilas adjacentes.....	16
FIGURA 4.1: Esquema da célula DRIFT HTHV da Spectra Tech.....	24
FIGURA 4.2: Esquema da linha de gases utilizada nos ensaios de adsorção do CO.....	25
FIGURA 4.3: Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos. N ₂ , H ₂ , O ₂ e CH ₄	26
FIGURA 4.4: Esquema da válvula de amostragem.....	28
FIGURA 5.1: DRX dos suportes. (a) Al ₂ O ₃ ; (b) 1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (c) 6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (d) 12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ e (e) 20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ calcinados a 850 °C.....	33
FIGURA 5.2: DRX dos catalisadores. (a) Pd/Al ₂ O ₃ ; (b) Pd/1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (c) Pd/6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (d) Pd/12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ e (e) Pd/20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	35
Figura 5.3: TPR dos catalisadores. (a) Pd/Al ₂ O ₃ ; (b) Pd/1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (c) Pd/6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (d) Pd/12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ e (e) Pd/20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	36
FIGURA 5.4: DRS dos catalisadores. (a) Pd/Al ₂ O ₃ ; (b) Pd/1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (c) Pd/6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (d) Pd/12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ e (e) Pd/20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	40
FIGURA 5.5: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C. P _{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.....	43
FIGURA 5.6: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C; (g) 300°C; (h) 350°C e (i) 400°C.....	44
FIGURA 5.7: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al ₂ O ₃ reduzido em diferentes temperaturas: (a) 50°C; (b) 170°C; (c) 300°C; (d) 500°C e (e) 700°C. P _{CO} de 10 torr.....	47
FIGURA 5.8: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C. P _{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.....	50
FIGURA 5.9: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C; (g) 300°C e (h) 350°C.....	51
FIGURA 5.10: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C. P _{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.....	52

FIGURA 5.11: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C; (g) 300°C; (h) 350°C e (i) 400°C.....	53
FIGURA 5.12: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C. P _{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.....	54
FIGURA 5.13: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C e (g) 300°C.....	55
FIGURA 5.14: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C. P _{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.....	56
FIGURA 5.15: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C e (g) 300°C.....	57
FIGURA 5.16: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores de Pd/(x)La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ com x = (a) 0; (b) 1; (c) 6; (d) 12 e (e) 20% de La ₂ O ₃ reduzidos a 500°C e P _{CO} de 20 torr.....	60
FIGURA 5.17: Esquema representativo dos níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de CO	74

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – ESTADO DA ARTE.....	4
2.1 – Introdução.....	4
2.2 – Reação de reforma a vapor do metano.....	7
2.3 – Estrutura dos metais na catálise heterogênea.....	10
2.4 – Paládio como fase ativa.....	11
2.5 – Suportes.....	12
3 – OBJETIVOS.....	18
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 – Reagentes utilizados.....	19
4.2 – Preparação dos suportes.....	19
4.3 – Preparação dos catalisadores.....	19
4.4 – Medida de área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p).....	20
4.5 – Medida de dispersão metálica a partir da desidrogenação do cicloexano (D_{Pd}).....	20
4.6 – Difração de raios X (DRX).....	21
4.7 – Redução a Temperatura programada (TPR).....	22
4.8 – Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS).....	22
4.9 – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) do CO adsorvido.....	22
4.9.1 – Célula DRIFT.....	23
4.9.2 – Linha de gases da célula DRIFT.....	24
4.10 – Testes de atividade catalítica.....	26
4.10.1 – Equipamento utilizado.....	26
4.10.2 – Análise dos efluentes.....	26
4.10.3 – Medida de energia de ativação para a reação de reforma a vapor do CH_4	28
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 – Propriedades texturais e dispersão metálica.....	30
5.2 – Difração de raios X (DRX).....	33
5.3 – Redução a Temperatura programada (TPR).....	36
5.4 – Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS).....	40

5.5 – Ensaios DRIFTS do CO adsorvido.....	43
5.5.1 – Adsorção de CO sobre o catalisador de Pd/Al ₂ O ₃	43
5.5.2 – Adsorção de CO sobre os catalisadores de Pd/(x)La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	50
5.6 – Ensaios de atividade catalítica: medida de energia de ativação aparente (E _a) e frequência de reação (TOF).....	62
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	68
6.1 – Conclusões.....	68
6.1 – Perspectivas futuras.....	70
ANEXOS.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 – INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, diferentes tipos de fontes de combustíveis foram utilizadas pela sociedade para a produção de energia. Em meados do século XIX, o carvão mineral era a principal fonte de energia e foi muito importante durante a revolução industrial. No início do século passado, o uso do petróleo se tornou emergencial e promissor, tornando-se a fonte de combustível mais utilizada durante o século. O gás natural na década de 50 e os combustíveis nucleares na década de 60 surgiram como fontes de energia promissora, entretanto a fonte nuclear não se difundiu na maioria dos países e o gás natural passou momentos de crise juntamente com o petróleo [1]. Nos dias atuais o hidrogênio já é uma realidade e futuramente deverá ser a maior ou uma das maiores fontes de energia. O hidrogênio molecular (H_2) apresenta-se como uma fonte de combustível interessante, pois sua queima é limpa, produzindo apenas água como produto, podendo ser estocado na forma líquida ou gasosa e distribuído via hidrogenodutos, sendo que está previsto ser o substituto do petróleo e do gás natural. 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.

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 os maiores consumidores de H_2 , pois com as novas exigências da sociedade com 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 (H_2O_2), 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).

Dos vários processos industriais encontrados na literatura para a produção de H_2 [1-3], o mais economicamente viável é a partir das reações de reforma e/ou oxidação parcial do gás natural. O gás natural é constituído principalmente de metano, normalmente em torno de 90%, etano, N_2 , CO_2 , H_2S , H_2O

e outros componentes em menor porcentagem e é amplamente utilizado em casas e indústrias como fonte de aquecimento e para a geração de energia elétrica. Por muitos aspectos, o gás natural é um combustível ideal, pois pode ser transportado para as cidades e centros industriais, sua purificação para a remoção de compostos de enxofre é relativamente fácil e pode ser encontrado juntamente com o petróleo. Além destas características, existe o grande interesse na utilização do metano para a produção de hidrogênio para o uso em células a combustível, com a finalidade de geração de energia elétrica e para a produção de combustíveis líquidos, a partir do gás de síntese. Recentemente, com os constantes aumentos no preço do barril de petróleo, o gás natural tem atraído bastante atenção. O gás natural está previsto ser o substituto imediato do petróleo, e o maior atrativo é o fato das suas reservas serem maiores e estarem aumentando mais rapidamente em relação ao petróleo. Estratégias para o uso do metano estão diretamente relacionadas ao seu preço e localização, demanda pelo produto, economia e estabilidade da região onde é produzido e de vários outros fatores, assim como o petróleo.

Com o grande interesse em se obter H_2 e gás de síntese a partir das reações de reforma e/ou oxidação parcial do metano, muitos esforços estão sendo feitos na busca de catalisadores mais seletivos e estáveis, principalmente em relação à formação e deposição de carbono. Industrialmente os catalisadores mais utilizados são os catalisadores de níquel suportados em $\alpha-Al_2O_3$ e $MgAl_2O_4$ [1-6]. Embora já comprovada a eficiência e a alta atividade destes catalisadores, o maior problema encontrado relaciona-se com sua desativação devido à formação e deposição de carbono em sua superfície. Assim, os estudos mais recentes estão direcionados na busca de catalisadores de níquel mais resistentes à deposição de carbono, através da adição de promotores [1-3, 6-10]. Uma alternativa aos catalisadores de níquel é a utilização de catalisadores de metais nobres que são mais resistentes à deposição de carbono. Os metais nobres Pt, Pd, Ru e Rh têm sido extensivamente investigados por apresentarem alta atividade catalítica e boa seletividade para H_2 e CO nas reações de reforma.

Catalisadores que utilizam paládio como fase ativa são extensamente empregados em vários processos industriais de importância econômica [11-13]. Dentre os principais processos, destaca-se o controle da emissão de gases automotivos e a oxidação total do metano. Além do uso nos processos industriais, os catalisadores de Pd também são descritos como sendo bastante ativos na produção

de H₂ e gás de síntese a partir das reações de reforma e/ou oxidação parcial do metano [14-18]. Quando o interesse maior é na produção de H₂ para a produção de energia elétrica em células a combustível, a reação de reforma a vapor do metano é a mais indicada pelo fato desta fornecer uma maior razão molar H₂/CH₄ em relação às outras reações. Trabalhos da literatura [19-23] sugerem que a reação de reforma a vapor do metano é sensível à estrutura do catalisador e termodinamicamente favorecida a altas temperaturas, superior a 800°C. Desta forma, um dos maiores desafios é obter catalisadores ativos e principalmente bastante estáveis nestas condições de reação. A compreensão das propriedades catalíticas dos sítios ativos de paládio, como o tamanho médio de partícula, interação metal-suporte, condições de pré-tratamento e o estado de oxidação da fase ativa durante a reação podem fornecer informações sobre o seu comportamento.

Um fator importante na preparação destes catalisadores é o tipo de suporte, dentre os quais, o mais utilizado é a γ -alumina, por apresentar características especiais como alta área superficial, alta estabilidade mecânica e baixo custo. Entretanto, sua habilidade como suporte torna-se prejudicada para o uso a altas temperaturas, 600 – 1100°C, pois se observa uma acentuada diminuição da área superficial dos catalisadores devido à sinterização da alumina, principalmente na presença de vapor. Este fato está relacionado com a eliminação dos microporos devido à formação de estruturas do tipo “*necks*” entre os cristais, via difusão superficial. Posteriormente ocorre a cristalização da fase γ -alumina em sua forma termodinâmica mais estável, α -alumina, a temperaturas acima de 1000°C [24]. A adição de um promotor estrutural pode retardar e diminuir a perda superficial da γ -alumina. Óxidos de terras raras têm sido largamente utilizados como promotores estruturais e eletrônicos para modificar as propriedades catalíticas dos metais nobres suportados [25-37].

Recentemente, resultados positivos foram obtidos quando se utilizou o óxido de cério como promotor estrutural da γ -alumina para catalisadores de Pt e Pd empregados nas reações de oxidação parcial e reforma a vapor do metano [16, 38].

Embora existam alguns trabalhos na literatura referentes aos catalisadores de metais nobres suportados sobre óxido misto La₂O₃-Al₂O₃, não está claro como a adição de vários teores de La₂O₃ pode influenciar na atividade e na estabilidade dos catalisadores de Pd/Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do metano.

2 – ESTADO DA ARTE

2.1 – Introdução

Atualmente, com as novas regulamentações ambientais para diminuir a emissão de CO₂ e hidrocarbonetos pouco reativos, principais responsáveis pelo efeito estufa, e a busca por combustíveis mais limpos, isentos de compostos de enxofre, aromáticos e óxidos de nitrogênio do tipo NO_x, há um grande incentivo para o uso de fontes alternativas de energia. Com os recentes aumentos no preço do barril de petróleo, o gás natural deixa de ser apenas uma opção, para se tornar seu substituto direto em curto prazo. O gás natural encontra-se economicamente atrativo, pois suas reversas estão aumentando mais rapidamente que as de petróleo e esta tendência deverá permanecer durante o século 21 [3]. Com a implementação de programas de incentivos a utilização do gás natural para a geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas, o Brasil aumentou significativamente a sua produção diária, de 32 milhões m³/dia no ano de 1997 para uma produção diária em média de 60 milhões m³/dia no ano de 2006. Neste mesmo período, as reservas provadas de gás natural passaram de 219 bilhões de m³ para mais de 300 bilhões de m³ [39].

Além do interesse na utilização do gás natural para a produção de energia elétrica através das usinas termelétricas, 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 (H₂/CO), com o objetivo de gerar combustíveis líquidos sintéticos a partir das tecnologias GTL (*gas-to-liquid*) e GTG (*gas-to-gas*) [40]. As tecnologias GTL e GTG consistem inicialmente na conversão do gás natural em gás de síntese (H₂/CO). 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. A Tabela 2.1 mostra algumas das principais fontes precursoras para a produção de hidrogênio e gás de síntese.

TABELA 2.1: Principais fontes para a produção de H₂ [1]

Fonte	Capacidade de produção (%)
Gás natural	48
Petróleo	30
Carvão	18
Eletrólise	4

A eletrólise da água apresenta-se como uma importante fonte para a produção de hidrogênio. Na eletrólise, o hidrogênio é obtido puro a partir da H₂O e o produto gerado é ambientalmente atrativo, pois estará livre de CO₂, compostos de enxofre, aromáticos e óxidos de nitrogênio do tipo NO_x [1-3]. Entretanto, esta fonte de H₂ aparece com uma pequena porcentagem, devido à necessidade de fontes de energia elétrica abundante e barata, já que a eletrólise da água apresenta um baixo rendimento de H₂ em relação ao consumo de energia elétrica. Como os grandes centros urbanos são os maiores consumidores de energia elétrica, fica evidente que a obtenção de H₂, a partir da eletrólise da água, para a geração de energia elétrica é inviável economicamente. Desta maneira, pela análise da Tabela 2.1, verifica-se que a matéria prima mais atrativa para a produção de H₂ é o gás natural. Sendo o metano um dos principais constituintes do gás natural, o hidrogênio pode ser obtido a partir das seguintes reações [3]:

Reação de reforma a vapor do metano



Reação de reforma com CO₂ (reforma seca)



Reação de oxidação parcial do metano



A reação de oxidação parcial do metano apresenta duas características interessantes: i) fornece uma razão H₂/CO igual a 2, mais adequada nos processos de produção de gás de síntese. ii) é uma reação exotérmica. Todavia, a oxidação

parcial direta do metano a H₂ e gás de síntese é muito difícil de ser alcançada, pois a reação de oxidação total é difícil de ser controlada. A maioria dos catalisadores promove o acoplamento das reações de oxidação completa do metano a CO₂ e H₂O (reação 2.4) seguido pela reforma do CH₄ restante com H₂O (reação 2.1) e CO₂ (reação 2.2) [41].



As duas etapas, reação de oxidação total e a reação de reforma do metano com CO₂ e H₂O podem então ser formalmente denominadas de reforma autotérmica do metano [3]. Quando o reator é alimentado com uma mistura CH₄/H₂O/O₂ nas condições de reforma a vapor ou com CO₂ tem-se também a reação reversa gás-água.



A reação de deslocamento gás-água também pode ser utilizada em reator acoplado, após o reator de reforma, para se obter um aumento na conversão de CO em CO₂.

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 [42]. Desta maneira, a redução dos custos na geração do gás de síntese terá uma grande e direta influência na economia destes processos industriais.

A reforma autotérmica do metano, uma combinação das reações de reforma a vapor, reforma com CO₂ e oxidação parcial, é uma rota vantajosa para a produção de gás de síntese por razões técnicas e econômicas. Devido à natureza exotérmica da reação de oxidação parcial e endotérmica das reações de reforma a vapor e reforma com CO₂, a reação autotérmica do metano é um processo de menor energia requerida. Assim, dependendo da razão de alimentação da mistura CH₄/H₂O/O₂ o calor necessário para conduzir a reação total pode ser fornecido pela reação de oxidação parcial no interior do leito, tornando o processo termicamente

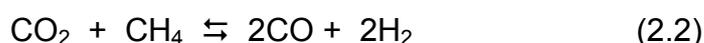
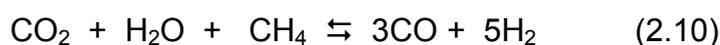
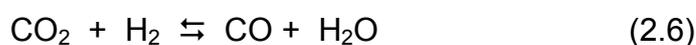
auto-sustentável e de menor custo em relação à reação de reforma a vapor do metano [43].

Vários trabalhos na literatura destacam a utilização da reação de reforma autotérmica do metano para a produção de H₂ e gás de síntese [42-47]. Os maiores desafios são encontrar catalisadores que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica principalmente frente à estabilidade térmica e a deposição de carbono.

2.2 – Reação de reforma a vapor do metano

A reação de reforma a vapor do metano é uma tecnologia bastante desenvolvida e amplamente utilizada na produção de H₂ e gás de síntese [1-3, 15, 20, 48-52].

A reação de reforma é altamente endotérmica e favorecida a altas temperaturas. Normalmente, as plantas industriais utilizam temperaturas maiores que 800°C para a obtenção de H₂ e CO no equilíbrio [1, 2]. Além da reação de reforma, outras reações também podem ocorrer [1, 48]:



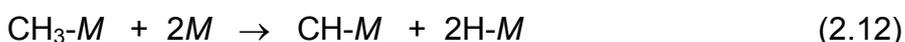
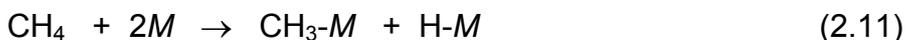
Industrialmente, os catalisadores mais utilizados para a reação de reforma a vapor do metano são os catalisadores de Ni suportados em alumina, devido ao seu baixo custo e alta atividade catalítica [51]. Embora já comprovada a eficiência e a alta atividade, estes catalisadores sofrem com a sua desativação devido à deposição de carbono em sua superfície. A deposição de carbono na superfície dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ é um dos maiores problemas encontrados pelas indústrias que utilizam a reação de reforma a vapor de metano para a produção de H₂ e gás de síntese. Uma maneira de contornar este problema é aumentar razão molar H₂O/CH₄ acima da razão estequiométrica. Pela

estequiometria da reação sugere-se que apenas um mol de H₂O é necessário para reagir com um mol de metano. Considerando-se que a reação de deslocamento está acoplada, uma razão H₂O/CH₄ igual a dois será suficiente para a reação. Entretanto, as plantas industriais utilizam-se uma razão de H₂O/CH₄ entre 3 e 4 para evitar a formação e deposição de carbono. No entanto, do ponto de vista econômico, utilizar uma maior razão H₂O/CH₄ aumenta os custos da produção de H₂, pois um aumento na quantidade de energia será necessário para aquecer e vaporizar a água até a temperatura de reação. Estudos mais recentes, direcionados à estabilização dos catalisadores de Ni/Al₂O₃, para que se tornem menos susceptíveis à deposição de carbono, faz uso da adição de pequenas quantidades de um segundo metal (Ag e Au) ou fazem modificações no suporte [2, 5, 7-10, 48]. Os suportes mais utilizados são MgO, CaAl₂O₄, CeO₂, CeO₂-ZrO₂ e La₂O₃-Al₂O₃.

Uma alternativa aos catalisadores de níquel é a utilização de catalisadores de metais nobres Ru, Rh, Pt e Pd. Estes catalisadores são interessantes, pois apresentam alta atividade e seletividade catalítica para a produção de H₂ e gás de síntese e são poucos susceptíveis para a deposição de carbono. Embora apresentem um alto custo, estes catalisadores a base de metais nobres podem ser viáveis para a geração de hidrogênio em sistemas descentralizados de pequeno porte e automotivos.

Para a reação de reforma a vapor do metano, os dados da literatura mostram que a ativação do CH₄ se processa via adsorção dissociativa [10]. O mecanismo da reação proposto por QIN e colaboradores [53] é mostrado a seguir:

1. Ativação do CH₄



2. Decomposição da H₂O



3. Reações entre as espécies adsorvidas e produção de CO e H₂

CAMPBELL e colaboradores [22] estudando a reação de reforma a vapor em monocristais de Ni, observaram que a ativação do CH₄ ocorre de maneira diferente em estruturas de Ni <1 0 0> comparado com Ni <1 1 1>. Os autores obtiveram uma maior conversão do metano para os catalisadores de Ni <1 0 0> em relação aos Ni <1 1 1>, sugerindo que a reação de reforma a vapor do metano é uma reação sensível à estrutura. Resultados similares a estes também foram obtidos para catalisadores de metais nobres Ir, Pt, Pd [14, 19, 21, 52].

GORTE e colaboradores têm mostrado em alguns de seus trabalhos [15, 50, 52] que os metais nobres Rh, Pt e Pd suportados em óxidos irredutíveis apresentam atividade muito baixa na reação de reforma a vapor do metano. Entretanto, estes metais são bastante ativos quando se utilizam óxidos redutíveis como ZrO₂, CeO₂ e ZrO₂-CeO₂. O aumento de atividade dos catalisadores contendo céria como suporte pode ser explicado através do mecanismo de transferência de oxigênio da céria para o metal. Mecanismos similares foram usados para explicar os bons resultados encontrados para as reações de reforma do metano com CO₂, reação gás-água e oxidação do CO [54-56].

