

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Laís Reis Borges

**Catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reação  
deslocamento gás-água: efeito da composição nas  
propriedades estruturais e catalíticas**

São Carlos

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Laís Reis Borges

**Catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reação  
deslocamento gás-água: efeito da composição nas  
propriedades estruturais e catalíticas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE LAÍS REIS BORGES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 17 DE AGOSTO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno  
Orientador, UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos  
UFSCar



Jean Marcel Ribeiro Gallo  
UFSCar



Diogo Paschoalini Volanti  
UNESP



Paulo Cesar de Sousa Filho  
UNICAMP

*“Algo só impossível até que alguém duvide e resolva provar o contrário. A maioria de nós prefere olhar para fora e não para dentro de si mesmo”.*

*Albert Einstein*

*Aos meus pais, Tânia e Carlos  
H., pelo apoio e amor  
incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar durante essa caminhada e proporcionar sempre o melhor caminho.

Ao Professor José Maria pelo exemplo de orientação, pelo conhecimento e experiência dado a cada dia, e pela paciência, apoio e incentivo ao nosso trabalho que fez com que nunca desistíssemos do nosso objetivo.

Aos amigos e irmãos que fiz no nosso grupo de pesquisa, Adriano, Paula, Stefanie, Taynara, Alan e Priscilla que com certeza foram essenciais na minha vida durante o doutorado, sempre foram muito solidários tanto no laboratório como fora dele, compartilhando momentos de muito trabalho, mas também de muita diversão, nos cafés, almoços e festinhas.

Às queridas amigas do DEQ, Ana Isabela, Ana Cláudia e Bruna por sempre estarem ao meu lado dividindo dores e sorrisos, que serão lembrados com muito carinho.

Aos amigos Karim, Pedro e Nadya por compartilharem os momentos durante o ano que moramos juntos e pela amizade construída.

Aos colegas do LabCat Laura, Marília, Aline, Pedro, Pedro Paulo, Thaís, Camila e Diego pela companhia dentro e fora do laboratório.

Aos técnicos Rômulo e Oscar pela ajuda nos consertos dos equipamentos e na realização de análises; ao Ademir pelo conserto de vidrarias; e à Herica que está sempre disposta a nos ajudar e a nos alegrar seja com palavras ou com lanches da tarde.

À Professora Clélia pela atenção e por disponibilizar seu laboratório para a síntese dos catalisadores.

À Professora Daniela Zanchet e seus alunos pela colaboração nas medidas de análise química, e à Débora pela conferência nos tratamentos de dados de EXAFS.

Aos técnicos da linha XAFS – 2 do LNLS, que contribuíram para que as análises de EXAFS fossem realizadas da melhor forma possível, em especial à ajuda do Júnior que colaborou com a construção da cela de fluorescência.

Aos meus pais por não medirem esforços para me proporcionar sempre o melhor e por sempre apoiar as minhas escolhas. Ao meu irmão e cunhada por me proporcionar o sentimento mais puro e forte que tenho pelos anjinhos Conrado, João Lucas e Antônio.

Enfim, gostaria de agradecer a TODOS que passaram pelo meu caminho durante esses quatro anos, que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e para mais uma jornada da minha vida.

## RESUMO

Catalisadores de platina suportados em alumina e estes adicionados de céria, sintetizados via impregnação convencional variando os teores metálicos (0,3 a 2% Pt; 6 a 20% Ce, m/m) e os precursores de Pt ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ), foram avaliados quanto à relação estrutural-atividade na reação deslocamento gás-água (WGS). Os resultados da análise de espectroscopia de absorção de raios X para os catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicaram diferentes tamanhos médios de nanopartículas de platina metálica suportadas na alumina (0,7 e 1,4nm) em função do precursor metálico, e um aumento da cobertura de oxigênio sob a superfície e/ou sob a interface metal-suporte com a diminuição do teor de platina/tamanho da nanopartícula. Contudo, a densidade eletrônica no interior e na superfície desta não foi modificada conforme é indicado pelas mesmas distâncias de ligações Pt-Pt (2,75Å) e Pt-O (2,00 Å) para todos dos catalisadores. Cálculos teóricos mecânico-quânticos indicaram uma insensibilidade das distâncias de ligação em clusters de Pt maiores que 13 átomos com a adição de oxigênio sob a superfície, sugerindo que as amostras sintetizadas são maiores que este, corroborando com a análise de microscopia eletrônica por transmissão. A espectroscopia de infravermelho com adsorção de CO (FTIR-CO) mostrou uma distribuição de espécies de platina metálica e levemente oxidadas sob a superfície, e um aumento de sítios  $\text{Pt}^0$  de baixa coordenação com o teor de platina devido a uma menor cobertura do oxigênio. Estes sítios de baixa coordenação apresentaram uma maior estabilidade térmica do CO. Quanto à atividade na reação WGS dos catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a frequência de reação (TOF) diminuiu (0.5 a 0.2  $\text{s}^{-1}$ ) com o aumento do teor de platina (0.3 a 2 %Pt), sugerindo que frações dos sítios ativos sob as amostras com alto teor de platina, calculados por FTIR-CO, não participam da reação devido à forte adsorção do CO. A adição da céria sobre os catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminuiu o número de coordenação Pt-Pt e aumentou o Pt-O, indicando uma maior estabilização das nanopartículas (tamanho médio  $\leq 1\text{nm}$ ) e uma forte interação das partículas de Pt com espécies  $\text{CeO}_x$ . Contudo, apesar das mudanças estruturais, não houve mudança na densidade eletrônica superficial das nanopartículas de Pt. O aumento na atividade (TOF) de até 10 vezes com o teor de cério em relação aos catalisadores não promovidos, sugeriu que a atividade foi comandada por sítios de interface Pt-O-Ce, os quais modificaram a rota reacional. A presença do Cl sob as amostras promovidas afetou as propriedades redox da céria dificultando a transferência de oxigênio e assim o aumento da atividade. Portanto, pode-se afirmar que as propriedades estruturais permitiram identificar os sítios ativos que determinam o desempenho catalítico na reação WGS. **Palavras-chave:** catalisadores heterogêneos, reação deslocamento gás-água, nanopartículas de platina, céria, espectroscopia de absorção de raios X.

### ABSTRACT

Alumina-supported platinum catalysts were synthesized via conventional impregnation varying the metal contents (0.3 to 2% Pt; 6 to 20% Ce, m / m) and the Pt precursors ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ), were evaluated for the structure-activity relationship in the water gas shift reaction (WGS). The results of the X-ray absorption spectroscopy analysis for the Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts indicated different average sizes of metal platinum nanoparticles supported on alumina (0.7 and 1.4nm) as a function of the metal precursor, and an increase in the oxygen under the surface and/or under the metal-support interface with decreasing platinum/nanoparticle size. However, the inside and surface electron density has not been modified as indicated by the same Pt-Pt (2.75Å) and Pt-O (2.00Å) bond distances for all of the catalysts. Theoretical mechanical-quantum calculations indicated an insensitivity of the bond distances in clusters of Pt greater than 13 atoms with the addition of oxygen under the surface, suggesting that the synthesized samples are larger than this one, corroborating with the analysis of transmission electron microscopy. Infrared spectroscopy with CO adsorption (FTIR-CO) showed a distribution of metallic and slightly oxidized platinum species under the surface, and an increase of  $\text{Pt}^0$  sites of low coordination with the platinum content due to a lower coverage of the oxygen. These sites of low coordination presented a greater thermal stability of CO. As for the activity in the WGS reaction of the Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, the reaction frequency (TOF) decreased (0.5 to 0.2  $\text{s}^{-1}$ ) with increasing platinum content (0.3 to 2% Pt), suggesting that fractions of the active sites under the samples with high platinum content, calculated by FTIR-CO, do not participate in the reaction due to the strong adsorption of CO. The addition of ceria on the Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts decreased the number of Pt-Pt coordination and increased Pt-O, indicating a greater stabilization of the nanoparticles (average size  $\leq 1\text{nm}$ ) and a strong interaction of the Pt particles with  $\text{CeO}_x$  species. However, in spite of the structural changes, there was no change in the surface electronic density of the Pt nanoparticles. The increase in the activity (TOF) of up to 10 times with the cerium content in relation to the non-promoted catalysts suggested that the activity was controlled by sites of Pt-O-Ce interface, which modified the reaction path. The presence of Cl under the promoted samples affected the redox properties of ceria, making it difficult to transfer oxygen and thus to increase the activity. Therefore, it can be affirmed that the structural properties allowed to identify the active sites that determine the catalytic performance in the WGS reaction.