Apesar de muitos trabalhos da literatura mostrar a importância do suporte na reação de reforma a vapor do metano, a não influência de alguns suportes na atividade catalítica tem sido evidenciada. WEI e IGLESIA [57] mostraram recentemente que os valores de TOF para as reações de reforma do metano com CO₂ e H₂O são independentes da natureza do suporte e que a ativação da molécula do metano, através da quebra da ligação C – H seria a etapa limitante da reação e realizada apenas pelo metal, não sendo afetada pela presença dos co-reagentes CO₂ e H₂O. Desta maneira, os autores verificaram que o aumento da atividade catalítica (TOF_{CH₄}) foi devido apenas ao aumento da dispersão dos metais Ir, Pt, Ru e Rh não sendo influenciada pelos suportes γ -Al₂O₃, MgO, ZrO₂ e ZrO₂-CeO₂.

2.3 – Estrutura dos metais na Catálise Heterogênea

Nos estudos sobre catalisadores heterogêneos, a interface entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas é uma das principais etapas nos processos catalíticos. A estrutura e as propriedades catalíticas da superfície dos catalisadores estão diretamente relacionadas com a quantidade de átomos ao redor de um dado átomo na superfície destes materiais. Desta maneira, a forma, o tamanho e a morfologia das partículas metálicas são importantes variáveis que afetam o comportamento do catalisador e conseqüentemente a interação entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas. O controle da densidade eletrônica dos diferentes sítios catalíticos é muito importante, uma vez que a adsorção, a ativação e a reatividade química dos adsorventes são influenciadas pela interação entre os orbitais de valência das moléculas reagentes e os elétrons dos orbitais *d* do metal.

Em um determinado plano, os átomos de um metal apresentam diferentes arranjos e efeitos eletrônicos que podem estar relacionados às características morfológicas das partículas metálicas e a estrutura da superfície metálica exposta. De acordo com o modelo de BLYHOLDER [58], átomos na superfície com número de coordenação mais baixo apresentam sítios do tipo defeitos (degraus ou cantos) com maior densidade eletrônica e os átomos com número de coordenação mais alto apresentam sítios do tipo terraços, de menor densidade eletrônica.

Para os metais que apresentam o empacotamento cúbico de face centrada, como Ni, Pt e Pd, a orientação (111) apresenta um empacotamento mais denso dos átomos, sendo relacionado aos sítios do tipo terraços. Já a orientação (100) apresenta empacotamento menos denso dos átomos, representando os sítios do tipo defeitos [59]. A Figura 2.1 mostra os diferentes sítios, segundo a orientação da face exposta.

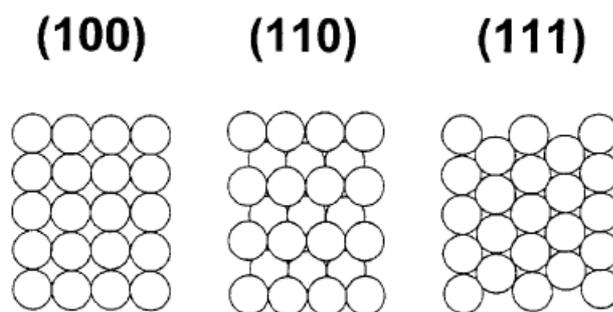


FIGURA 2.1: Arranjo dos átomos nas orientações (100), (110) e (111) dos monocristais dos metais com estrutura tipo cúbica de face centrada [59].

2.4 – Paládio como fase ativa

Catalisadores que usam paládio como fase ativa tem chamado muita atenção devido a sua utilidade em vários processos industriais de relevância econômica. Uma das suas principais utilizações é no processo Three-Way Catalysts (TWC) no controle da emissão dos gases automotivos NO, CO e hidrocarbonetos. Estes catalisadores também são utilizados na hidrogenação seletiva do fenol em ciclohexanona [11], na decomposição do metanol em gás de síntese, para o uso em células a combustível [12] e na produção de H₂ a partir de hidrocarbonetos [14, 17].

As propriedades dos sítios ativos do Pd em seus catalisadores estão relacionadas a vários fatores, como: o tamanho médio de partícula, a interação metal-suporte, a natureza do sal precursor utilizado e o estado de oxidação da fase ativa.

O tamanho de partícula tem um importante papel nas reações sensíveis a estrutura, uma vez que os sítios de coordenação, como os do tipo cantos, degraus e terraços ou a formação de estruturas cristalinas afetam a atividade do catalisador. A diminuição do tamanho de partícula deve levar a um aumento do número de defeitos e conseqüentemente a um menor número de coordenação e uma maior densidade eletrônica. A interação metal-suporte também contribui na atividade catalítica, especialmente quando os suportes são óxidos de metais de transição capazes de sofrerem redução como TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅ e La₂O₃. O alinhamento epitaxial com a reestruturação dos sítios catalíticos da interface, transferência eletrônica ou encapsulamento das partículas metálicas por espécies

reduzidas do suporte, são algumas das possíveis explicações que se pode encontrar para a natureza da interação metal-suporte [13].

Outra característica muito importante dos catalisadores de paládio é a possibilidade do metal apresentar diferentes estados de oxidação. CRACIUN e colaboradores [14] observaram que o paládio apresenta-se na forma de Pd⁰, Pd⁺ e Pd²⁺ nos catalisadores de Pd/CeO₂-Al₂O₃ utilizados na reação de reforma a vapor do metano, sem prévia redução. Entretanto, após redução em H₂ por 2 horas a 200°C, observaram-se apenas espécies de Pd⁰. GROPPPI e colaboradores [17] observaram que o paládio pode converter-se reversivelmente na forma de PdO ⇌ Pd⁰ dependendo da temperatura de combustão do metano, e que a atividade catalítica depende da composição PdO/Pd⁰.

Entretanto, há ainda muitas controvérsias a respeito do comportamento catalítico e da fase ativa durante a reação de combustão do metano [60]. O teor, o precursor de Pd utilizado e as condições de pré-tratamento e de reação podem influenciar diretamente na atividade catalítica.

2.5 – 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 γ -Al₂O₃ é extensamente utilizada nos processos de hidrotratamento dos derivados de petróleo (hidrodenitrogenação e hidrodessulfurização), nos processos TWC, na síntese da amônia, no hidrocraqueamento e na reforma do petróleo, entre outros. A extensa aplicabilidade da γ -Al₂O₃ é devido principalmente a sua alta área superficial e estabilidade mecânica, baixo custo e capacidade de interagir com a fase ativa [31]. Entretanto, sua habilidade como suporte torna-se prejudicada a temperaturas elevadas. A altas temperaturas de reação, entre 600°C e 1100°C, observa-se uma gradual sinterização com posterior transformação de fase γ -Al₂O₃ em α -Al₂O₃. Esta transformação de fase é responsável pela perda acentuada de área superficial do suporte e conseqüentemente perda de área metálica através

da sinterização da fase ativa. A Figura 2.2 mostra a relação entre a temperatura, a transformação de fase e a área superficial específica da alumina.

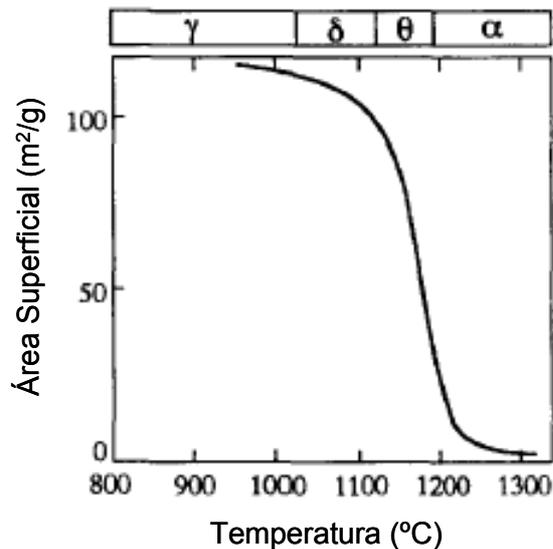


FIGURA 2.2: Relação entre a temperatura e a transformação de fase e área superficial específica da alumina [25].

Bohemita, um dos mais usados precursores da γ -alumina, é decomposto para produzir as várias fases da alumina. A mudança de fase da alumina segue a seguinte seqüência com o aumento da temperatura, $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, com correspondente variação da área superficial. Durante a transformação, a alumina na fase γ apresenta uma estrutura cúbica, com empacotamento tetragonal distorcido dos átomos de oxigênio, em relação aos átomos de alumínio. Já na fase α , a alumina é conhecida como Corindo, com um empacotamento hexagonal denso dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de alumínio. Desse modo, para que ocorra a transformação de fase, um gradual e acentuado rearranjo dos átomos de oxigênio é necessário para promover a recristalização da fase γ para a fase α da alumina com o aumento de temperatura.

SOLED e colaboradores [61] descreveram a composição química da γ - Al_2O_3 pela seguinte fórmula unitária:



onde:

V_M : vacância catiônica em um sítio divalente

BURTIN e colaboradores [30] estenderam os estudos de SOLED e descreveram a composição química entre as diferentes fases da alumina em transição a partir da seguinte fórmula:



onde:

Al: íon alumínio em um sítio trivalente

V_M : vacância catiônica em um sítio divalente

OH_a : grupo hidroxila substituindo um átomo de oxigênio na superfície

V_a : vacância aniônica

v : número de hidroxilas

Esta equação descreve a seqüência de transformação da bohemita, precursor da γ - Al_2O_3 (AlOOH , $v=2$) para a α - Al_2O_3 (Al_2O_3 , $v=0$) pela progressiva perda de grupos hidroxilas. Desta forma, a transformação 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 transformação de fase $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, principal responsável pela perda de área superficial, ocorre como resultado da anulação entre as vacâncias aniônicas e catiônicas. Esta anulação

entre as vacâncias ocasiona a destruição da estrutura tetragonal da fase γ com subsequente rearranjo dos íons oxigênio na estrutura hexagonal da fase α .

SCHAPER e colaboradores [28] estudaram a perda de área superficial específica da γ e θ - Al_2O_3 a altas temperaturas. Os autores sugerem que a perda de área superficial ocorre através da sinterização via difusão superficial das partículas da alumina com posterior transformação de fase γ e θ para α . Os autores propõem também que a adição de um promotor estrutural qualquer 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 γ - Al_2O_3 e que formem um composto com o suporte na superfície do material.

JOHNSON [24] reportou que os grupos hidroxilas na superfície da γ - Al_2O_3 têm um importante papel no crescimento das partículas da alumina 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. Isto geraria ligações Al – O – Al e atrairia mais hidroxilas próximas umas as outras (Figura 2.3). Com o aumento da desidroxilação, há a formação de estruturas do tipo “*necks*” formadas entre as partículas. O aumento da quantidade destas partículas (“*necks*”) é acompanhado de uma significativa perda de área superficial. 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 superficial. Isso ocorre, pois o vapor de água mantém a concentração das hidroxilas superficiais e conseqüentemente o mecanismo de desidroxilação e a transformação de fase.

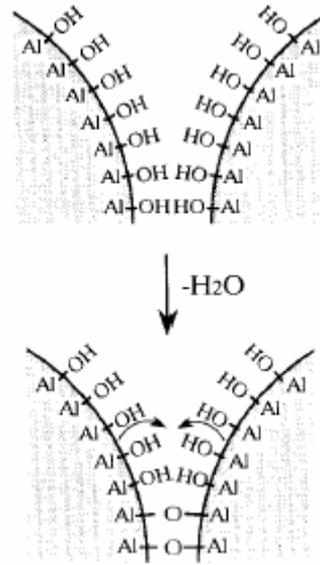


FIGURA 2.3: Modelo representando a desidroxilação superficial entre duas hidroxilas adjacentes

Resultados da literatura mostram que a adição de um promotor óxido pode estruturalmente estabilizar e retardar a perda superficial da γ -alumina a altas temperaturas. Estudos efetuados [24-32, 35, 61] mostram que a adição de 1 a 15% do óxido da terra rara lantânio (La_2O_3) apresenta os melhores resultados.

SCHAPER e colaboradores [28] estudaram também a estabilização da alumina entre as temperaturas de 600 a 1100°C pela adição de 1 a 5% de La_2O_3 . Os autores sugerem que a adição de La aumenta a estabilidade térmica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido à formação de aluminato de lantânio na superfície.

ALVAREZ e colaboradores [26] em estudos de simulação molecular dinâmica da adição de íons lantânio na estrutura da γ -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 próximos das encontradas para a estrutura hexagonal do óxido de lantânio (2,61 Å). Assim, a presença de lantânio nestes sítios de maior número de coordenação inibirá a possibilidade do cátion alumínio ocupar estes sítios, prevenindo a sinterização e a posterior mudança de fase da estrutura γ para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após o tratamento térmico a altas temperaturas.

CHOU e colaboradores [32], nos estudos da reação de combustão do metano sobre catalisadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/6\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraram que a

adição de La aumenta a estabilidade térmica da ligação Pd–O em relação aos catalisadores Pd/Al₂O₃. Assim, o aumento da estabilidade da ligação Pd–O inibe a redução PdO \leftrightarrow Pd⁰ a baixas temperaturas e conseqüentemente retarda a sinterização do Pd⁰ a altas temperaturas. Os autores também observaram um significativo aumento no “tempo de vida” dos catalisadores de Pd/6%La₂O₃-Al₂O₃, em relação ao Pd/Al₂O₃, para a reação de combustão do metano a temperaturas maiores que 950°C.

BOGDANCHIKOVA e colaboradores [35] observam a presença de uma nova fase cristalina para os suportes 5%La₂O₃-Al₂O₃ preparados pelo método de sol-gel após pré-tratamento com H₂ a 400°C e N₂ 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. BOGDANCHIKOVA observou também que a fase LaAlO₃ formada previne a mudança de fase da γ -alumina a altas temperaturas e conseqüentemente a perda de área superficial.

3 – OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da adição de diferentes conteúdos do promotor lantânio na estrutura dos suportes $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, na estrutura superficial e propriedades catalíticas do Pd suportado em $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ para reforma a vapor do metano.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Reagentes utilizados

Os reagentes e os gases utilizados na síntese dos suportes e catalisadores e nos ensaios de adsorção de CO sobre os catalisadores:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Alumina (Stream Chemical)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – 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)
- CO – Monóxido de carbono 99,997% (AIR LIQUIDE)
- H_2 – Hidrogênio 99,997% (A.G.A.)
- N_2 – Nitrogênio 99,997% (A.G.A.)
- Ar sintético (A.G.A.)

4.2 – Preparação dos suportes

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como suporte foi calcinada em fluxo de ar sintético a 550°C por 8 horas, com vazão de 80 mL/min e taxa de aquecimento de 3°C/min.

Os suportes $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde x: 0, 1, 6, 12, 20% em peso foram preparados pelo método de impregnação úmida da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com solução aquosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A solução nitrato de lantânio foi adicionada a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em um balão de fundo redondo e agitada por 2 horas a temperatura ambiente. A solução foi evaporada lentamente em um rota-evaporador a temperatura de 40°C e a seguir os suportes foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Após, as amostras dos suportes foram calcinadas em fluxo de ar sintético a 850°C por 3 horas, com vazão de 80 mL/min e razão de aquecimento de 4°C/min.

4.3 – Preparação dos catalisadores

Os catalisadores $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados a partir da impregnação dos suportes 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 $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em um balão de fundo redondo e agitada por 2 horas a temperatura ambiente. A solução foi evaporada lentamente em um rota-evaporador a temperatura de 40°C e a seguir os

catalisadores foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. O conteúdo nominal de paládio nos catalisadores é de 1% em peso.

Os catalisadores de Pd suportados foram calcinados em fluxo de ar sintético a 360°C por 2,5 horas, com vazão de 80 mL/min e razão de aquecimento de 4°C/min.

4.4 – Medida de área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p)

A determinação da área superficial específica e volume de poros dos suportes e dos catalisadores foram realizados a partir fisissorção de N_2 . Os valores de área superficial específica foram determinados utilizando-se o método de BET. Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200. As amostras foram inicialmente ativadas a 200°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°C) e uma mistura dos gases 10% N_2 /He foi adsorvida sobre os sólidos.

4.5 – Medida de dispersão metálica a partir da desidrogenação do cicloexano (D_{Pd})

Convencionalmente, a medida de dispersão metálica de catalisadores é feita 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 metálica não pode ser bem estimada, podendo acarretar valores muito diferente dos valores reais. O hidrogênio quimissorve sobre o paládio formando hidreto de paládio (PdH_2). O monóxido de carbono também não é recomendado, pois este adsorve sobre o Pd de diferentes maneiras, impossibilitando obter uma razão estequiométrica CO/Pd durante a dessorção do gás. Dessa forma, um método indireto baseado na desidrogenação do cicloexano foi empregado.

A reação de desidrogenação do cicloexano é conhecida como uma reação não sensível à estrutura, a qual depende do grau de dispersão da fase ativa [62]. 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 (reação 4.1).



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 $\text{H}_2/\text{HC} = 13$ com vazão total dos gases de 200 mL/min e massa de catalisador 10 mg. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob H_2 a 500°C durante 1 hora, com razão de aquecimento de 10°C/min. A reação foi realizada a 300°C. Os efluentes gasosos foram então analisados utilizando um cromatógrafo a gás (GC-17A Shimadzu) 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 Pt [63] e Pd [16]. Para determinar a dispersão das amostras, esta reação é conduzida utilizando os catalisadores de Pd/ Al_2O_3 com diferentes dispersões de Pd, determinadas previamente por quimissorção de H_2 . Assim, é obtida uma relação entre os valores da reação de desidrogenação do cicloexano e os valores obtidos a partir da quimissorção de H_2 . Essa relação foi utilizada para determinar a dispersão dos catalisadores de Pd(x) La_2O_3 - Al_2O_3 assumindo que a reação de desidrogenação do cicloexano é independente do metal utilizado, Pt ou Pd. Estes resultados foram também confirmados para a amostra de Pd/ Al_2O_3 , através de medidas de Temperatura Programada de Dessorção de H_2 [16].

4.6 – Difração de raios X (DRX)

Para verificar a cristalinidade das amostras do suporte e dos catalisadores, estes foram submetidos à análise de difração de raios X. Os difratogramas foram coletados no difratômetro X-Ray Rigaku Multiflex utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ entre 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min.

4.7- Redução à temperatura programada (TPR)

Os ensaios de TPR foram realizados em um micro-reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, Omnistar). As amostras dos catalisadores contendo 150 mg foram secas a temperatura de 150°C por 30 minutos sob fluxo de He. Após resfriamento a temperatura ambiente, uma mistura contendo 2% de H₂ em argônio com vazão de 30 mL/min foi introduzida no reator. Foi feito, então, um aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C, a uma razão de aquecimento de 10°C /min.

4.8 – Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS)

As amostras dos catalisadores de Pd(x)La₂O₃-Al₂O₃ foram submetidas à técnica de espectroscopia de refletância difusa na região UV-Visível. Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro Cary 5G UV – VIS – NIR Varian na faixa de comprimento de onda entre 200 a 800 nm. Utilizou-se aproximadamente 150 mg de catalisador usando os respectivos suportes como referência. Estes experimentos foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Departamento de Química – UFSCar.

4.9 – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) do CO adsorvido.

Os ensaios de adsorção de CO sobre os catalisadores Pd(x)La₂O₃-Al₂O₃ foram realizados em um micro-reator de Al₂O₃ da célula HTHV Spectra Tech (Figura 4.1) do espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus. As amostras foram reduzidas sob fluxo da mistura H₂/N₂ em diferentes temperaturas, 50, 170, 300, 500 e 700°C, com razão de aquecimento de 10°C/min por 1 hora. Após o período de redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de N₂ 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 com pulsos de vários tempos e pressão parcial de CO (P_{CO}) de aproximadamente de 10 torr sob o fluxo de N₂. 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 foram realizados em seguida aos ensaios de adsorção. As amostras eram aquecidas sob fluxo de N₂ 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 DRIFTS coletados utilizando-se o espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus foram obtidos usando-se as seguintes condições:

- Resolução de 4 cm⁻¹
- 64 scans
- Detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio)

4.9.1 – Célula DRIFT

Os ensaios de adsorção de CO foram realizados utilizando-se a célula DRIFT HTHV Spectra Tech, esquematizada na Figura 4.1. A célula é constituída por um micro-reator de alumina microporosa na forma de um cadinho acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O micro-reator 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 CaF₂ 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.