**Keywords:** heterogeneous catalysts, gas-water displacement reaction, platinum nanoparticles, ceria, X-ray absorption spectroscopy.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de formação de vacâncias e de transferência de oxigênio em modelos de Pt/CeO <sub>2</sub> em estruturas estendidas CeO <sub>2</sub> (111), e nanoestruturas de céria Ce <sub>40</sub> O <sub>80</sub> [53].	10
Figura 2: Variações dos sítios de superfície, perímetro e de baixa coordenação ( <i>corners</i> ) com o tamanho de partícula de Au em uma geometria octaédrica truncada [23].	13
Figura 3: Densidade dos estados com o centro da banda d ( $\epsilon_d$ ) para diferentes superfícies de platina ( superfícies (100), (111), (211) steps (“degrau”), (1185) kink (“cantos”). Projeção do estado do adsorbato após a interação com a banda d [66].	14
Figura 4: Energia calculada por DFT para a dissociação da água em Pt (111), e clusters Pt <sub>79</sub> e Pt <sub>8</sub> e Pt <sub>8</sub> sobre a CeO <sub>2</sub> (111) ou sobre a Ce <sub>40</sub> O <sub>80</sub> [21].	18
Figura 5: Catalisador modelo Pt/CeO <sub>2</sub> (111) utilizado e as etapas da reação WGS com CO – assistido. As áreas indicadas correspondem aos sítios ativos (CO <sub>Pt</sub> - * <sub>Pt</sub> - O <sub>int</sub> - * <sub>Ce</sub> ) [135].	26
Figura 6: Difratoograma de raios X para as amostras xPtAl_Cl e xPtAl calcinadas.	44
Figura 7: Perfil de consumo de hidrogênio dos catalisadores xPtAl e xPtAl_Cl normalizados.	45
Figura 8: Espectro de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores xPtAl e xPtAl_Cl reduzidos normalizados.	47
Figura 9: Espectro de XANES na borda LIII da Pt para os catalisadores xPtAl e xPtAl_Cl reduzidos.	52
Figura 10: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (A) 1PtAl, (B) 2PtAl e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina.	55
Figura 11: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (C) 1PtAl_Cl, e (D) 2PtAl_Cl e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina.	56
Figura 12: Clusters Pt <sub>19</sub> otimizados após a adição de (A)1, (B) 2, (C) 3 e (D) 4 átomos de oxigênio no interior do cluster.	59
Figura 13: Espectro de DRIFT de temperatura programada de dessorção do CO sobre os catalisadores xPtAl_Cl reduzidos.	60
Figura 14: Espectros de DRIFT in situ dos catalisadores 03PtAl_Cl e 1PtAl_Cl durante a reação deslocamento gás-água.	62
Figura 15: Conversão de CO para a reação deslocamento gás-água para os catalisadores xPtAl e xPtAl_Cl.	64

Figura 16: Difratoograma de raios X para as amostras $y\text{CexPtAl\_Cl}$ e $y\text{CexPtAl}$ calcinadas. (•) Indica a fase fluorita $\text{CeO}_2$ .	68
Figura 17: Perfil de consumo de hidrogênio dos catalisadores (A) $y\text{Ce03PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce03PtAl}$ ; (B) $y\text{Ce05PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce05PtAl}$ ; (C) $y\text{Ce1PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce1PtAl}$ ; (D) $y\text{Ce2PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce2PtAl}$ .	70
Figura 18: Espectro de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores (A) $y\text{Ce03PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce03PtAl}$ ; (B) $y\text{Ce05PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce05PtAl}$ ; (C) $y\text{Ce1PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce1PtAl}$ ; (D) $y\text{Ce2PtAl\_Cl}$ e $y\text{Ce2PtAl}$ reduzidos.	73
Figura 19: Mapeamento EDX da imagem HAADF-STEM para o catalisador $12\text{Ce03PtAl}$ reduzido com a localização pontual dos elementos: oxigênio (O), alumínio (Al), platina (Pt) e cério (Ce).	80
Figura 20: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (A) $12\text{Ce03PtAl}$ (B) $12\text{Ce03PtAl\_Cl}$ , (C) $12\text{Ce2PtAl}$ e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina (D).	81
Figura 21: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (A) $6\text{Ce2PtAl\_Cl}$ , (B) $12\text{Ce2PtAl\_Cl}$ e (C) $12\text{Ce1PtAl\_Cl}$ e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina (D).	82
Figura 22: Espectro de XANES na borda LIII Ce dos catalisadores $12\text{CexPtAl\_Cl}$ e $12\text{CexPtAl}$ reduzidos.	84
Figura 23: Espectros de DRIFT in situ durante a reação deslocamento gás-água dos catalisadores (A) $12\text{Ce03PtAl\_Cl}$ , (B) $12\text{Ce1PtAl\_Cl}$ (C) $03\text{PtAl\_Cl}$ , $6\text{Ce03PtAl\_Cl}$ e $12\text{Ce03PtAl\_Cl}$ a $300^\circ\text{C}$ (D) $1\text{PtAl\_Cl}$ e $12\text{Ce1PtAl\_Cl}$ a $300^\circ\text{C}$ .	87
Figura 24: Conversão de CO para a reação deslocamento gás-água para os catalisadores $y\text{CexPtAl}$ e $y\text{CexPtAl\_Cl}$ .	89
Figura 25: Relação entre o parâmetro estrutural número de coordenação Pt-O ( $N_{\text{Pt-O}}$ ) e a razão mássica Ce/Pt com o TOF a $300^\circ\text{C}$ para as amostras $y\text{CexPtAl}$ e $y\text{CexPtAl\_Cl}$ .	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Mecanismos Redox e Associativo para a reação deslocamento gás água.....	24
Tabela 2: Lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores .....	28
Tabela 3: Lista de gases utilizados nas caracterizações e testes catalíticos.....	28
Tabela 4: Percentual em massa dos componentes para os catalisadores xPtAl_Cl e xPtAl calcinados, e para os catalisadores xPtAl_Cl após redução .....	43
Tabela 5: Propriedades texturais dos catalisadores xPtAl e xPtAl_Cl. ....	44
Tabela 6: Quantificação do consumo de hidrogênio para os catalisadores xPtAl e xPtAl_Cl. ....	46
Tabela 7: Quantificação dos sítios Pt <sup>0</sup> superficiais ( $\theta_{Pt^0}$ ), para os catalisadores xPtAl, e xPtAl_Cl , obtido pelas medidas de FTIR-CO. ....	49
Tabela 8: Parâmetros estruturais dos catalisadores xPtAl, e xPtAl_Cl obtidos por EXAFS após a redução a temperatura ambiente e em condição reacional a 300°C. ....	50
Tabela 9: Percentual de platina reduzida (Pt <sup>0</sup> ) e oxidada (Pt-O) dos catalisadores xPtAl, e xPtAl_Cl, obtida pela análise de combinação linear do espectro de XANES.....	52
Tabela 10: Diâmetro médio da partícula de platina obtido por microscopia (D <sub>STEM</sub> ) e pela correlação de EXAFS (D <sub>EXAFS</sub> ) para os catalisadores xPtAl, e xPtAl_Cl.....	54
Tabela 11: Cálculos de densidade funcional das distâncias de ligação Pt-Pt (R <sub>Pt-Pt</sub> ) e Pt-O (R <sub>Pt-O</sub> ) nos clusters Pt <sub>n</sub> O <sub>x</sub> clusters (n = 10, 13 e 19 átomos de Pt), variando o número de átomos de oxigênio na superfície dos clusters (x = 0, 1, 2, 3 e 4). ....	58
Tabela 12: Frequência de reação (TOF) e Frequência de reação baseado no perímetro das partículas de Pt (TOF <sup>7</sup> ) dos catalisadores xPtAl, e xPtAl_Cl a 300°C.....	65
Tabela 13: Percentual em massa dos componentes para os catalisadores yCexPtAl_Cl e yCexPtAl calcinados. ....	66
Tabela 14: Propriedade texturais dos catalisadores yCexPtAl_Cl e yCexPtAl.....	67
Tabela 15: Tamanho médio do cristalito de CeO <sub>2</sub> (D <sub>Ce</sub> ) obtido por DRX para os catalisadores yCexPtAl_Cl e yCexPtAl. ....	69
Tabela 16: Quantificação do consumo de hidrogênio para os catalisadores yCexPtAl_Cl e yCexPtAl. ....	72
Tabela 17: Quantificação dos sítios Pt <sup>0</sup> superficiais ( $\theta_{Pt^0}$ ), para os catalisadores yCexPtAl_Cl e yCexPtAl, obtido pelas medidas de FTIR-CO. ....	75
Tabela 18 : Parâmetros estruturais dos catalisadores yCexPtAl, e yCexPtAl_Cl obtidos por EXAFS após a redução a temperatura ambiente .....	76