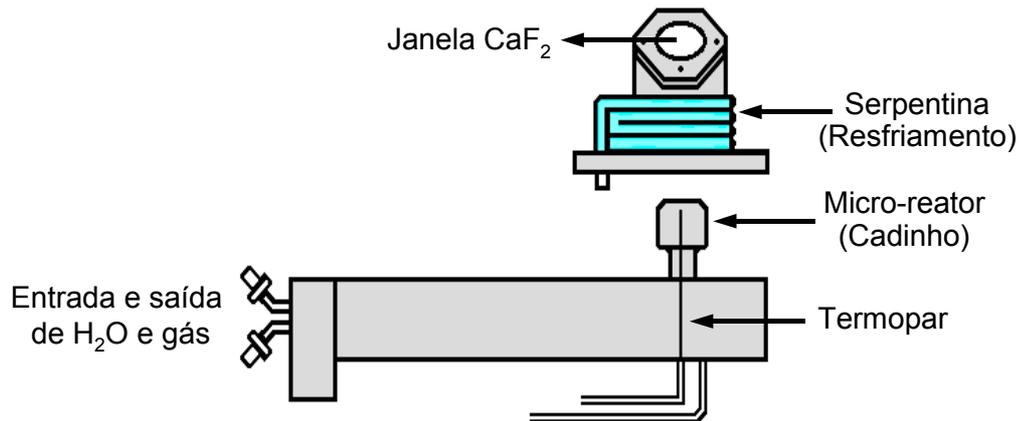


FIGURA 4.1: Esquema da célula DRIFT HTHV da Spectra Tech

4.9.2 – Linha de gases da célula DRIFT

A Figura 4.2 mostra um esquema da linha de gases utilizada nos ensaios de adsorção do CO. O sistema utilizado nos ensaios de adsorção consiste de um sistema de alimentação dos gases N_2 , H_2 , CO e ar sintético, acoplados em série com filtros e controladores de vazão que permitem a medida dos fluxos dos gases.

A linha do gás N_2 possui um filtro contendo Mn/celite para a remoção de possíveis traços de oxigênio oriundos do cilindro de N_2 . Acoplado a este filtro, há um filtro em série contendo zeólita 13X para a remoção de água. A linha de H_2 contém um filtro com Pd/ Al_2O_3 para a remoção de traços de oxigênio e um filtro com zeólita 13X para a remoção de água, assim como a linha de N_2 . Já a linha do gás CO possui um filtro contendo quartzo finamente moído, aquecido a temperatura de $200^\circ C$, para a decomposição de possíveis carbonilos metálicos oriundos do cilindro de gás.

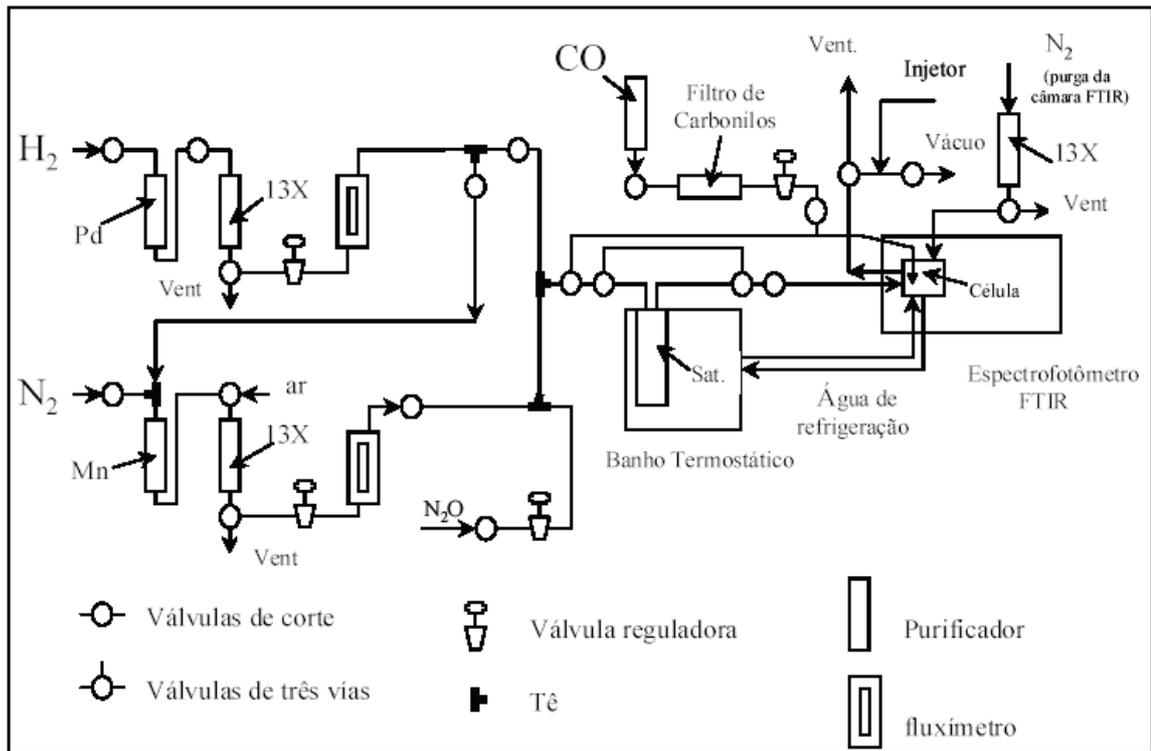


Figura 4.2: Esquema da linha de gases utilizada nos ensaios de adsorção do CO .

4.10 – Testes de atividade catalítica.

4.10.1 – Equipamento utilizado.

Os testes de atividade catalítica foram realizados na linha de reação esquematizada na Figura 4.3.

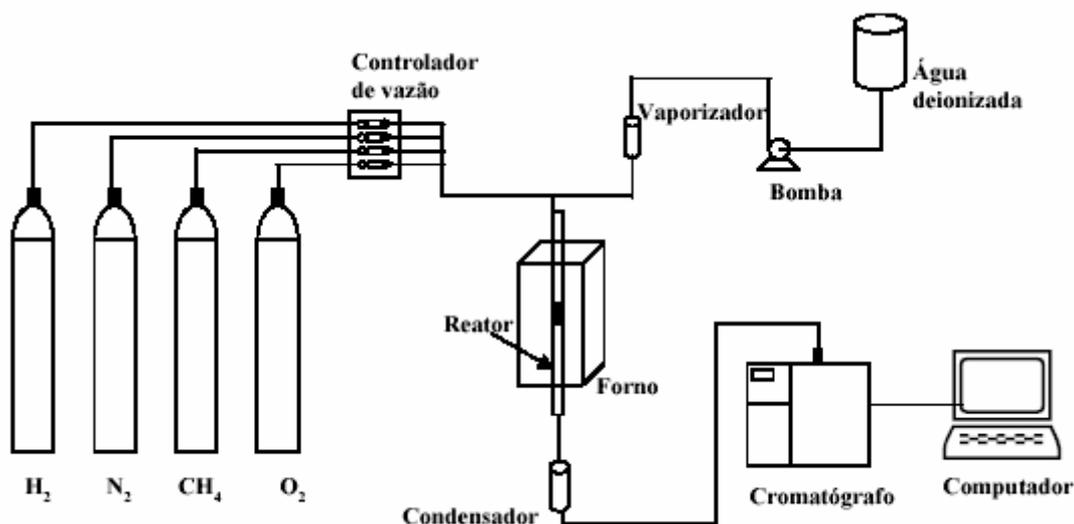


Figura 4.3: Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos

Os testes de atividade catalítica 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 foi medida através de um fluxímetro de bolha.

4.10.2 – 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_2 e o outro modelo 3800, ambos com detector de condutividade térmica. Ambos os cromatógrafos tinham a mesma configuração de sistema de válvulas. Os componentes injetados eram absorvidos 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 fosse a posição das válvulas era possível ter uma configuração série *bypass* das duas colunas cromatográficas. O sistema é apresentado na Figura 4.4 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 sendo 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. Pode se verificar pela Figura 4.4 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.

As condições de operação do cromatógrafo foram:

- Gás de arraste: N₂ para análise de H₂ 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.

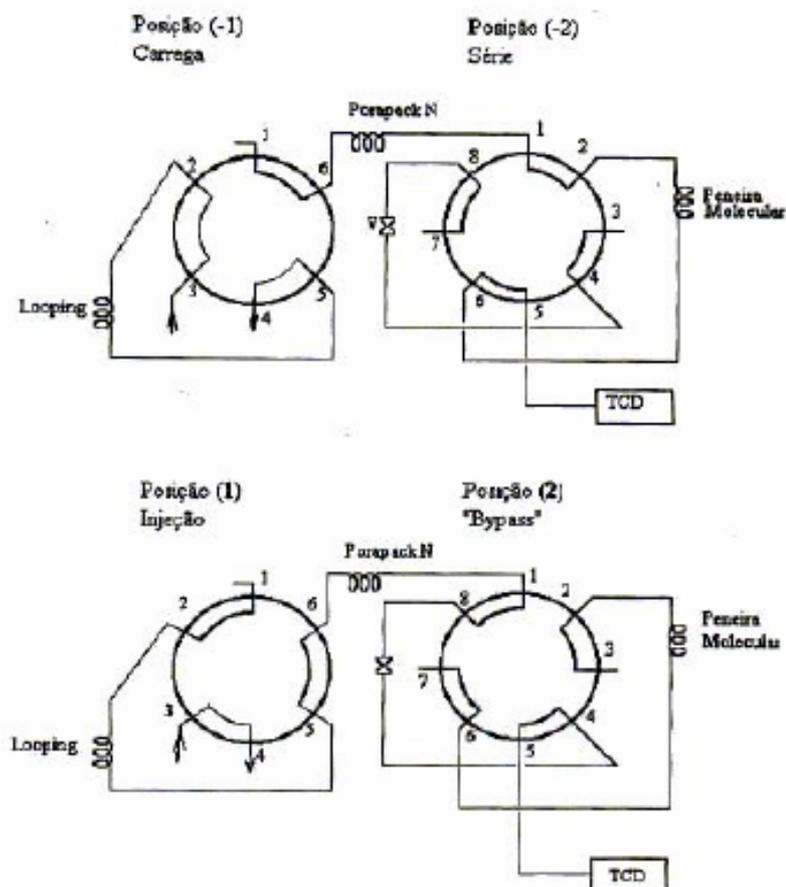


Figura 4.4: Esquema da válvula de amostragem

4.10.3 – Medida de energia de ativação para a reação de reforma a vapor do CH_4

Os parâmetros cinéticos, medida de energia de ativação aparente ($E_{a_{ap}}$) e frequência de reação (TOF) foram determinados para a reação de reforma a vapor do metano.

Para determinar a energia de ativação aparente e o TOF utilizou-se uma massa de 100 mg diluída em 300 mg de quartzo finamente moído para todos os catalisadores. Os catalisadores foram secos sob fluxo de N_2 a 200°C por 30 minutos. Após a secagem, os catalisadores foram ativados em H_2 a 500°C por 1 hora. Antes de começar a reação, o sistema foi resfriado sob fluxo de N_2 a 420°C e permaneceu nesta temperatura por 30 minutos. Finalmente, iniciaram-se as medidas passando uma mistura dos gases $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ com razão de alimentação de 1: 3: 2,5 através do reator.

A temperatura foi variada de forma que a conversão não ultrapassasse em 15%. A medida de energia de ativação aparente foi realizada através 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:

$$X = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Sendo:

CH_4^i = mol de CH_4 inicial que por balanço de carbono pode ser descrito como a soma da quantidade em mol de CO , CO_2 e CH_4 que saem do reator.

CH_4^f = mol de CH_4 que saem do reator. O rendimento de H_2 , CO e CO_2 foram determinados através da seguinte relação:

$$R = \frac{\text{Mol do produto}}{\text{Mol de } CH_4} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde R é o rendimento do produto de interesse (H_2 , CO ou CO_2) e o mol de CH_4 se refere ao metano alimentado ao sistema.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Propriedades texturais e dispersão metálica

Os valores de área superficial específica e volume total de poros para os suportes (x)La₂O₃-Al₂O₃, com x = 0, 1, 6, 12 e 20% em peso de La₂O₃, determinados através da fisissorção de N₂ estão apresentados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1: Valores de área superficial específica e volume total de poros para os suportes (x)La₂O₃-Al₂O₃

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	132	0,24
1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	127 (128)*	0,24
6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	114 (121)*	0,22
12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	106 (119)*	0,20
20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	86 (104)*	0,16

* Valores de área superficial específica, calculados por unidade de massa de Al₂O₃ contida no suporte.

A partir dos resultados das análises de fisissorção de N₂ verifica-se que os suportes (x)La₂O₃-Al₂O₃ calcinados a temperatura de 850°C apresentaram um decréscimo das áreas superficiais específicas (S_{BET}) e do volume total de poros (V_p) com o aumento do conteúdo de lantânio.

Para a adição de até 12% de lantânio, os valores de área superficial específica por unidade de massa de alumina mostram uma pequena diminuição da área superficial específica e do volume de poros. Este pequeno decréscimo sugere que o La deve estar disperso na superfície da alumina, sem obstrução significativa dos poros.

Para o suporte contendo 20% de La₂O₃, verifica-se um decréscimo maior na área superficial específica e no volume total de poros. Este resultado sugere um preenchimento gradativo dos poros da alumina pelo lantânio até o bloqueio parcial pela deposição de pequenas quantidades do óxido de lantânio. A

formação de uma pequena quantidade de La_2O_3 na forma hexagonal foi confirmada pelos resultados de DRX. Resultados similares a estes foram descritos na literatura [64].

CHEN e colaboradores [64], nos estudos da estabilização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da pseudo bohemita através da adição de La_2O_3 e temperatura de calcinação de 600, 1000 e 1150°C, observaram que para baixas concentrações de lantânio havia uma menor perda de área superficial da alumina para tratamentos a altas temperaturas. Para baixas concentrações, o lantânio estaria altamente disperso na superfície da alumina e seria o responsável pelo retardamento da perda de área superficial resultante da sinterização e da transição de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De acordo com ALVAREZ [26], o lantânio ocupa preferencialmente sítios de maior número de coordenação na superfície da alumina e inibe a possibilidade do cátion alumínio ocupar estes sítios, prevenindo a sinterização e a posterior mudança de fase da estrutura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após o tratamento térmico a altas temperaturas. Com o aumento do conteúdo de La_2O_3 até a condição de saturação, sua influência diminui. Isso ocorre, pois parte das espécies de lantânio precipitam na superfície na forma de óxido de lantânio e de outras espécies, como o aluminato de lantânio (LaAlO_3) de baixa área superficial. Entretanto esta última fase não foi observada na análise de DRX de nossas amostras.

VAZQUEZ e colaboradores [65], estudando a influência do lantânio nos suportes $(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método de sol-gel, também observaram uma queda na área superficial da alumina pela presença do lantânio. Os autores verificaram uma diminuição entre 20 e 30% na área superficial da Al_2O_3 quando esta foi promovida com vários conteúdos de La_2O_3 . De acordo com os autores, a diminuição da área superficial foi decorrente de um efeito lateral causado pela diminuição do diâmetro de poros pela incorporação do lantânio dentro da rede da alumina e/ou pela deposição do óxido de lantânio dentro dos poros da alumina.

Os valores de área superficial específica e volume total de poros determinados através da fisissorção de N_2 e os valores de dispersão metálica determinados a partir da reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores $Pd/(x)La_2O_3-Al_2O_3$ estão apresentados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2: Valores de área superficial específica, volume total de poros e dispersão metálica para os catalisadores $Pd/(x)La_2O_3-Al_2O_3$

Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	Dispersão metálica (Pd)
Pd/Al_2O_3	126	0,20	61
$Pd/1La_2O_3-Al_2O_3$	119 (121)*	0,19	nd**
$Pd/6La_2O_3-Al_2O_3$	106 (114)*	0,17	60
$Pd/12La_2O_3-Al_2O_3$	98 (111)*	0,13	43
$Pd/20La_2O_3-Al_2O_3$	80 (98)*	0,12	35

* Valores de área superficial específica, calculados por unidade de massa de Al_2O_3 contida no suporte.

nd**: não determinado

Comparando-se os valores obtidos nas Tabelas 5.1 e 5.2 observa-se uma pequena diminuição da área superficial específica e do volume total de poros das amostras dos catalisadores em relação aos suportes. Este pequeno decréscimo nas propriedades texturais deve estar relacionado a um preenchimento parcial dos poros do suporte pela presença do Pd.

Os resultados de dispersão metálica apresentados na Tabela 5.2 mostram um acentuado decréscimo na dispersão do Pd com o aumento do conteúdo de La_2O_3 . Este decréscimo na dispersão não pode ser explicado simplesmente pela variação da área superficial dos sólidos. Estes resultados serão discutidos após o resultados de FTIR.

Deve-se observar que as medidas de dispersão metálica foram feitas a partir de uma reação insensível a estrutura, reação de desidrogenação do cicloexano, esta reação irá determinar apenas a fração de sítios Pd acessíveis aos reagentes. Desta forma, os valores de dispersão metálica não poderão ser relacionados diretamente com tamanho de partícula de Pd nos casos onde ocorre um recobrimento parcial das partículas metálicas pelo suporte.

5.2 – Difração de raios X (DRX)

Na Figura 5.1 estão apresentados os difratogramas de raios X dos suportes La_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovida com vários conteúdos de La_2O_3 .

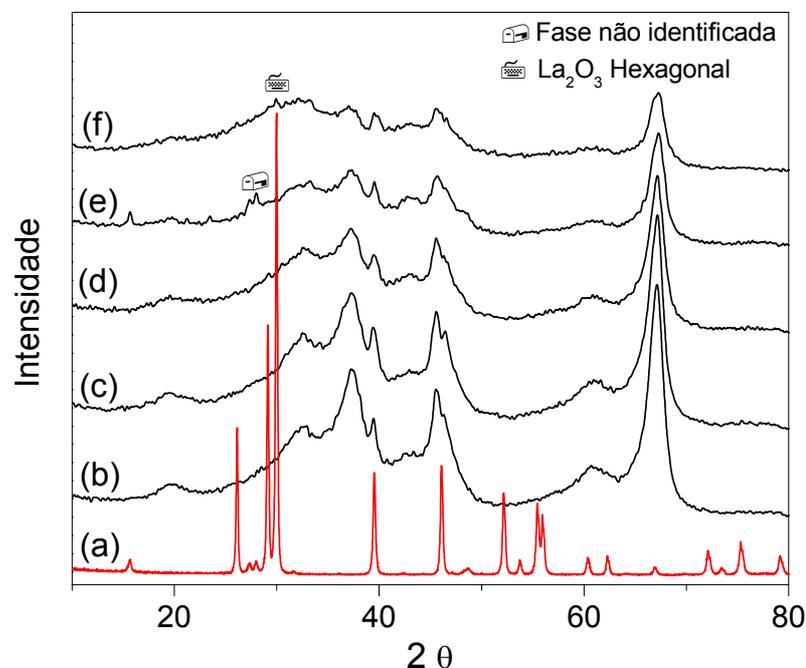


FIGURA 5.1: DRX dos suportes. (a) La_2O_3 ; (b) Al_2O_3 ; (c) $1\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; (d) $6\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; (e) $12\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (f) $20\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 850°C .

A partir dos difratogramas de raios X das amostras do suporte foi possível observar apenas picos de difração, em $19,8$; $32,9$; $37,4$; $39,5$; $45,5$; $46,4$; $60,7$ e $67,1^\circ$, referentes à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na forma cúbica, com exceção apenas da amostra contendo 20% de La_2O_3 , que apresentou a formação de uma pequena quantidade de La_2O_3 na fase hexagonal em $29,9^\circ$. Com o aumento do conteúdo de La adicionado sobre a superfície do suporte, observou-se também um decréscimo na intensidade de todos os picos de difração da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este decréscimo na intensidade dos picos de difração possivelmente pode estar relacionado com a alta capacidade de absorção da radiação pelo lantânio presente na superfície ou na estrutura da alumina. BARRERA e colaboradores [33] também observaram uma diminuição na intensidade dos picos de difração da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovida com 15% de La_2O_3 . Neste caso, os autores sugeriram que os átomos de lantânio devem estar totalmente dispersos na estrutura da alumina e que a diminuição nos picos de

difração está relacionada a uma desordem da estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ causada pelos átomos de La após o tratamento térmico.