Tabela 19: Percentual de platina reduzida ( $Pt^0$ ) e platina oxidada (Pt-O) dos catalisadores $xPtAl\_Cl/xPtAl$ e $yCexPtAl\_Cl/yCexPtAl$ reduzidos obtida pela análise de combinação linear do espectro de XANES e a razão mássica de Ce/Pt e Cl/Ce obtida por XRF. ....	78
Tabela 20: Diâmetro médio da partícula de platina obtido por microscopia ( $D_{STEM}$ ) e pela correlação de EXAFS ( $D_{EXAFS}$ ) para os catalisadores $yCexPtAl$ , e $yCexPtAl\_Cl$ .....	83
Tabela 21: Percentual de $Ce^{+3}$ e $Ce^{+4}$ obtida pela análise do espectro de XANES dos catalisadores $12Ce03PtAl$ , $12Ce03PtAl\_Cl$ , $12Ce2PtAl$ e $12Ce2PtAl\_Cl$ calcinados e reduzidos.....	85
Tabela 22: Frequência de reação (TOF) e Frequência de reação baseado no perímetro das partículas de Pt ( $TOF^p$ ) e taxa de reação $r$ , a $300^\circ C$ , dos catalisadores $yCexPtAl\_Cl$ e $yCexPtAl$ e a razão mássica de Ce/Pt, obtido por XRF e diâmetro médio da nanopartícula de Pt ( $D$ ), obtido por EXAFS. ....	90

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1.	Reação deslocamento gás – água.....	7
3.2.	Catalisadores de platina suportados.....	7
3.2.1.	Catalisadores de platina suportados em alumina.....	8
3.2.2.	Catalisadores de platina suportados em óxidos redutíveis.....	9
3.2.3.	Efeitos estruturais e eletrônicos de metais suportados.....	12
3.2.4.	Atividade catalítica e efeitos estruturais e eletrônicos de metais suportados.....	15
3.2.5.	Espectroscopia de absorção de raios X aplicada a catalisadores metálicos suportados.....	20
3.2.6.	Mecanismo da reação deslocamento gás - água.....	23
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1.	Materiais.....	28
4.2.	Síntese de catalisadores.....	28
4.3.	Caracterização dos Catalisadores.....	29
4.3.1.	Análise Química.....	29
4.3.2.	Difração de raios X (DRX).....	29
4.3.3.	Redução à temperatura programada (TPR- H <sub>2</sub> ).....	30
4.3.4.	Área superficial específica (BET).....	30
4.3.5.	Espectroscopia de transmissão na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Adsorção de CO (FTIR-CO).....	30
4.3.6.	Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS).....	31
4.3.7.	Microscopia Eletrônica de varredura por transmissão (STEM).....	39
4.3.8.	Cálculos teóricos (teoria de densidade funcional - DFT).....	39
4.3.9.	Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Temperatura de dessorção de CO (TPD-CO).....	40
4.3.10.	Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Reação deslocamento gás-água (DRIFTS <i>in situ</i> ).....	40

4.4. Testes Catalíticos .....	40
5. Resultados e Discussão.....	43
5.1. Catalisadores de Platina suportado em alumina ( $xPtAl$ e $xPtAl_{Cl}$ ).....	43
5.1.1. Caracterização dos catalisadores .....	43
5.1.2. Testes Catalíticos.....	63
5.2. Catalisadores de platina suportados em alumina promovidos com céria ( $yCePtAl$ e $yCePtAl_{Cl}$ ).....	66
5.2.1. Caracterização dos Catalisadores .....	66
5.2.2. Testes catalíticos.....	89
6. CONCLUSÕES.....	96
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
8. REFERÊNCIAS .....	99