Analisando-se os difratogramas de raios X da Figura 5.1, em acordo com os valores de área superficial específica e volume total de poros para os suportes (x) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode-se atribuir que para baixos teores (<20%) o La deve estar totalmente disperso na superfície da alumina. MEKHEMER E ISMAIL [66], estudando a estabilização estrutural da γ -alumina pela adição de até 10% em peso do promotor La_2O_3 , também observaram a partir dos resultados de DRX somente a formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para as amostras calcinadas a 650°C . Os autores também sugeriram que a adição de até 10% de La_2O_3 , as espécies do tipo LaO_x permanecem totalmente dispersas sobre a alumina. Resultados semelhantes a estes também foram observados por SCHEITHAUER e colaboradores [67] para os suportes contendo até 12% de La_2O_3 .

Com o aumento do conteúdo de La_2O_3 para 20%, a formação de uma pequena quantidade do óxido de lantânio hexagonal deve estar relacionada ao bloqueio parcial dos poros da alumina, conforme foi sugerido nos resultados de área superficial específica e volume de poros.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ com vários conteúdos de La₂O₃ estão apresentados na Figura 5.2.

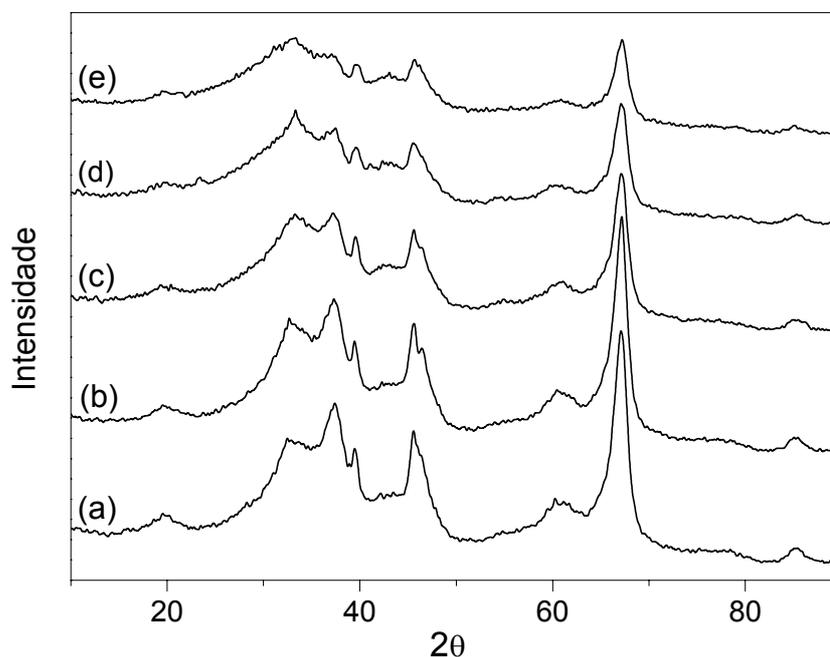


FIGURA 5.2: DRX dos catalisadores. (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pd/1La₂O₃-Al₂O₃; (c) Pd/6La₂O₃-Al₂O₃; (d) Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ e (e) Pd/20La₂O₃-Al₂O₃.

Analisando-se as Figuras 5.1 e 5.2, observa-se que os difratogramas de raios X das amostras dos catalisadores são similares aos difratogramas de raios X das amostras dos suportes. Nestes difratogramas não foram observados picos de difração referentes às fases PdO tetragonal [68], Pd⁰ cúbico [69] ou espécies de Pd interagindo com o lantânio Pd₃La [33]. Estes resultados sugerem que as partículas de paládio devem estar bem dispersas na superfície do suporte, não apresentando cristais de tamanho suficiente, ou devem estar em baixas concentrações para serem detectadas nos difratogramas de raios X.

BOGDANCHIKOVA e colaboradores [35], estudando os catalisadores de Pd/5%La₂O₃-Al₂O₃ calcinados a 1000°C observaram dois picos de difração de raios X de alta intensidade em 2θ = 40,1 e 46,6°, característicos de Pd metálico, apenas para os catalisadores contendo 2% de Pd. No entanto, para o catalisador com 0,3% de Pd os autores observaram somente picos referentes à alumina, sugerindo que o Pd estava disperso na superfície da alumina.

5.3 – Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução dos catalisadores Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ com vários conteúdos de La₂O₃ estão apresentados na Figura 5.3.

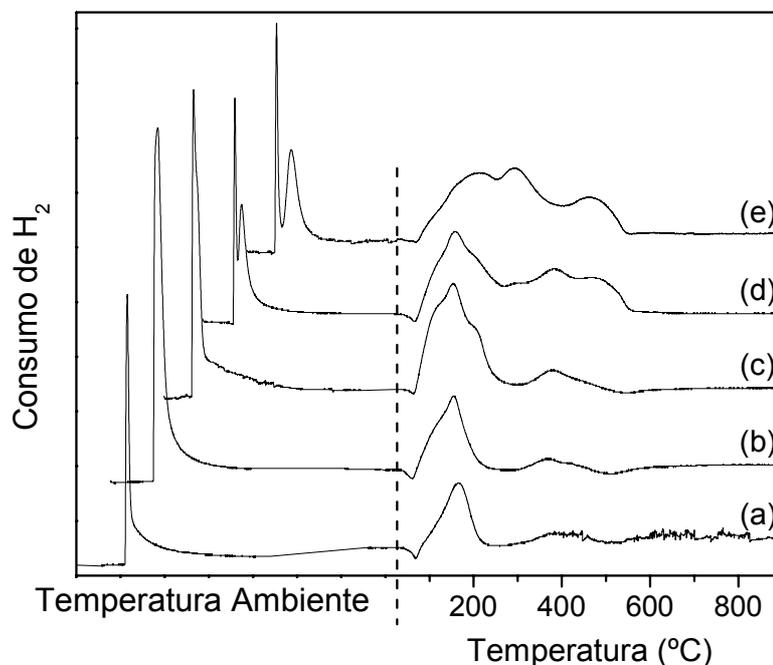


FIGURA 5.3: TPR dos catalisadores. (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pd/1La₂O₃-Al₂O₃; (c) Pd/6La₂O₃-Al₂O₃; (d) Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ e (e) Pd/20La₂O₃-Al₂O₃

A partir da Figura 5.3, verifica-se que os perfis de redução de todas as amostras dos catalisadores com diferentes conteúdos de La₂O₃ apresentam um pico de consumo de hidrogênio de alta intensidade na região de temperatura ambiente. Os picos de redução apresentavam consumo de H₂ 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 dos catalisadores apresentam um pico de consumo negativo de H₂ na temperatura próxima a 69°C. Este consumo negativo de H₂ deve estar relacionado à decomposição de espécies de hidreto de paládio. Segundo LIESKE e VOLTER [70] o hidreto de paládio não estequiométrico (β -PdH_{0,6}) formado durante o início da redução a baixas temperaturas se decompõe em temperaturas próxima a 69°C, gerando um aumento na quantidade de H₂.

De acordo com os autores [70, 71], o consumo de H_2 a temperatura ambiente pode ser atribuído à redução das grandes partículas de PdO na superfície da Al_2O_3 ou do suporte misto $La_2O_3-Al_2O_3$. Estas “grandes partículas” de PdO apresentam redução a baixas temperaturas possivelmente por não estarem interagindo eficientemente com os suportes, 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_2O_3 e Pd/1 $La_2O_3-Al_2O_3$ observa-se uma semelhança entre estes dois perfis. Ambos apresentam consumo de H_2 nas temperaturas: ambiente, 162 e 378°C. O pico de redução em torno de 162°C pode estar relacionado com a redução de “ilhas isoladas” ou pequenos *clusters* de espécies do tipo PdO_x em contato com o suporte, enquanto o consumo de H_2 a temperatura mais alta pode estar relacionado com a redução de pequenas partículas de Pd que se encontram bem dispersas e interagindo fortemente com o suporte [34]. Perfis de redução semelhantes a estes foram obtidos por BARRERA e colaboradores [34] para a amostra de Pd/ Al_2O_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/6 $La_2O_3-Al_2O_3$ apresenta os mesmos três picos de redução encontrados nos outros dois catalisadores analisados anteriormente (Pd/ Al_2O_3 e Pd/1 $La_2O_3-Al_2O_3$). Entretanto, para esta amostra, verifica-se um ombro em torno de 205°C acoplado com o pico de redução a 162°C e um aumento de intensidade do pico de redução a mais alta temperatura, próximo a 375°C. 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 metálica 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.

O perfil de redução do catalisador Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ 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 lantânia. 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 H₂ 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 lantânia

A segunda modificação no perfil de redução do catalisador Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ 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 H₂ nesta temperatura [72], mas alguns trabalhos [33-37], sugerem que este pico deve estar relacionado com a redução de uma pequena quantidade do La₂O₃ para LaO_x. É importante destacar que experimentos realizados somente com as amostras do suporte (x)La₂O₃-Al₂O₃ não mostram espécies se reduzindo 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 Pd⁰ altamente dispersas em contato com o óxido de lantânio. Como a quantidade de La₂O₃ que se reduz é pequena, a redução somente é observada para os catalisadores que contêm mais que 12% do promotor. Dados quantitativos sobre a possível redução do La não puderam ser obtidos. Contudo, BARRERA e colaboradores [33] estudando os catalisadores de Pd/La₂O₃ e Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃, com x = 0, 6 e 15% obtiveram um comportamento dos perfis de redução similares aos encontrados neste trabalho. Os autores obtiveram um consumo de H₂ próximo a 500°C e atribuíram este consumo de H₂ a redução do óxido de lantânio em contato com Pd⁰ para formar espécies reduzidas do tipo 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 La_2O_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.

O catalisador de $\text{Pd}/20\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta um perfil de redução um pouco diferente do catalisador com 12% de La_2O_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 H_2 para o pico em torno de 470°C e a ausência do pico de redução próximo a 380°C. O consumo de H_2 nas temperaturas de 210 e 295°C podem estar relacionados à redução dos pequenos *clusters* ou ilhas isoladas das espécies do tipo PdO_x em contato com a alumina e com o óxido de lantânio respectivamente. Observa-se também um aumento no consumo de H_2 nesta faixa de temperatura em relação aos outros catalisadores com menor conteúdo do promotor. Este aumento no consumo de H_2 pode sugerir um aumento na quantidade destas ilhas do tipo 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 La_2O_3 em relação aos demais catalisadores.

5.4 – Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS)

Os espectros de refletância difusa na região do UV-Visível dos catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ com vários conteúdos de La₂O₃ estão apresentados na Figura 5.4.

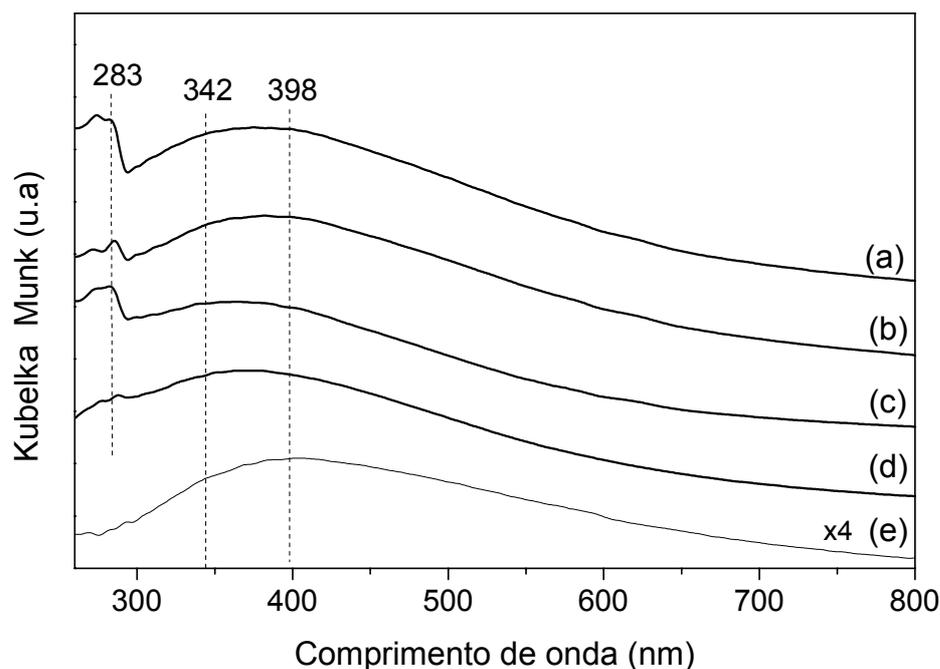


Figura 5.4: DRS dos catalisadores. (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pd/1La₂O₃-Al₂O₃; (c) Pd/6La₂O₃-Al₂O₃; (d) Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ e (e) Pd/20La₂O₃-Al₂O₃

Os espectros de DRS dos catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ apresentam uma banda em 283 e uma banda larga entre 340 e 400 nm. Para esta última banda podem-se atribuir dois termos espectroscópicos diferentes, em 342 e 398 nm. De acordo com os trabalhos da literatura [73-75], a banda em 283 nm pode ser atribuída à transferência de carga dos átomos de paládio para os átomos de oxigênio nas espécies do tipo PdO_x, enquanto que a banda mais larga entre 340 e 400 nm pode ser relacionada com a transferência de elétrons nos orbitais d-d entre as espécies de Pd²⁺ pertencentes ao óxido de paládio (PdO). De maneira geral, observa-se uma diminuição nas intensidades das bandas com o aumento do conteúdo de La₂O₃. Este decréscimo na intensidade das bandas dos espectros de DRS para os catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ com o aumento do conteúdo de

La_2O_3 pode estar relacionado com a alta capacidade de absorção da radiação pelos átomos de lantânio presente na superfície ou na estrutura da alumina, da mesma maneira que foi observado nos difratogramas de raios X. Entretanto, a banda em 283 nm é a que apresentou a maior perda de intensidade com o aumento do conteúdo de La_2O_3 , não sendo mais visualizada para 20% do promotor.

RAKAI e colaboradores [75] estudando os catalisadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes precursores de paládio, mostraram que as grandes partículas de PdO apresentam preferencialmente bandas em maior comprimento de onda, ou seja, bandas na região de transferência eletrônica d-d, enquanto as pequenas partículas de PdO , que interagem com mais eficiência 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 5.4, pode-se sugerir que a banda em 283 nm deve estar relacionada com a transferência de carga de pequenas partículas de PdO bastante dispersas interagindo fortemente com os átomos de oxigênio pertencentes à alumina. Isto deve estar ocorrendo, pois até 6% de lantânia, os átomos de La estão recobrando parcialmente a superfície da alumina e a dispersão metálica da fase ativa é alta. 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 ser ainda bem visualizada. Por outro lado, com o aumento do conteúdo do promotor há um maior recobrimento da superfície da alumina pela lantânia o que dificultará a interação das partículas de PdO com a alumina e com isso a banda de transferência de carga em torno de 283 nm será suprimida para os maiores teores de La_2O_3 .

Com relação à banda em maior comprimento de onda, pode-se sugerir que o termo espectroscópico em torno de 342 nm pode estar relacionado com a transferência eletrônica d-d entre as espécies de Pd^{2+} que apresentam baixa interação com o suporte, e tamanho intermediário de partícula, enquanto que o termo espectroscópico em torno de 398 nm está relacionado com a transferência eletrônica d-d entre as partículas Pd de maior número de coordenação que não devem estar interagindo com o suporte. Esta hipótese fica mais evidente para os catalisadores com maior conteúdo de La_2O_3 . Com o aumento do conteúdo do La verifica-se que a banda em 398 nm tem uma intensidade um pouco maior que as bandas de transferência de carga em 283 e 342 nm. Esta pequena diferença de intensidade entre estas bandas pode estar relacionada com a diminuição da

dispersão metálica e o maior efeito no espectro das partículas de Pd de maior número de coordenação. Em contrapartida, a banda de transferência de carga das pequenas partículas de Pd que interagem com o suporte é suprimida. Estes resultados estão de acordo com os encontrados nos perfis de TPR para estas amostras dos 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).

5.5 – Ensaios DRIFTS do CO adsorvido

5.5.1 – Adsorção de CO sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃

Os espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido a 500°C estão apresentados na Figura 5.5.

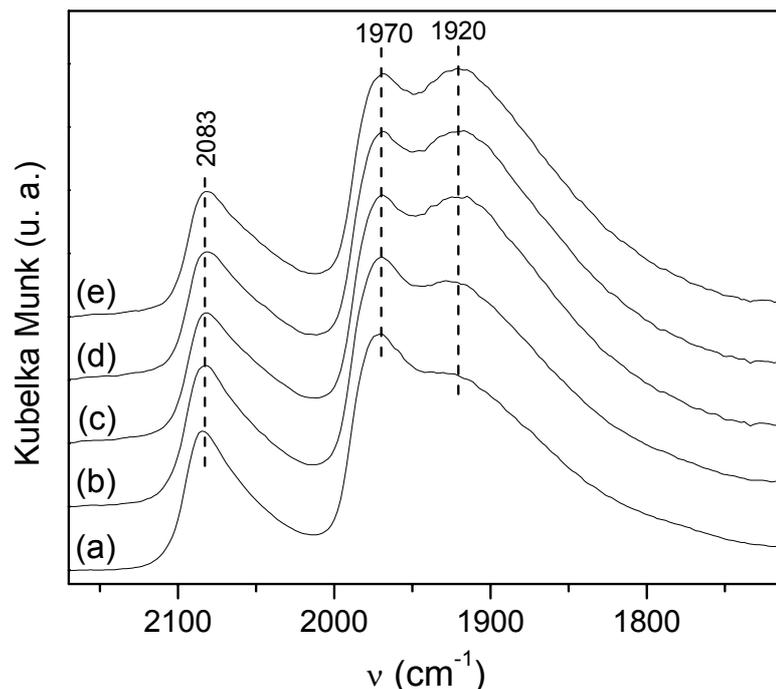


FIGURA 5.5: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido a 500°C. P_{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.

Os espectros DRIFTS do catalisador de Pd/Al₂O₃ apresentam três bandas bem definidas. A posição destas bandas pode ser dividida em duas regiões. Na região de baixa frequência (BF), observam-se duas bandas, uma em torno de 1920 cm⁻¹ e outra próxima a 1970 cm⁻¹, enquanto na região de alta frequência (AF), observa-se uma banda em torno de 2083 cm⁻¹. Com o aumento da pressão parcial de CO (P_{CO}) de 10 para 30 torr tem-se um aumento na intensidade da banda em 1920 cm⁻¹ em relação às bandas em 1970 e 2083 cm⁻¹. Observa-se também que não há mudança na posição das bandas com o aumento da P_{CO}.

Após a adsorção, foram realizados os ensaios de dessorção do CO através do aumento gradativo da temperatura sob o fluxo de N₂. É importante salientar que em todos os ensaios de dessorção as amostras foram aquecidas a

uma dada temperatura e em seguida 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 aquecimento. Na Figura 5.6 estão apresentados os espectros DRIFTS do CO adsorvido em função do aumento da temperatura.

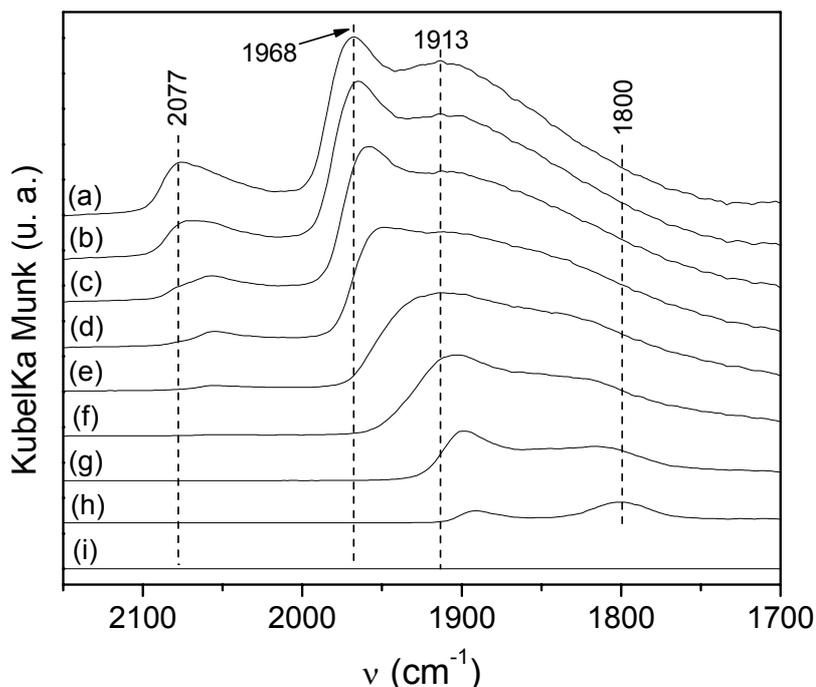


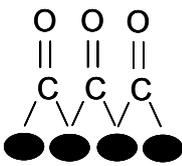
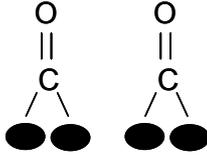
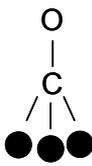
FIGURA 5.6: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C; (g) 300°C; (h) 350°C e (i) 400°C.

Com o aumento da temperatura ambiente até 400°C todas as espécies do CO são dessorvidas. Até a temperatura de 200°C, observa-se o desaparecimento da banda em 2077 cm⁻¹, acompanhado pelo surgimento, ou, a melhor resolução da banda em 2054 cm⁻¹. O aumento da temperatura também acarreta na diminuição da intensidade e o deslocamento da banda em 1968 cm⁻¹ para menor número de onda. Esta última banda desaparece totalmente na temperatura acima de 250°C. A espécie de CO que adsorve em 1913 cm⁻¹ apresenta maior estabilidade térmica em relação às espécies de CO referentes às bandas em 2077 e 1968 cm⁻¹. Esta banda desloca-se gradualmente para menor número de onda com o aumento da temperatura, podendo ser observada em 1890 cm⁻¹ até a temperatura de 350°C.

Nesta temperatura, onde praticamente todas as espécies de CO já foram desorvidas, observa-se uma banda em torno de 1800 cm^{-1} , a qual não era possível de ser resolvida para altas concentrações do CO adsorvido.

Nos espectros DRIFTS-CO para o catalisador de Pd/Al₂O₃ as bandas em torno de 2080 e 2054 cm^{-1} podem ser atribuídas à interação linear do CO com o Pd [12-14, 60, 76, 77]. As espécies referentes às bandas em torno de 1913 e 1968 cm^{-1} podem ser atribuídas à interação do CO com o Pd na forma bidentada isolada e bidentada conjugada respectivamente [14, 76] e por final, a banda em torno de 1800 cm^{-1} pode ser atribuída à interação do Pd com o CO na forma tridentada. Na Tabela 5.3 estão resumidas as diferentes formas de adsorção do CO sobre a superfície do Pd e as respectivas posições das bandas [12-14, 60, 76, 77].

TABELA 5.3: Interações das espécies de CO com o Pd

Bandas	linear	Bidentado conjugado	Bidentado isolado	Tridentado
Espécies				
Posição (cm ⁻¹)	2083-2023	1970-1948	1925-1882	1850-1793

Nos espectros de desorção verifica-se que as bandas correspondentes às formas bidentada isolada e tridentada apresentam as maiores estabilidades térmica e, portanto, as maiores energias de adsorção em relação às bandas de adsorção na forma linear e bidentada conjugada. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura [60]. YANG e colaboradores [60] estudando a superfície dos catalisadores de Pd/Al₂O₃ pelas técnicas de microcalorimetria e DRIFTS do CO adsorvido observaram três diferentes energias de adsorção do CO na superfície dos catalisadores. Os autores obtiveram calores de adsorção do CO nas regiões de 200, 140–120 e 100–80 KJ/mol, assim como três formas de adsorção do CO referentes às bandas na região de 2070, 1965–1914 e 1830 cm^{-1} . Os autores atribuíram a região de maior energia de adsorção do CO à adsorção na forma tridentada, enquanto que as regiões de energia intermediária e de menor energia, as formas de adsorção bidentada e linear, respectivamente.

Com o decréscimo da concentração do CO adsorvido, devido ao aumento de temperatura, é possível verificar o desdobramento da banda na região de alta frequência referente à adsorção do CO na forma linear. Este resultado sugere que é possível identificar dois tipos de sítios com diferentes densidades eletrônicas na superfície do catalisador de Pd/Al₂O₃. HOLLINS [78] estudando os catalisadores de Ni, Pt e Pd suportados em Al₂O₃ mostraram que os sítios de menor número de coordenação, sítios do tipo defeitos, apresentavam maior calor de adsorção do CO em relação aos sítios do tipo terraços, de maior número de coordenação para um mesmo tipo de adsorção, na forma linear ou bidentada. Assim, pode-se sugerir que a banda em 2054 cm⁻¹, observada somente durante os ensaios de dessorção, pode estar relacionada com a adsorção do CO na forma linear em sítios do tipo defeitos, enquanto que a banda em 2083 cm⁻¹ observada durante os ensaios de adsorção, pode estar relacionada com a adsorção do CO na forma linear em sítios do tipo terraços. Esta atribuição pode ser reforçada a partir do modelo de BLYHOLDER [58] sobre 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 (sítios do tipo defeitos) apresentam um menor número de coordenação e conseqüentemente uma maior densidade eletrônica em relação às partículas maiores (sítios do tipo terraços) de maior número de coordenação. Desta forma, as partículas de maior densidade eletrônica terão mais elétrons disponíveis para a retrodoação para os orbitais 2π* 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.

Os espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 5.7.

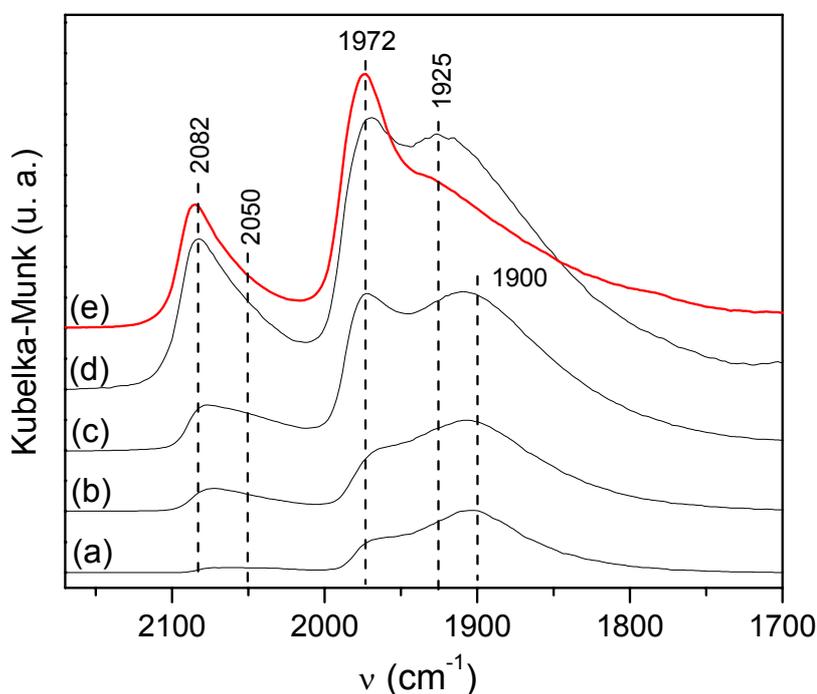


FIGURA 5.7: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido em diferentes temperaturas: (a) 50°C; (b) 170°C; (c) 300°C; (d) 500°C e (e) 700°C. P_{CO} de 10 torr.

Os espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/Al₂O₃ reduzido à temperatura de 50°C apresentam duas bandas de baixa intensidade na região de baixa frequência em torno de 1910 e 1972 cm⁻¹. Para esta temperatura de redução não foram observadas bandas na região de alta frequência. As bandas em 1910 e 1972 cm⁻¹ podem ser atribuídas à adsorção do CO na forma bidentada isolada e bidentada conjugada respectivamente.

A adsorção do CO na forma bidentada pode ser favorecida em relação a linear através de dois efeitos: i) pela diminuição da densidade eletrônica da superfície metálica; e ii) pela geometria planar dos sítios de adsorção (sítios do tipo terraços). Ou seja, os sítios planares favorecem a adsorção multidentada do CO e esta forma de adsorção será ainda mais favorecida pela diminuição da densidade eletrônica. Por outro lado, os sítios do tipo defeitos, cantos ou degraus, favorecem o aumento da densidade eletrônica, porém esta geometria não favorece a adsorção do CO na forma multidentada. Considerando-se que as grandes partículas de PdO

apresentam baixas temperaturas de redução, pode-se esperar que a adsorção do CO na forma bidentada sobre as partículas de Pd⁰ a 50°C, pode estar relacionada com a adsorção do CO em superfícies planares. Neste caso, os sítios metálicos encontram-se altamente coordenados e com menor densidade eletrônica em relação aos sítios do tipo defeitos.

A posição destas bandas no espectro DRIFTS está de acordo com o perfil de TPR para o catalisador de Pd/Al₂O₃, ou seja, para baixas temperaturas (50°C), somente há a redução das “grandes partículas” de Pd que não interagem com o suporte. Desta forma, pode-se observar somente as bandas no espectro DRIFTS relacionadas à redução destas partículas, na região de menor número de onda.

Com o aumento da temperatura de redução do catalisador de Pd/Al₂O₃ até 300°C, observa-se um aumento na intensidade nas bandas na região de baixa frequência e o aparecimento de uma banda de baixa intensidade na região de alta frequência, em torno de 2075 cm⁻¹. O aumento de intensidade das bandas de baixa frequência deve estar relacionado com a redução das partículas de tamanho intermediário (ilhas de PdO_x) que interagem fracamente com o suporte, conforme observado no perfil de TPR para esta amostra. Desta maneira, haverá uma maior quantidade de partículas de Pd reduzidas disponíveis para a interação com as moléculas de CO, conseqüentemente, há um aumento na intensidade das bandas de baixa frequência. Já a banda em alta frequência apresenta-se com baixa intensidade, pois a partir do perfil de TPR para esta amostra, verifica-se que as partículas de menor tamanho que estão interagindo mais fortemente com o suporte ainda não foram reduzidas à temperatura de 300°C.

Quando a temperatura de redução do catalisador de Pd/Al₂O₃ foi de 500°C, a intensidade de todas as bandas aumentaram, principalmente a intensidade da banda referente ao CO adsorvido em alta frequência. Isto ocorre, pois de acordo com o perfil de TPR para esta amostra, esta temperatura é suficiente para reduzir as espécies de Pd com alta interação com o suporte. É interessante observar que as espécies de PdO que interagem mais fortemente com a alumina reduzem a temperatura próxima a 400 °C, embora estas espécies correspondam a apenas uma pequena fração em relação às demais espécies de PdO que reduzem em baixa temperatura, o aumento da intensidade das bandas foi significativo quando se aumentou a temperatura de redução de 300 para 500 °C. Deste modo, a quantidade

de CO adsorvido sobre as partículas de Pd aumentou consideravelmente. Estes resultados sugerem que embora a fração de PdO com alta interação seja baixa em relação às demais espécies de PdO, estas espécies devem resultar em pequenas partículas de Pd⁰, que apresentam uma contribuição significativa na fração de área superficial do Pd exposta para adsorção do CO. A formação de pequenas partículas de Pd com baixa coordenação e grande número de defeitos é sugerida pelos dados DRIFTS do CO adsorvido quando a temperatura de redução é aumentada de 300 para 500 °C, onde se observa um aumento significativo das espécies adsorvidas na região de alta frequência em relação às espécies de CO adsorvido na região de baixa frequência.

Finalmente, quando a temperatura de redução foi de 700°C, observa-se uma pequena diminuição na intensidade da banda em alta frequência e uma diminuição mais acentuada na banda em 1925 cm⁻¹, acompanhada pelo aumento na intensidade da banda em 1972 cm⁻¹. O aumento da intensidade desta banda pode estar relacionado com a sinterização das partículas de Pd com o aumento da temperatura de redução. A sinterização destas partículas irá favorecer a formação de sítios de Pd mais planares em relação aos sítios do tipo defeitos. Com isso, haverá uma diminuição na intensidade das bandas de adsorção na forma linear e bidentada isolada, acompanhado do aumento na intensidade da banda relacionada à adsorção na forma bidentada conjugada.

5.5.2 – Adsorção de CO sobre os catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃.

Os espectros DRIFTS de adsorção e dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/1La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C estão apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9 respectivamente.

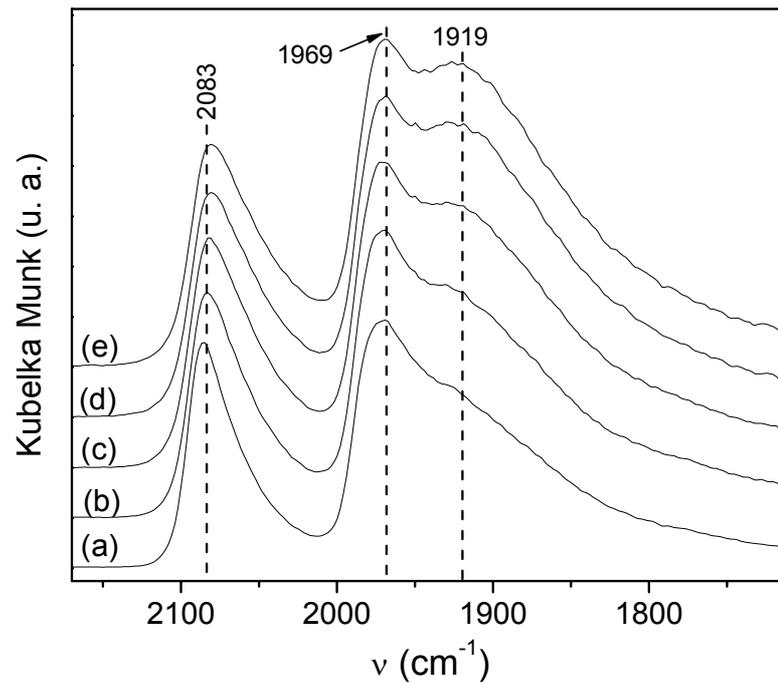


FIGURA 5.8: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/1La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C. P_{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.

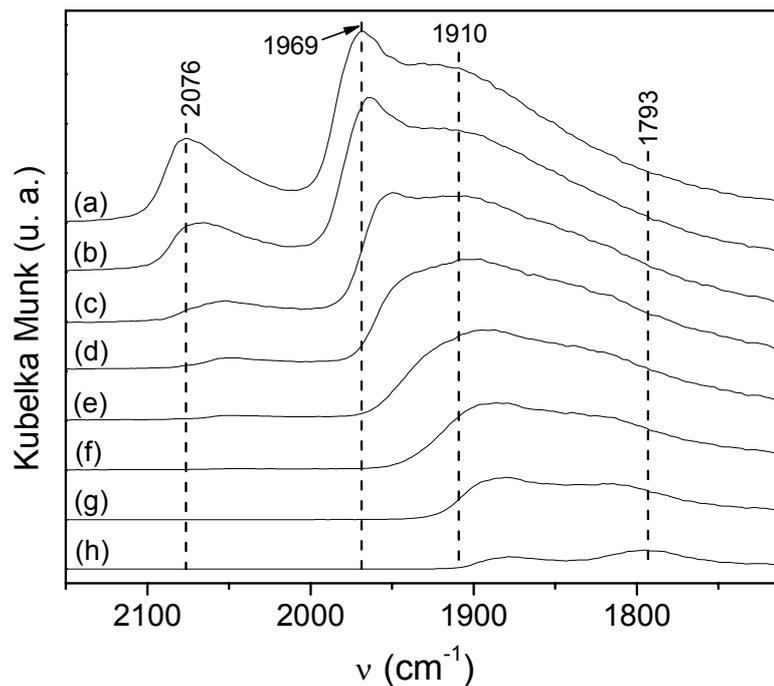


FIGURA 5.9: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/1La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C; (g) 300°C e (h) 350°C.

Analisando-se as Figuras 5.5 e 5.6 em relação às Figuras 5.8 e 5.9 verifica-se que os perfis das bandas de adsorção e dessorção do CO para o catalisador com 1% de La₂O₃ é muito similar aos perfis das bandas de adsorção e dessorção do CO da amostra de Pd/Al₂O₃. Este comportamento é razoável de ser esperar devido à pequena quantidade do promotor lantânio adicionado. Desta maneira, a similaridade entre os resultados de DRIFTS-CO, difração de raios X e medidas de área superficial e volume de poros pode-se sugerir que esta quantidade La adicionado não é suficiente para trazer modificações na superfície da alumina.

Os espectros DRIFTS de adsorção e dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/6La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C estão apresentados nas Figuras 5.10 e 5.11 respectivamente.

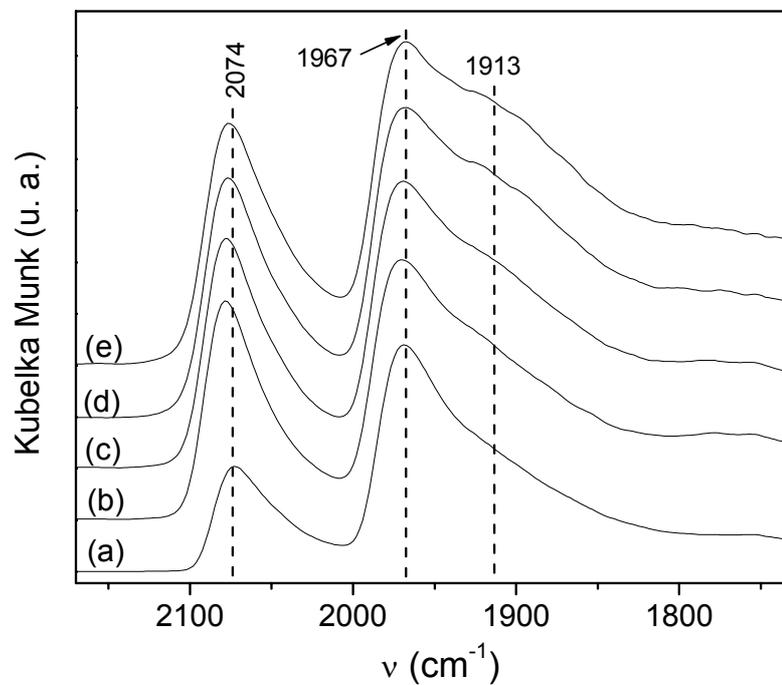


FIGURA 5.10: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/6La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C. P_{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.

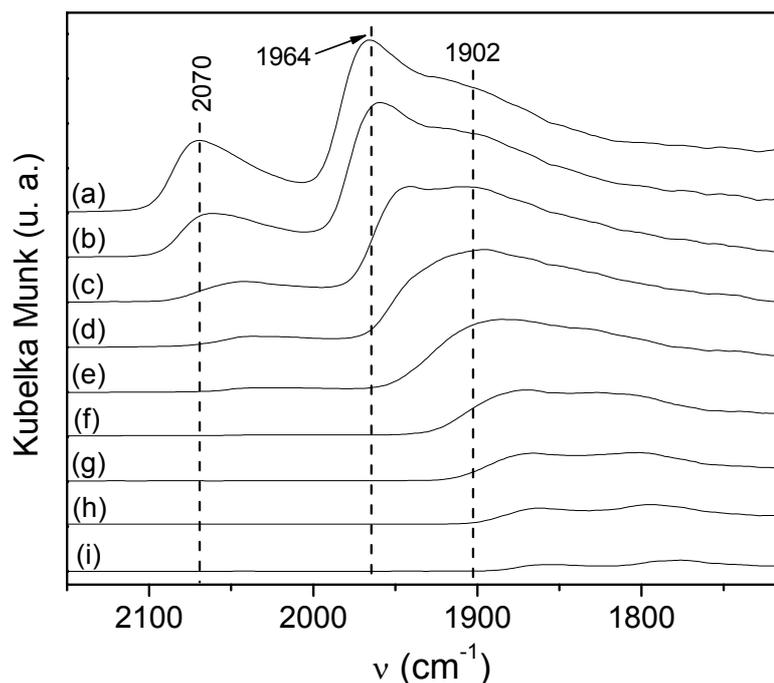


FIGURA 5.11: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/6La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C; (g) 300°C; (h) 350°C e (i) 400°C.

Os espectros DRIFTS-CO do catalisador de Pd/6La₂O₃-Al₂O₃ apresenta algumas modificações em relação aos catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pd/1La₂O₃-Al₂O₃. Nos ensaios de adsorção e dessorção do CO para o catalisador contendo 6% de La₂O₃, observa-se, em relação às amostras de Pd/Al₂O₃ e Pd/1La₂O₃-Al₂O₃, um deslocamento de todas as bandas no espectro para a região de menor número de onda, assim como uma diminuição na intensidade das bandas situadas abaixo de 1925 cm⁻¹. A diminuição na quantidade das espécies de CO adsorvido nas bandas de baixa frequência fica mais evidente nos espectros de dessorção do catalisador de Pd/6La₂O₃-Al₂O₃ em relação aos catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pd/1La₂O₃-Al₂O₃. Observa-se também um aumento relativo na intensidade da banda em alta frequência em relação às bandas de baixa frequência.

As mudanças nas posições e nas intensidades das bandas podem estar relacionadas com a presença de uma maior quantidade de lantânio na superfície da alumina. Apesar do lantânio estar possivelmente disperso na superfície da alumina, como observado nos resultados de área superficial específica e DRX,

espera-se que este deva estar favorecendo a formação de sítios de Pd de menor número de coordenação em relação aos sítios de maior número de coordenação devido ao aumento relativo na quantidade das espécies de CO adsorvido na banda de alta frequência acompanhado pela diminuição da quantidade das espécies de CO adsorvido nas bandas de baixa frequência.

Os espectros DRIFTS de adsorção e dessorção do CO sobre os catalisadores de Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ e Pd/20La₂O₃-Al₂O₃ reduzidos a 500°C estão apresentados nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 respectivamente.

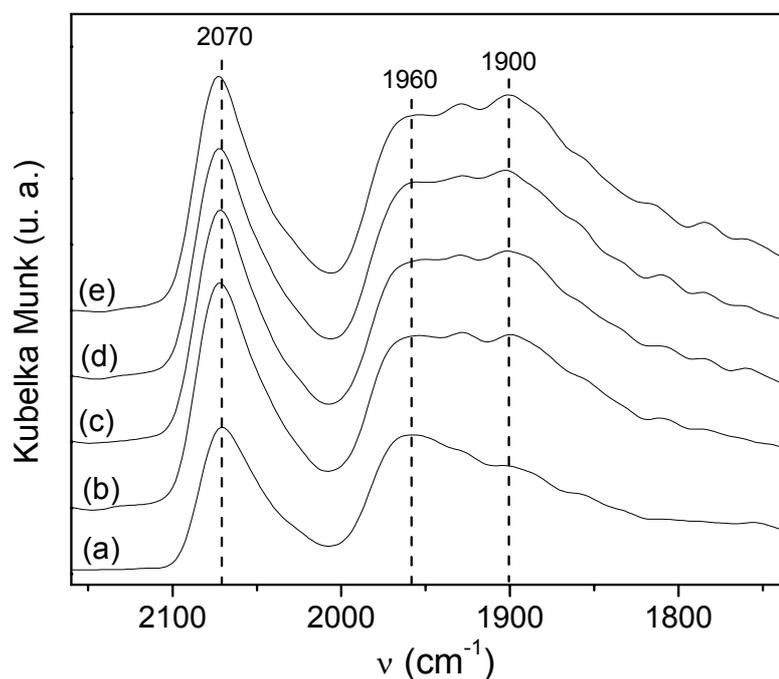


FIGURA 5.12: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C. P_{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.

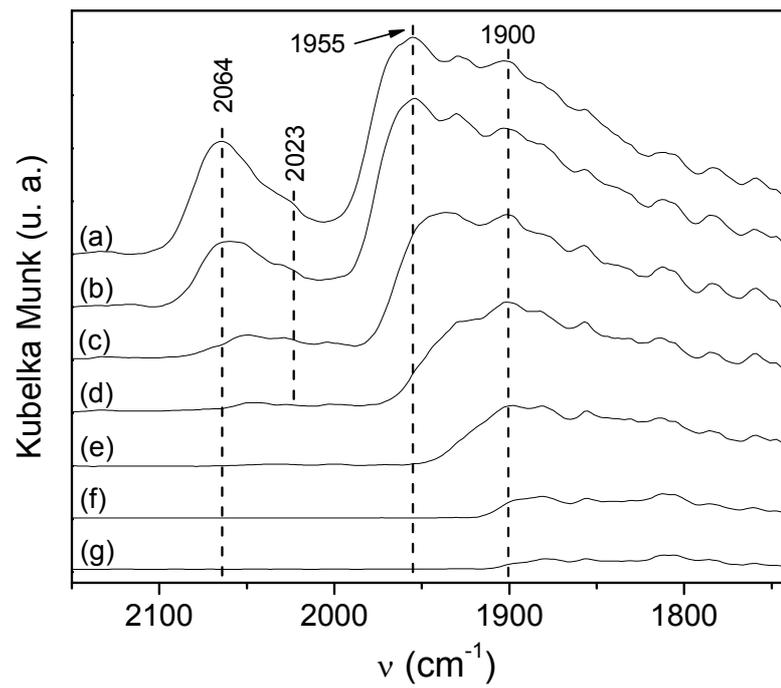


FIGURA 5.13: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C e (g) 300°C.

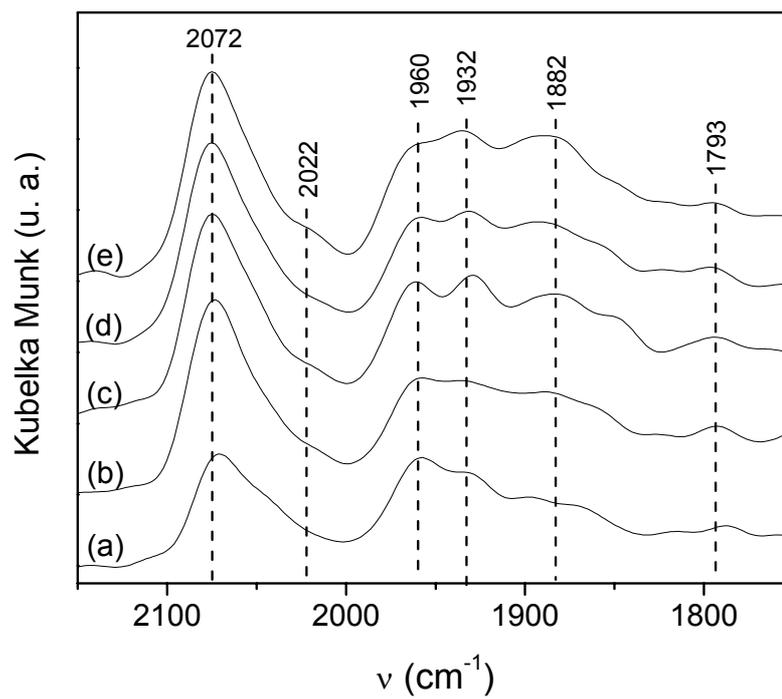


Figura 5.14: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador de Pd/20La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C. P_{CO} de: (a) 10; (b) 15; (c) 20; (d) 25 e (e) 30 torr.

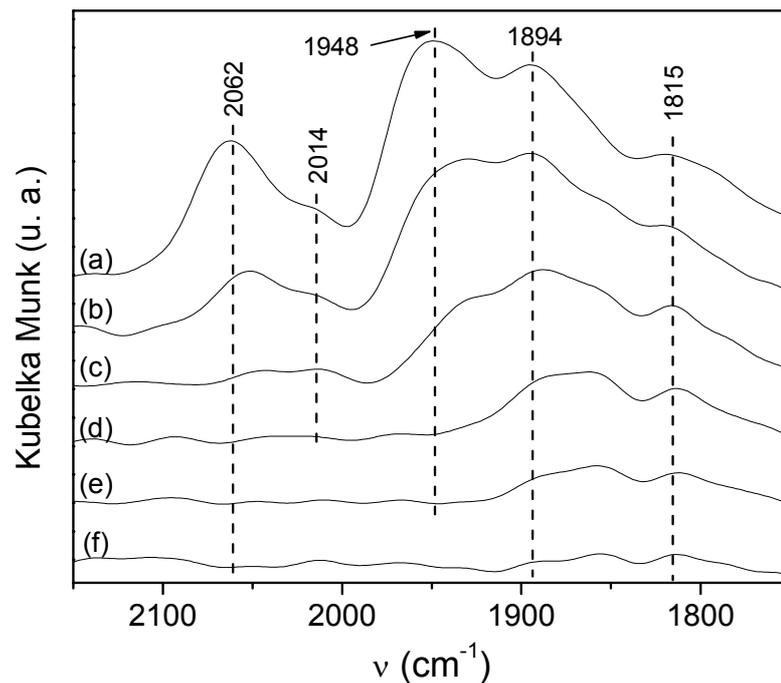


FIGURA 5.15: Espectros DRIFTS da dessorção do CO sobre o catalisador de Pd/20La₂O₃-Al₂O₃ reduzido a 500°C em função da temperatura: (a) temperatura ambiente; (b) 50°C; (c) 100°C; (d) 150°C; (e) 200°C; (f) 250°C e (g) 300°C.

Para os catalisadores com maior conteúdo de lantânio, 12 e 20%, verifica-se um deslocamento ainda maior, em torno de 10 cm⁻¹, na posição de todas as bandas do espectro de adsorção e dessorção do CO para menor número de onda. Este deslocamento na posição das bandas pode estar relacionado com as propriedades ácidas e básicas do suporte [79]. Neste trabalho [79], o autor mostra a influência da acidez e da basicidade dos diferentes suportes na posição das bandas de adsorção de CO sobre os catalisadores de Pd. A Tabela 5.4 apresenta a posição das bandas de adsorção do CO nos diferentes suportes.

TABELA 5.4: Posição das bandas de CO nos diferentes suportes [79].

Suportes	Pd (%)	ν CO (cm^{-1})
NaX	2	2035
MgO	2	2065
Al ₂ O ₃	1	2075
13% SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,2	2100
HY	1,2	2105
CaY	1,9	2115

O autor atribui que o deslocamento na posição das bandas de adsorção do CO para maior número de onda pode estar relacionado com a diminuição da densidade eletrônica de todos os sítios de Pd devido ao aumento da acidez do suporte. Assim, o aumento da acidez do suporte proporcionará uma diminuição na densidade eletrônica do Pd, possivelmente ocasionada por uma maior interação dos sítios de paládio com os sítios de Lewis do suporte, fazendo com que menos elétrons fiquem disponíveis para a retrodoação nos orbitais $2\pi^*$ da molécula de CO, promovendo um aumento na energia da ligação C–O e conseqüentemente, um deslocamento da banda de adsorção do CO para a região de maior número de onda. Desta forma, pode-se atribuir o deslocamento na posição das bandas de adsorção e dessorção de CO para os catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ a diminuição na acidez do suporte com o aumento do conteúdo de lantânio.

Analisando os espectros de adsorção e dessorção do CO para os catalisadores com 12 e 20% de La₂O₃ observa-se na região de alta freqüência, uma banda principal de alta intensidade em torno de 2072 cm^{-1} e um ombro em menor número de onda, próximo à região de 2022 cm^{-1} . Este ombro fica mais bem visualizado nos espectros de adsorção do CO para o catalisador com 20% de La₂O₃ e em ambos os espectros de dessorção das amostras de Pd/12La₂O₃-Al₂O₃ e Pd/20La₂O₃-Al₂O₃, onde bandas estão localizadas em 2023 e 2014 cm^{-1} respectivamente. Esta banda, conforme foi discutido para o catalisador de Pd/Al₂O₃ pode ser atribuída à adsorção linear do CO em sítios de Pd do tipo defeitos, de menor número de coordenação.

Na região de baixa freqüência, com o aumento da P_{CO} de 10 para 30 torr, os catalisadores com maior conteúdo de La₂O₃ apresentam uma nova banda

em torno de $1882 - 1900 \text{ cm}^{-1}$, além das bandas em 1960 e 1932 cm^{-1} . Esta nova banda pode ser atribuída à adsorção do CO na forma bidentada isolada em sítios de Pd de menor número de coordenação.

Comparando-se os espectros de adsorção e dessorção dos catalisadores com vários conteúdos de La_2O_3 , verifica-se que a banda relacionada à adsorção do CO em sítios do tipo defeitos, na região de alta frequência e a banda em torno de 1900 cm^{-1} ficam mais evidentes para os catalisadores com maior conteúdo de lantânio. Como estas duas bandas estão relacionadas à adsorção do CO em sítios de Pd de menor número de coordenação, pode-se sugerir que o aumento do conteúdo de lantânio nos catalisadores de $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a formação de partículas de Pd do tipo defeitos em relação as partículas do tipo terraços.

SHEU e colaboradores [80] mostraram uma relação entre a diminuição da razão da intensidade das bandas de adsorção de CO em baixa frequência em relação às bandas de alta frequência (razão BF/AF) com o aumento da dispersão metálica em catalisadores de Pd/SiO_2 . Os autores mostraram que a adsorção do CO na forma bidentada na região de baixa frequência (BF) é favorecida em sítios de Pd de alto número de coordenação, ou sítios do tipo terraços, enquanto que a adsorção do CO na forma linear na região de alta frequência (AF) ocorre preferencialmente nos sítios de Pd de menor número de coordenação, ou sítios do tipo defeitos.

Para correlacionar os valores de dispersão metálica proposto por SHEU [80] e a razão entre a intensidade das bandas BF/AF para os catalisadores de $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, montou-se uma figura com os perfis de adsorção do CO para todos os catalisadores e uma tabela onde estão representados os valores da razão BF/AF e os valores de dispersão metálica obtidos a partir da reação de desidrogenação do cicloexano e a proposta por SHEU.

Na Figura 5.16 estão apresentados os espectros de adsorção do CO de todos os catalisadores reduzidos a 500°C e P_{CO} de 20 torr. Na Tabela 5.5 são apresentadas às relações entre a intensidade das bandas BF/AF e a dispersão metálica dos catalisadores de $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

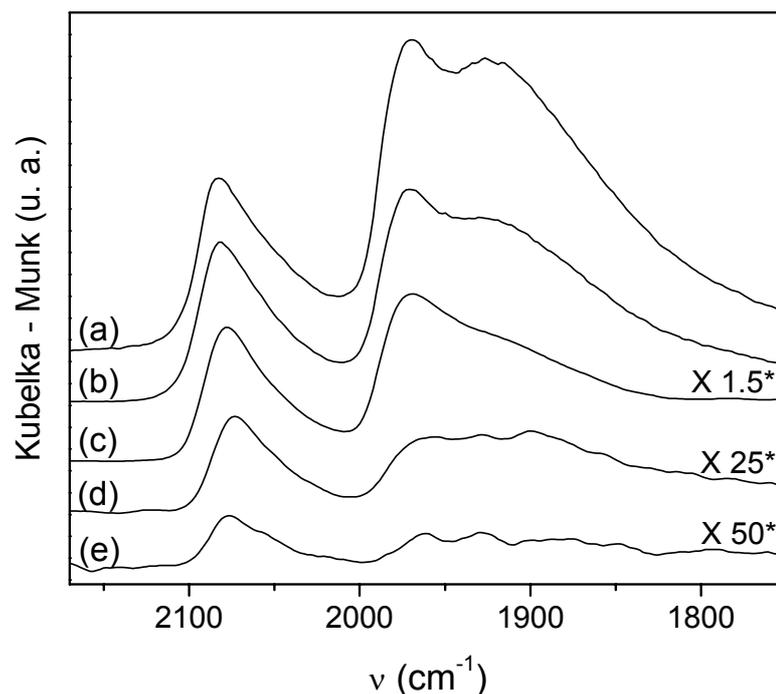


FIGURA 5.16: Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃. Com (a) x = 0; (b) 1; (c) 6; (d) 12 e (e) 20% de La₂O₃ reduzidos a 500°C e P_{CO} de 20 torr.

* Valores multiplicados pelas intensidades das bandas

TABELA 5.5: Relação entre a intensidade das bandas BF/AF dos catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃ e a dispersão metálica

Catalisador	Razão (BF/AF)	Dispersão metálica Pd (%)	
		Proposta por SHEU [80]	Desidrogenação do cicloexano
Pd/Al ₂ O ₃	5,24	40	61
Pd/1La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,21	60	nd*
Pd/6La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	2,48	68	60
Pd/12La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	2,27	74	43
Pd/20La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	1,32	>100	35

A partir da Figura 5.16 e da Tabela 5.5 verifica-se um decréscimo na razão das bandas BF/AF com o aumento do conteúdo de La_2O_3 .

Trabalhos da literatura [58, 80] sugerem que a adsorção do CO na forma bidentada na região de baixa frequência é favorecida em sítios de Pd de alto número de coordenação, que correspondem aos do tipo terraços, predominantes nos catalisadores de baixa dispersão metálica, enquanto a adsorção do CO na forma linear na região de alta frequência é favorecida em sítios de Pd de baixo número de coordenação, que correspondem aos sítios do tipo defeitos, predominantes nos catalisadores de alta dispersão metálica. Desta forma, poderia se esperar um aumento na dispersão metálica dos catalisadores de $\text{Pd}/(\text{x})\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o aumento do conteúdo de lantânio devido à diminuição na intensidade das bandas de baixa frequência em relação às bandas em alta frequência, como proposto por SHEU [80]. Entretanto, observa-se um comportamento inverso para os catalisadores de $\text{Pd}/(\text{x})\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde se tem uma diminuição da razão das intensidades das bandas BF/AF acompanhado da diminuição na dispersão do Pd com o aumento do conteúdo de La_2O_3 . Desta forma, pode-se sugerir que a diminuição na razão BF/AF com o aumento do conteúdo de La_2O_3 nos catalisadores de $\text{Pd}/(\text{x})\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode estar ocorrendo devido a um recobrimento parcial das partículas de Pd por espécies do óxido de lantânio do tipo LaO_x . Estas espécies do suporte irão recobrir os sítios de Pd do tipo terraços e por um efeito geométrico poderá suprimir a adsorção do CO na forma bidentada e tridentada. Assim, o recobrimento dos sítios de Pd de maior número de coordenação pelas espécies do suporte proporcionará um aumento na intensidade das bandas de adsorção do CO em alta frequência, em relação às bandas de adsorção de CO de baixa frequência. Por outro lado, verifica-se também que com o aumento do conteúdo de La_2O_3 tem-se um aumento relativo nos sítios do tipo defeitos, de menor número de coordenação em relação aos sítios do tipo terraços de maior número de coordenação. Estes resultados sugerem não apenas o recobrimento das partículas, mas também modificações das propriedades eletrônicas de uma fração de sítios de baixa coordenação.

O recobrimento dos sítios de Pd pelas espécies do tipo LaO_x já podia ser esperado para os catalisadores com maior conteúdo de lantânio. Pois para estes catalisadores há uma maior quantidade de lantânio na superfície do suporte, como observado a formação de óxido de La_2O_3 na forma hexagonal para o catalisador com 20% de promotor, e pela diminuição na intensidade de todas as bandas dos

catalisadores com conteúdo de lantânio maior que 6%, como verificado na Figura 5.16.

5.6 – Ensaio de atividade catalítica: medida de energia de ativação aparente (E_{ap}), frequência de reação (TOF) e velocidade específica de consumo do CH_4

Na Tabela 5.6 estão apresentados os valores de energia de ativação aparente (E_{ap}), frequência de reação (TOF_{CH_4}) e velocidade específica de consumo do CH_4 para a reação de reforma a vapor do metano sobre os catalisadores de $Pd(x)La_2O_3-Al_2O_3$.

TABELA 5.6: Valores de energia de ativação aparente (E_{ap}), frequência de reação (TOF_{CH_4}) e velocidade específica de consumo do CH_4 para a reação de reforma a vapor do metano sobre os catalisadores de $Pd(x)La_2O_3-Al_2O_3$ na temperatura de 510°C.

Catalisadores	E_{ap} (KJ/mol)	TOF_{CH_4} (s^{-1})	Razão (BF/AF)	Consumo CH_4 ($mol_{CH_4}/g\ cat.\ s$)
Pd/Al_2O_3	96,0	0,91	5,24	$3,45 \cdot 10^{-5}$
$Pd/1La_2O_3-Al_2O_3$	90,7	1,73	3,21	$4,23 \cdot 10^{-5}$
$Pd/6La_2O_3-Al_2O_3$	83,5	1,84	2,48	$4,72 \cdot 10^{-5}$
$Pd/12La_2O_3-Al_2O_3$	75,7	2,32	2,27	$5,26 \cdot 10^{-5}$

A partir dos resultados da Tabela 5.6, observa-se uma diminuição nos valores de energia de ativação aparente (E_{ap}) e um aumento nos valores de TOF e velocidade específica de consumo do CH_4 com o aumento do conteúdo de La_2O_3 para os catalisadores de $Pd/(x)La_2O_3-Al_2O_3$. Os valores de E_{ap} diminuíram de 96,0 kJ/mol para o catalisador de Pd/Al_2O_3 para 75,5 kJ/mol para o catalisador de $Pd/12La_2O_3-Al_2O_3$. Esta variação de aproximadamente 20 kJ/mol pode ser considerada significativa para reação de reforma a vapor do metano e sugere uma mudança nas propriedades dos sítios ativos com o aumento do conteúdo de La. Interessantemente, os valores de TOF aumentam de $0,91\ s^{-1}$ para $2,32\ s^{-1}$ para os

catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pd/12La₂O₃-Al₂O₃, respectivamente, demonstrando um aumento de atividade dos sítios ativos com o aumento do teor de La₂O₃.

Embora haja um decréscimo da dispersão do Pd com o aumento do conteúdo de La, o aumento de atividade é suficiente para superar o decréscimo do número de sítios ativos e resultar em um aumento da velocidade específica de consumo do CH₄ de $3,45 \cdot 10^{-5}$ (mol_{CH₄}/g.cat.s) com o catalisador de Pd/Al₂O₃ para $5,26 \cdot 10^{-5}$ (mol_{CH₄}/g.cat.s) com o catalisador de Pd/12La₂O₃-Al₂O₃. Os valores de E_{aap} e TOF estão consistentes com os valores encontrados recentemente para os catalisadores de Pd/(x)CeO₂-Al₂O₃ [16]. Resultados similares de E_{aap} também foram encontrados na literatura para a reação de reforma a vapor do metano para os catalisadores de Ni [57], Rh [81] e Pt [82], onde os respectivos valores foram de 102, 109 e 75 KJ/mol.

Os estudos da ativação do CH₄ 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 defeitos se mostram mais ativos que os do tipo terraços [23]. WEI e IGLESIA [81-83], em estudos cinéticos de troca isotópica do metano (CH₄) por metano deuterado (CD₄) sobre os catalisadores de Pt, Ir, Rh e Ru suportados em ZrO₂, γ-Al₂O₃ de ZrO₂-CeO₂, demonstram que a etapa limitante das reações de reforma do metano com CO₂ e H₂O, 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 (CO₂ e H₂O). Os autores também mostraram um aumento nos valores de TOF para a reação de reforma a vapor do metano com o aumento da dispersão metálica dos catalisadores de Pt, Ir, Rh e Ru, independente da natureza do suporte, sendo influenciado apenas pelo aumento da dispersão do metal.

As variações encontradas nos valores de E_{aap}, TOF e velocidade específica de consumo do CH₄ (Tabela 5.6), podem estar relacionadas a modificações na estrutura superficial do Pd geradas pela variação da quantidade La₂O₃. Os resultados de DRIFTS mostraram uma supressão na quantidade de CO adsorvido com o aumento do conteúdo de La₂O₃, sugerindo um decréscimo no número de sítios de Pd expostos. Estes resultados estão de acordo com o decréscimo da dispersão metálica obtida através da reação de desidrogenação do cicloexano.

Os resultados de DRIFTS-CO sugerem que o aumento no conteúdo de La_2O_3 trouxe mudanças na estrutura superficial dos catalisadores de Pd. Estes resultados mostraram um aumento na razão da intensidade das bandas de adsorção do CO em alta frequência em relação às bandas de baixa frequência com o aumento do conteúdo de La_2O_3 , sugerindo um aumento da fração de sítios de baixa coordenação em relação aos sítios de alta coordenação.

De acordo com SHEU e colaboradores [80], a diminuição da razão das bandas BF/AF nos catalisadores de Pd suportados em sílica está relacionado com o aumento da dispersão do Pd. Os autores mostraram um aumento no número relativo de sítios de adsorção do tipo defeitos, cantos ou degraus, que favorecem a adsorção do CO na forma linear. Contudo, os resultados de DRIFTS mostram uma diminuição da razão das bandas BF/AF do CO adsorvido com o decréscimo da dispersão do Pd, o qual pode estar relacionado com o recobrimento parcial dos sítios de Pd por espécies do óxido de lantânio do tipo LaO_x . Estes resultados sugerem também que as espécies do suporte irão recobrir os sítios de Pd do tipo terraços e por um efeito geométrico poderão suprimir a adsorção do CO na forma bidentada.

Considerando-se que os sítios do tipo terraços, têm menor densidade eletrônica [58] e são menos ativos para a reação de reforma a vapor do metano se comparados com os sítios do tipo defeitos, é razoável que se observe um aumento do TOF e da velocidade específica de consumo do CH_4 e uma diminuição da $E_{a,p}$ para catalisadores de $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o aumento do teor de La. Isso se deve a um aumento relativo na quantidade dos sítios de maior densidade eletrônica em relação aos sítios de menor densidade eletrônica com o aumento do conteúdo de La_2O_3 .

A relação destes sítios é representada pela razão da intensidade das bandas BF/AF. Considerando-se os dados de literatura [57], onde a etapa limitante é a ativação do metano sobre um sítio metálico, pode-se admitir que um recobrimento parcial da superfície do Pd, embora possa explicar o aumento da atividade dos sítios, não explica o aumento da velocidade específica do consumo de CH_4 conforme observado para os catalisadores de $\text{Pd}/(x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o aumento do conteúdo de La_2O_3 (Tabela 5.6)

Para se buscar o entendimento do aumento da atividade catalítica para reforma a vapor do metano, acompanhado do decréscimo da dispersão metálica com o aumento do conteúdo de La_2O_3 , deve-se considerar as demais reações que

ocorrem em paralelo com a reação de reforma, a partir do mecanismo proposto na literatura [57].

Alguns autores [10, 51, 84] propõem que além da reação de reforma, têm-se as reações laterais de decomposição do metano e CO para formação de carbono, conforme as reações 2.8 e 2.9. O carbono elementar (C^*) formado durante a reação de reforma (reações 2.8 e 2.9) pode reagir com o oxigênio elementar (O^*) na superfície do metal para formar CO ou condensar para formar estruturas de carbono mais estáveis, a qual desativa o catalisador. Por outro lado, vários trabalhos recentes de WEI e IGLESIA [57, 81-83], através de estudos cinéticos usando moléculas de metano e água deuterada sobre os catalisadores a base de Ni, Ru, Rh, Pt, Ir e Ni, propõem que a formação de carbono durante a reforma a vapor do metano pode ocorrer por duas diferentes formas: i) pela decomposição do metano através de sucessivos passos de dissociação até a formação de C^* ; e ii) pela reação de desproporcionamento do CO com a formação de C^* e CO_2 . Os autores mostraram que o CH_4 se decompõe em carbono quimissorvido (C^*) através das etapas elementares de ativação da molécula, que envolvem a quebra da ligação C-H com a abstração de H. Estas espécies de carbono quimissorvido são removidas da superfície do metal através da reação com O^* levando a formação de CO. Neste caso, a concentração de C^* na superfície dependerá das condições experimentais de temperatura e concentração de CH_4 e H_2O , que são os reagentes precursores das espécies C^* e O^* e também da velocidade de ativação do metano em relação à velocidade da reação do C^* com O^* . Por outro lado, a reatividade destas espécies também dependerá da estabilidade do C^* quando adsorvido no sítio metálico e o número de coordenação destes sítios.

BENGAARD e colaboradores [85], nos cálculos de Teoria de Densidade Funcional (DFT) para os catalisadores de Ni, mostraram que o C^* apresenta menor energia, e portanto maior estabilidade térmica nos sítios de Ni (211), do tipo defeitos, em relação aos sítios de Ni (111), do tipo terraços. Os autores sugeriram também que a energia de ativação do metano é favorecida em sítios de Ni (211), onde ocorre preferencialmente a ativação do metano e formação de C^* . Os dados de BENGAARD e colaboradores [85], mostram que embora a ativação da H_2O não seja a etapa limitante da reação, ela também é favorecida sobre os sítios do tipo de Ni (211) em relação à Ni (111).

A partir destes dados é razoável supor que um bloqueio parcial da superfície do Pd por lantânio poderia resultar em um aumento dos valores de TOF e de velocidade específica do consumo de CH_4 apenas se ocorresse um menor acúmulo de carbono nos sítios metálicos. Caso contrário este aumento de atividade apenas seria explicado através da formação de sítios interfaciais $\text{Pd}^{0*}\text{Pd}^{\delta+}\text{O-La}$ específicos para a ativação do metano. No entanto, os dados da literatura sugerem que o aumento de densidade eletrônica dos metais favorece a ativação do metano e neste caso um decréscimo de densidade eletrônica do Pd na interface, a princípio, não deveria favorecer a ativação do metano e portanto não resultaria em um aumento da atividade catalítica. Por outro lado, é esperado que o recobrimento parcial da superfície do Pd^0 pelo lantânio ocorra através da redução parcial do óxido de lantânio em alta temperatura e a migração de espécies do tipo LaO_x para o metal. Neste caso, as espécies interfaciais $\text{Pd}^{0*}\text{Pd}^{\delta+}\text{O-La}$ são susceptíveis de serem oxidadas pela H_2O ou CO_2 , promovendo assim uma transferência de O^* para superfície do metal, a qual poderia atuar na remoção do carbono adsorvido.

Trabalhos da literatura [86, 87] mostraram que os catalisadores de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ apresentam uma alta estabilidade catalítica na reação reforma do metano com CO_2 . Os autores sugerem um mecanismo alternativo para a remoção de C^* , onde a interface $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ é a responsável pelo aumento da estabilidade destes catalisadores. Os autores propuseram que o metano é ativado nos sítios de Ni para formar H_2 e espécies de C^* . Em seguida, CO_2 proveniente dos reagentes, adsorve na superfície do La_2O_3 para formar espécies do tipo óxido carbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Após, estas espécies $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ presentes na interface $\text{Ni-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ reagem com o C^* presente na superfície do Ni para formar CO e La_2O_3 , restaurando os sítios de Ni para uma nova etapa de adsorção do CH_4 .

Mediante estes dados da literatura, o aumento de atividade dos catalisadores de Pd com maior conteúdo de La_2O_3 poderia ser explicado através do recobrimento parcial da superfície do Pd por espécies do tipo LaO_x . Os resultados de DRIFTS do CO adsorvido sobre a superfície do Pd sugerem que através da diminuição da razão de intensidade das bandas BF/AF os sítios de Pd do tipo terraços de alta coordenação e baixa densidade eletrônica são parcialmente bloqueados, resultando assim em um aumento relativo dos sítios de Pd que adsorvem o CO na forma linear. Por outro lado, os dados do CO adsorvido também sugerem um aumento da fração de sítios de baixa coordenação, os quais

apresentam alta densidade eletrônica. Embora os sítios de baixa coordenação favoreçam a ativação do metano, através da etapa limitante da reação, estes sítios favorecem também a ativação da água, que são etapas benéficas para reação de reforma. Desta forma, estes sítios de baixa coordenação também podem resultar em um carbono (C^*) mais estável sobre a superfície do Pd, o qual pode levar ao bloqueio dos sítios de Pd mais ativos para a ativação do metano. Neste caso, seria então esperado um efeito negativo do La na atividade catalítica. No entanto, as espécies LaO_x podem ativar as moléculas de água e também de CO_2 , promovendo assim uma forte transferência de O^* para a superfície do Pd^0 . Esta transferência de O^* deverá ser mais efetiva para os catalisadores altamente dispersos e que apresentem um recobrimento parcial pelo La, promovendo assim uma alta interface do tipo $Pd^0/Pd^{\delta+}O-La$.

O recobrimento parcial da superfície do Pd pelo La estaria promovendo vários efeitos: i) o recobrimento parcial dos sítios de Pd; ii) a formação de uma fração de sítios de maior densidade eletrônica; e iii) a transferência de espécies do tipo O^* para a superfície do Pd, o qual promoveria a remoção de espécies do tipo C^* adsorvidos nos sítios de Pd de maior densidade eletrônica e mais ativos para ativação do metano. Neste caso, o aumento da velocidade específica na reforma do metano com o aumento do conteúdo de La_2O_3 nos catalisadores de $Pd/(x)La_2O_3-Al_2O_3$ sugere que os sítios mais ativos na superfície do catalisador de Pd são bloqueados pelas espécies de C^* nas condições adotadas para a reação de reforma a vapor do metano. Considerando-se que as espécies de C^* são precursoras para a formação do carbono quimissorvido, mais estável na superfície do metal, então o La poderá também favorecer uma maior estabilidade do catalisador. No entanto, será necessária uma futura comprovação experimental deste fato.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 – Conclusões

Os resultados de medida de área superficial específica e volume total de poros sugerem que o lantânio encontra-se disperso sobre a superfície da alumina sem bloqueio de poros com a adição de até 12% de La em peso. O decréscimo da área superficial é devido a um aumento da densidade do sólido pela adição do La. Para a amostra com 20% de La, o decréscimo de área superficial do suporte está principalmente relacionado ao bloqueio parcial dos poros.

Os resultados de DRX mostram somente a presença da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para os catalisadores com baixos teores de lantânio ($\leq 12\%$ de La em peso). A formação de La_2O_3 na forma hexagonal foi observada para a amostra do suporte contendo 20% de lantânio.

Os resultados de TPR e DRS mostraram a presença de partículas de PdO com diferentes tamanhos, sendo que as partículas de menor tamanho, interagem fortemente com o suporte, enquanto as partículas maiores, não interagem com o suporte e podem ser reduzidas na temperatura ambiente.

Para a amostra de Pd/ Al_2O_3 reduzida em diferentes temperaturas, entre 50 e 700°C, os resultados de TPR e DRIFTS-CO demonstraram que o aumento da interação PdO-suporte favorece a formação de superfícies de Pd⁰ que adsorvem preferencialmente o CO linear em relação ao CO na forma bidentada. A pequena fração de PdO com alta interação com a alumina, as quais são reduzidas em temperatura ≥ 350 °C, contribui para a formação da maior parte dos sítios de Pd de adsorção do CO quando o catalisador é ativado a 500 °C.

Os resultados de dispersão do Pd e DRIFTS-CO para os catalisadores Pd/(x) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostram que o aumento no conteúdo de La_2O_3 proporcionou um decréscimo na dispersão do Pd e uma forte supressão da adsorção do CO. Com o aumento do conteúdo de La_2O_3 tem-se um aumento na intensidade das bandas do CO adsorvido na forma linear em relação ao CO adsorvido na forma bidentada.

Estes resultados sugerem que com o aumento do teor de La tem-se o recobrimento parcial dos sítios de Pd por espécies de óxido de lantânio, que resulta na mudança da forma de adsorção do CO e menor acessibilidade dos sítios de Pd devido aos efeitos geométricos causado pelo LaO_x sobre a superfície das partículas de Pd^0 .

Os dados de dispersão de Pd e os ensaios de atividade catalítica mostraram que com o aumento do teor de La_2O_3 até 12% , tem-se um decréscimo da dispersão de Pd, acompanhado do aumento da atividade específica, aumento do TOF e decréscimo da energia de ativação aparente para a reação de reforma a vapor do metano. A maior atividade destes catalisadores com aumento do teor de La deve estar relacionado aos seguintes fatores: i) a formação de uma fração de sítios de maior densidade eletrônica; e ii) a transferência de espécies do tipo O^* do suporte para a superfície do Pd, o qual promoveria a remoção de espécies do tipo C^* adsorvidos nos sítios de Pd de maior densidade eletrônica e mais ativos para ativação do metano. Estes resultados indicam uma maior atividade e acessibilidade aos sítios de Pd pelo metano.

6.2 – Perspectivas futuras

- Realizar experimentos de DRX dos catalisadores de Pd após redução a altas temperaturas para observar ou não a formação de estruturas cristalinas de Pd⁰ aglomerado.
- Obter os suportes (x)La₂O₃-Al₂O₃ pelo método de sol gel a fim de se comparar às propriedades dos catalisadores de Pd nos suportes preparados por impregnação úmida.
- Realizar experimentos de XPS, para avaliar a interação eletrônica PdO-La₂O₃ com o aumento do conteúdo de La₂O₃.
- Realizar experimentos de atividade e estabilidade catalítica para a reação autotérmica do metano utilizando os catalisadores de Pd/(x)La₂O₃-Al₂O₃.

ANEXOS

A – Espectroscopia no Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. Esta radiação se encontra na região com número de onda entre 14300 e 20 cm^{-1} , sendo mais comumente utilizada na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A radiação na região do infravermelho é a de energia suficiente para causar transições translacionais, rotacionais e vibracionais da molécula. Frequências menores que 100 cm^{-1} , quando absorvidas por uma molécula, convertem-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Frequências de $10000 - 100\text{ cm}^{-1}$ quando absorvidas, convertem-se em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, pois as mudanças de energia vibracional correspondem uma série de mudanças na energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. O espectro infravermelho origina-se de transições entre níveis de energia vibracionais e rotacionais com correspondente absorção ou emissão de energia a frequências discretas, correspondendo a certos modos normais de vibrações das moléculas ou grupos de superfícies.

O número de modos vibracionais aumenta com a complexidade da molécula. Para uma molécula não linear existem $3n-6$ modos vibracionais, enquanto que para uma molécula linear existem $3n-5$ modos vibracionais, onde n corresponde ao número de átomos. Se o movimento (grau de liberdade) é acompanhado de uma variação do momento de dipolo da molécula (mudanças nas posições dos centros de carga negativa ou positiva) a radiação no infravermelho pode ser absorvida ou emitida a esta frequência, e a radiação é dita ativa ao infravermelho. O movimento de translação não altera o momento dipolo da molécula e, por isso não gera bandas na região do infravermelho.

Os modos vibracionais podem ser classificados em:

Estiramento: aqueles onde ocorrem variações nas distâncias entre os átomos ao longo das ligações químicas que os conectam. Podem ser simétricas se as variações nos comprimentos das ligações forem na mesma direção, ou assimétricas, se forem em direções opostas. Correspondem a $n-1$ dos modos vibracionais possíveis.

Deformação: aquelas que dão lugar à curvatura periódica da molécula (modificação nos ângulos das ligações). São de mais baixas energias que as de estiramento, por serem menores as forças envolvidas. Há vários tipos de deformação: tesoura, abano, balanço, torção. Correspondem a $2n-5$ dos modos vibracionais possíveis.

Em geral todos os átomos na molécula estão envolvidos no modo vibracional, mas a maioria do movimento está freqüentemente concentrada em uma ligação ou grupos de átomos. Neste caso, as massas dos átomos neste grupo e as constantes forças associadas às ligações entre eles governam a freqüência de vibração. Por esta razão; a mesma freqüência, é observada para um dado grupo em compostos diferentes. Estas freqüências ajudam a identificação de estruturas que em geral absorvem na região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Utilização da espectroscopia no infravermelho em catálise

Espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada para: i) caracterizar propriedades estruturais e superficiais de materiais sólidos, como os catalisadores heterogêneos. ii) investigar mecanismos e intermediários de reações que ocorrem sobre a sua superfície a altas temperaturas, *in situ*, iii) medidas espectro-cinéticas.

Metais de transição são elementos que apresentam a camada *d* parcialmente preenchida em alguns de seus compostos. Estes metais exibem vários estados de oxidação e se ligam a um número variável de ligantes, cuja interconversão possibilita a realização de ciclos redox, mudança de número de coordenação e de simetria molecular em seus compostos, através de interação com o reagente, de modo a ativá-lo e facilitar sua conversão a produto. Estas propriedades fazem dos metais de transição catalisadores potenciais para uma gama de reações químicas de interesse prático, seja na forma de compostos mássicos, tais como óxidos e sulfetos, seja na forma suportada. Desta forma, na caracterização

de catalisadores baseados em metais de transição, é possível operar em absorbâncias (ou transmitâncias) ou em refletâncias. De modo geral, as propriedades superficiais de catalisadores heterogêneos a base de metais de transição são examinadas usando moléculas sonda simples, como CO, NO, N₂O e piridina, principalmente por dois fatores:

- Os espectros são simples e podem ser interpretados e relacionados diretamente às características do catalisador.
- As vibrações moleculares são significativamente afetadas pela adsorção do reagente sobre a superfície do catalisador na faixa entre 1200 e 4000 cm⁻¹, onde as vibrações do esqueleto do sólido não interferem. Quando as vibrações intrínsecas do sólido são muito fortes, o método de refletância difusa (DRIFTS) é preferencialmente usado.

Dentre as várias moléculas sonda, a mais usualmente utilizada é a molécula de monóxido de carbono (CO) devido: i) ao alto coeficiente de extinção molar associado com o modo de estiramento da ligação C-O. ii) a sensibilidade da posição da banda (número de onda) ao modo na qual a molécula de CO está ligada na superfície metálica. O monóxido de carbono reage com a maior parte dos metais de transição para formar complexos de carbonilos metálicos. Frequentemente assume-se que nestes compostos há uma ligação σ e uma ligação π (por retrodoação) entre o metal e o CO. A ligação σ é obtida pela doação de elétrons do orbital HOMO do CO (5σ) e um orbital vazio do metal de simetria adequada. A ligação π ocorre a partir da retrodoação de elétrons de um orbital preenchido do metal de transição com simetria adequada para o orbital vazio de menor energia do CO (LUMO $2\pi^*$). As ligações σ e π originam um efeito sinérgico: por doação π o metal se torna um melhor acceptor σ e o grupo CO se torna um melhor doador π . As propriedades π acceptoras do CO (ou π doadoras do metal) podem ser medidas por comparação das frequências de estiramento do CO, pois a ocupação do orbital 2π do CO desestabiliza a ligação C-O e altera a frequência de vibração. Este número de onda pode variar de 2143 cm⁻¹ para o CO gasoso, até 2250 – 1750 cm⁻¹ para os complexos carbonilos.

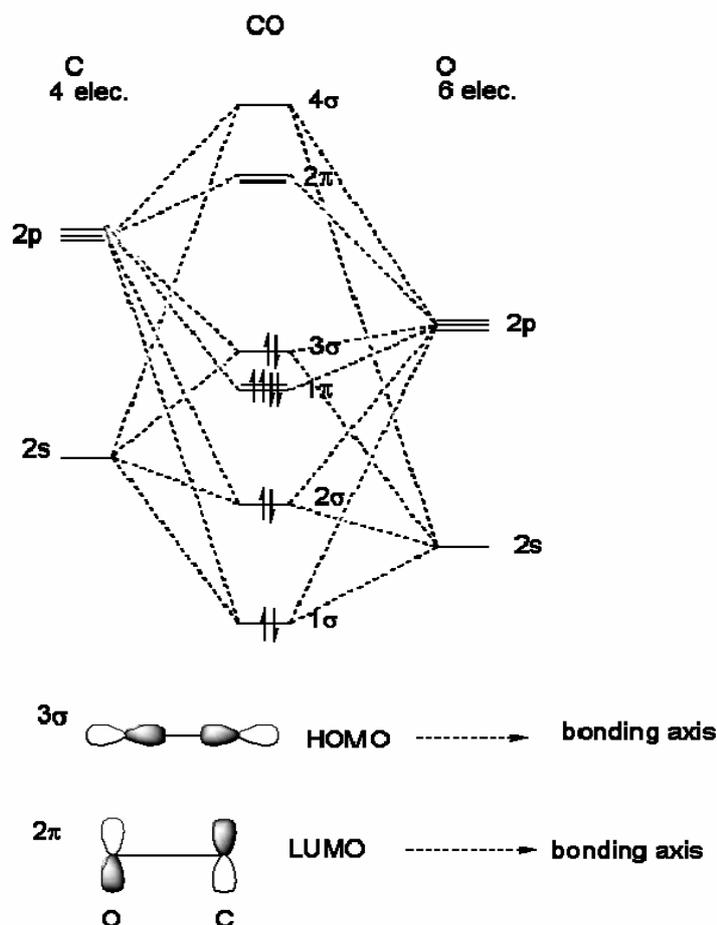


FIGURA 5.17: Esquema representativo dos níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de CO.

Na Espectroscopia de Refletância Difusa na região do infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) as medidas são feitas sem a necessidade de preparação da amostra em pastilhas auto-suportadas e em condições apropriadas, os espectros de refletância difusa são semelhantes aos espectros de transmissão e são qualitativamente interpretados da mesma forma.

A luz total refletida consiste na reflexão especular, na qual o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. Na reflexão difusa, a qual a radiação entra na amostra e sofre reflexão, refração, espalhamento e absorção, antes de deixar a superfície em todas as direções. Se a componente especular for pequena, o espectro de refletância difusa é semelhante ao de transmitância com algumas diferenças nas intensidades relativas das bandas.

Na Espectroscopia de Refletância Difusa o espectro é descrito em função da equação Kubelka-Munk.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

onde:

K = coeficiente de absorção, uma função da frequência ν

S = coeficiente de absorção e espalhamento

R_{∞} = refletância difusa da amostra infinitamente espessa, medida como função de ν .

Se o coeficiente de espalhamento não depender da frequência, a função Kubelka Munk transforma o espectro medido $R_{\infty}(\nu)$ em espectro de absorção K (ν).

B – Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS)

Na Espectroscopia de refletância difusa no UV-VIS a luz total refletida consiste na reflexão especular, na qual o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e na reflexão difusa, na qual a radiação entra na amostra e sofre reflexão, refração, espalhamento e absorção, antes de deixar a superfície em todas as direções. Na caracterização de catalisadores contendo metais de transição, torna-se necessário operar em refletância uma vez que os materiais absorvem fortemente a radiação. Se a componente especular for pequena, o espectro de refletância difusa é semelhante ao de transmissão ou absorção com algumas diferenças nas intensidades relativas das bandas.

Os espectros eletrônicos de íons e complexos de metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta. Os espectros de absorção trazem informações sobre o comprimento de onda da luz absorvida, isto é, sobre a energia necessária para promover um elétron de um determinado nível de energia para um nível mais elevado. Por outro lado, os espectros de emissão trazem informações sobre a energia emitida quando um elétron retorna do nível excitado para o estado fundamental. Geralmente, as transições envolvendo os elétrons do

nível mais externo são observadas na faixa de números de onda e a maioria das transições eletrônicas ocorre na faixa de comprimento de onda entre 200 a 1000 nm. A interpretação dos espectros constitui uma ferramenta muito útil para descrever e compreender os níveis de energia de átomos e moléculas e na dos ligantes, simetria e geometria das moléculas.

Os catalisadores contendo Pd, após a etapa de calcinação, foram submetidos à técnica de DRS. As análises dos espectros permitiram identificar o estado de oxidação da fase ativa, assim como prever as interações metal-suporte e o tamanho de partícula dos sítios de Pd.

C – Temperatura programada de redução (TPR)

A análise por TPR é uma efetiva técnica química de caracterização que permite obter informações qualitativas e quantitativas sobre catalisadores metálicos e outros sólidos. Um gás de composição conhecida é passado sobre uma massa de catalisador, enquanto a temperatura do reator contendo o catalisador é linearmente elevada até a temperatura desejada. Com o aumento da temperatura, ocorre a reação do gás com o catalisador e a mudança na composição do gás, que é monitorada pelo detector de condutividade térmica e registrada pelo computador.

Em geral, a análise por temperatura programada apresenta muitas vantagens: a) custo: a técnica apresenta um menor custo quando comparada a outras técnicas, como as técnicas espectroscópicas. b) sensibilidade: no TPR a sensibilidade é extremamente elevada. c) versatilidade: variando-se a composição do gás é possível realizar TPR-H₂ (redução à temperatura programada), TPD-H₂ (dessorção a temperatura programada) e TPO (oxidação a temperatura programada).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMOR, J. N. "The multiple roles catalysis in the production of H₂". *Applied Catalysis A: General*. **176**: 159, 1999.
2. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "New aspects of syngas production and use". *Catalysis Today*. **63**: 159, 2000.
3. LUNSFORD, J. H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century". *Catalysis Today*. **63**: 165, 2000.
4. BRADFORD, M. C. J. & VANNICE, M. A. "CO₂ reforming of CH₄". *Catalysis Review – Science Enginee*. **41**: 1, 1999.
5. 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.
6. PARIZOTTO, N. V. "Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃: Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência à deposição de carbono". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado.
7. YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K. & FUJIMOTO, K. "Desenlopment of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio". *Applied catalysis A: General*. **136**: 49, 1996.
8. NICHIO, N. N.; CASELLA, M. L.; SANTORI, G. F.; PONZI, E. N. & FERRETI, O. A. "Stability promotion of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metals: Application in methane reforming processes". *Catalysis Today*. **62**: 231, 2000.
9. XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R. & DUAN, Z. "Bound-state Ni species – a superior form in Ni-based catalysts for CH₄/H₂O reforming". *Applied Catalysis A: General*. **210**: 45, 2001.
10. TRIMM, D. L. "Catalysis for the control of coking during steam reforming". *Catalysis Today*. **49**: 3, 1999.
11. SCIRE, S.; MINICO, S. & CRISAFULLI, C. "Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supported Pd and Pd-Ca catalysts: an investigation on the influence of different supports and Pd precursors". *Applied catalysis A*. **235**: 21, 2002.
12. YANG, C.; REN, J. & SUN, Y. "Synergistic promotion of CeO₂ and La₂O₃ in Pd/Al₂O₃ catalysts for methanol decomposition". *Catalysis Communication*. **2**: 353, 2001.
13. MONTEIRO, R. S.; DIEGUEZ, L. C. & SCHMAL, M. "The role of precursors in the oxidation of carbon oxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts". *Catalysis Today*. **65**: 77, 2001.

14. CRACIUN, R.; DANIELL, W. & KNOZINGER, H. "The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming". *Applied Catalysts A: General*. **230**: 153, 2002.
15. WANG, X. & GORTE, R. J. "A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria". *Applied Catalysts A: General*. **224**: 209, 2002.
16. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P. & BUENO, J. M. C. "The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts on the steam reforming of methane". Artigo submetido.
17. GROPPI, G.; CRISTIANI, C.; LIETTI, L.; RAMELLA, C.; VALENTINI, M. & FORZATTI, P. "Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions". *Catalysis Today*. **50**: 399, 1999.
18. McCARTY, J. G. "Kinetics of PdO combustion catalysis". *Catalysis Today*. **26**: 283, 1995.
19. MACMASTER, M. C. & MADIX, R. J. "Alkane dissociation dynamics on Pt(110)-(1 X 2)". *Journal of Chemical Physical*. **98**: 9963, 1993.
20. 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 Physical*. **87**: 4, 1987.
21. KELLY, D. & WEINBERG, W. H. "Direct dissociative chemisorption of methane, ethane, propane and cyclopropane on Ir(110)". *Journal of Vacuum Science Technology. A*. **15**: 1663, 1997.
22. CAMPBELL, R. A.; SZANYI, J.; LENZ, P. & GOODMAN, D. W. "Methane activation on clean and oxidized Ni (100)". *Catalysis Letters*. **17**: 39, 1993.
23. ANDERSON, A. B. & MALONEY, J. "Activation of methane on iron, nickel, and platinum surface. A molecular orbital study". *Journal of Physical Chemistry*. **92**: 809, 1988.
24. JOHNSON, M. F. L. "Surface area stability of aluminas". *Journal of Catalysis*. **123**: 245, 1990.
25. MACHIDA, M. & ARAI, H. "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion". *Applied Catalysis A: General*. **138**: 161, 1996.
26. ALVAREZ, L. J.; JACOB, J. P. & SANS, J. F. "The thermostabilising effect of La doping on γ -Al₂O₃: A molecular dynamics simulation study". *Solid State Ionics*. **95**: 73, 1997.
27. CHURCH, J. S. & CANT, N. W. "Stabilization of alumina by rare earth and alkaline earth ions". *Applied Catalysts A: General*. **101**: 105, 1993.

28. 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.
29. SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; DE KORTE, P. H. M. & VAN REIJEN, L. L. "Thermal stabilization of high surface of alumina". *Solid State Íons*. **16**: 261, 1985.
30. 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.
31. CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J. & ZHU, Q. "Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst". *Catalysis Today*. **30**: 147, 1996.
32. 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.
33. BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSCH, P.; LARA, V. H. & FUENTES, S. "Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H₂". *Applied Catalysis B: Environmental*. **34**: 97, 2001.
34. BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; FUENTES, S. & DIAZ, G. "The role lanthana loading on the catalytic properties of Pd/Al₂O₃-La₂O₃ in the NO reduction with H₂". *Applied Catalysis B: Environmental*. **56**: 279, 2005.
35. BOGDANCHIKOVA, N. E.; FUENTES, S.; AVALOS-BORJA, M.; FARÍAS, M. H.; BORONIN, A. & DIAZ, G. "Structural properties of Pd catalysts on Al₂O₃-La₂O₃ prepared by sol-gel method". *Applied Catalysis B*. **17**: 221, 1998.
36. 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/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts". *Catalysis Today*. **55**: 301, 2000.
37. FUENTES, S.; BOGDANCHIKOVA, N. E.; DIAZ, G.; PERAZA, M. & SANDOVAL, G. C. "Desorption and catalytic properties of palladium, supported on Al₂O₃-La₂O₃, prepared by the sol-gel method". *Catalysis Letters*. **47**: 27, 1997.
38. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. & BUENO, J. M. C. "The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane". *Applied Catalysts A: General*. **290**: 193, 2005.
39. www.petrobas.com.br
40. 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.
41. 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.

42. 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.
43. LAOSIRIPOJANA, N. & ASSABUMRUNGRAT, S. "Methane steam reforming over Ni/Ce–ZrO₂ catalyst: Influences of Ce–ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics". *Applied Catalysis A: General*. **290**: 200, 2005.
44. SOUZA, M. M. V. M. & SCHMAL, M. "Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **281**: 19, 2005.
45. HAGH, B. F. "Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing". *Journal of Power Sources*. **130**: 85, 2004.
46. 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.
47. LEE, S. H. D.; APPLGATE, D. V.; AHMED, S.; CALDERONE, S. G. & HARVEY, T. L. "Hydrogen from gas natural: part I – autothermal reforming in an integrated fuel processor". *International Journal of Hydrogen Energy*. **30**: 829, 2005.
48. HOU, K. & HUGHES, R. "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst". *Chemical Engineering Journal*. **82**: 311, 2001.
49. CLARKE, S. H.; DICKS, A. L.; POINTON, K.; SMITH, T. A. & SWANN, A. "Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells". *Catalysis Today*. **38**: 411, 1997.
50. WANG, X. & GORTE, R. J. "Steam reforming of n-butane on Pd/ceria". *Catalysis Letters*. **73**: 15, 2001.
51. TRIMM, D. L. "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions". *Catalysis Today*. **37**: 233, 1997.
52. CRACIUN, R.; SHERECKAND, B. & GORTE, R. J. "Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd". *Catalysis Letters*. **51**: 149, 1998.
53. QIN, D.; LAPSZEWICZ, J. & JIANG, X. "Comparison of partial oxidation and steam-CO₂ mixed reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metal". *Journal of Catalysis*. **159**: 140, 1996.
54. BUNLUESIN, T.; CORDATOS, H. & GORTE, R. J. "A Study of CO oxidation kinetics on Rh/ceria". *Journal of Catalysis*. **157**: 222, 1995.
55. BUNLUESIN, T.; PUTNA, E. S. & GORTE, R. J. "A comparison of CO oxidation on ceria-supported Pt, Pd and Rh". *Catalysis Letters*. **41**: 1, 1996.
56. BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J. & GRAHAM, G. W. "Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties". *Applied Catalysis B: Environmental*. **15**: 107, 1998.

57. WEI, J. & IGLESIA, E. "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts". *Journal of Catalysis*. **224**: 370, 2004.
58. BLYHOLDER, G. "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide". *Journal of Physical Chemistry*. **68**: 2772, 1964.
59. SINFEL, J. H. "Role of surface science in catalysis" *Surface Science*. **500**: 923, 2002.
60. YANG, S.; VALIENTE, A. V.; GONZALEZ, M. B.; RAMOS, I. R. & RUIZ, A. G. "Methane combustion over supported palladium catalysts I. Reactivity and active phase". *Applied Catalysis B: Environmental*. **28**: 223, 2000.
61. SOLED, S. "γ-Al₂O₃ viewed as a defect oxihydroxide". *Journal of Catalysis*. **81**: 252, 1983.
62. LOPES, I. S. "Estudo de Catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos". Niterói, Instituto de Química – UFF, 2003. Dissertação de Mestrado.
63. SANTOS, A. C. S. F. "Efeito do teor de CeO₂ em catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ para as reações de oxidação parcial e reforma do metano". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2001. Tese de Doutorado.
64. CHEN, X.; LIU, Y.; NIU, G.; YANG, Z.; BIAN, M. & HE, A. "High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species". *Applied Catalysis A: General*. **205**: 159, 2001.
65. VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. & BOKHIMI, X. "Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **167**: 91, 2001.
66. 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: Physicochemistry Engineering Aspects*. **235**: 129, 2004.
67. SCHEITHAUER, M.; KNOZINGER, H. & VANNICE, M. A. "Raman spectra of La₂O₃ dispersed on γ-Al₂O₃". *Catalysis Today*. **178**: 701, 1998.
68. 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.
69. 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.
70. LIESKE, H. & VOLTER, J. "Pd redisperslon by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃". *The Journal of Physical Chemistry*. **89**: 1841, 1985.

71. LIN, W.; LIN, L.; ZHU, Y. X.; XIE, Y. C.; SCHEURELL, K. & KEMNITZ, E. "Novel Pd/Sn_xZr_{1-x}O₂ catalysts for methane total oxidation at low temperature and their ¹⁸O-isotope exchange behavior". *Applied Catalysis B: Environmental*. **57**: 175, 2005.
72. 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.
73. GASPAR, A. B. & DIEGUEZ, L. C. "Dispersión stability and methyl cyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃ catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **201**: 241, 2000.
74. 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.
75. RAKAI, A.; TESSIER, D. & VERDURAZ, F. B. "Palladium-alumina catalysts: a diffuse reflectance study". *New Journal of Chemistry*. **16**: 869, 1992.
76. 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.
77. SKOTAK, M.; KARPINSKI, Z.; JUSZCZYC, W.; PIELASZEK, J.; KEPINSKI, L.; KAZACHKIN, D. V.; KOVALCHUC, V. I. & DITRI, J. L. "Characterization and catalytic activity of differently pretreated Pd/Al₂O₃ catalysts: the role of acid sites and of palladium–alumina interactions". *Journal of Catalysis*. **227**: 11, 2004.
78. HOLLINS, P. "The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species". *Surface Science Reports*. **16**: 51, 2002.
79. TANABE, K. "Solid Acids and Bases". Kodansha Scientific Books, 1970.
80. 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/SiO₂ catalysts". *Journal of Physical Chemistry*. **93**: 4890, 1989.
81. WEI, J. & IGLESIA, E. "Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium". *Journal of Catalysis*. **225**: 116, 2004.
82. 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.
83. 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.

84. XU, J. & FROMENT, G. F. "Methane steam reforming metanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics". *Leche Journal*. **35**: 83. 1989.

85. BENGAARD, H. S.; NORSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; IELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M. & ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts". *Journal of Catalysis*. **209**: 365, 2002.

86. ZANG, Z. & VERYKIOS, X. E. "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **138**: 109, 1996.

87. VERYKIOS, X. E. "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen". *International Journal of Hydrogen Energy*. **28**: 1045, 2003.