## 1. INTRODUÇÃO

A maioria (80 -90 %) das transformações químicas na indústria envolvem processos catalíticos [1], como a produção combustíveis em refinarias de petróleo e químicos finos, e reações que visam a prevenção da poluição, evitando a formação de subprodutos. Os catalisadores oferecem mecanismos energeticamente favoráveis, alternativos às reações não catalisadas, acelerando a reação química [1]. Os catalisadores podem ser empregados em vários meios, quando o catalisador e os reagentes estão em fase distintas, estes são ditos como catalisadores heterogêneos. Em sistemas onde o catalisador no estado sólido catalisa reações no estado gasoso, utiliza-se comumente nanopartículas suportadas em óxidos com estrutura porosa [1]. A reação operada com catalisadores heterogêneos ocorre de acordo com as seguintes etapas: após a adsorção dos reagentes sob a superfície do catalisador, as ligações intra-moleculares dos reagentes são quebradas e/ou enfraquecidas, as espécies adsorvidas reagem formando os produtos, os quais são posteriormente dessorvidos, ‘regenerando’ os sítios ativos na superfície do catalisador [2].

Catalisadores podem ser aplicados em reações termodinamicamente favoráveis para agirem na cinética das reações, podendo então interferir na atividade, seletividade e estabilidade da reação. O desempenho do catalisador está diretamente ligado às suas propriedades de superfície que é determinada pela composição e estrutura na escala atômica [3]. Assim, para entender os catalisadores suportados, vários fatores precisam ser estudados: como as propriedades estruturais, as quais englobam a orientação dos sítios (“*facets, steps, kinks*”), tamanho da partícula, a estrutura da interface partícula – suporte, envenenamento de catalisadores, tipos e sítios catalíticos promovidos, estrutura da superfície do suporte; e as propriedades cinéticas que englobam efeitos como efeito de reestruturação (flexibilidade estrutural e remodelamento da partícula), efeitos de confinamento (limitação dos sítios de superfície e *bulk*), efeitos de difusão, efeitos geométricos (bloqueios de sítios, ou promoção de sítios), efeitos eletrônicos (interação eletrônica metal – suporte/ metal-adsorbato), efeito do suporte (adsorção e reação no suporte) [3]. Todas estas propriedades estão diretamente relacionadas à natureza do suporte [4],[5],[6],[7], teor metálico [8],[9], bem como o modo de preparação do catalisadores[10], tipo de precursor metálico [11],[12],[13], que irão então, determinar a atividade catalítica, dependendo das condições de reação (temperatura e composição da atmosfera).

Dentre as reações químicas de maior interesse na atualidade (tanto no ponto de vista econômico quanto acadêmico) destaca-se a reação deslocamento gás-água (WGS do inglês:

*water gas shift*), que é dada conforme a Equação 1. Esta possui um importante papel em vários processos industriais como a síntese do metanol, amônia, síntese de Fischer-Tropsch, e aliada à reforma a vapor de materiais carbonáceos visando à diminuição do CO e aumento da produção de H<sub>2</sub> na corrente efluente, objetivando a alimentação de H<sub>2</sub> em células a combustível.



Equação 1

Apesar de se tratar de uma reação de estequiometria simples envolvendo reação de redução/oxidação, ainda não se tem um entendimento sobre os diferentes caminhos reacionais para os diferentes catalisadores, uma vez que esta é dependente da estrutura do catalisador e da condição reacional.

O efeito de redução do tamanho de nanopartículas metálicas proporciona a alta energia livre da superfície que as tornam altamente reativas com o oxigênio (Me + O ↔ Me-O) [14]. Esse oxigênio pode ser correlacionado à densidade de oxigênio do suporte óxido [15], que por sua vez é muitas vezes associado à interface metal-óxido, a qual infere nas propriedades estruturais e eletrônicas das nanopartículas, bem como na atividade de reações que envolvem a etapa de oxidação. Assim a natureza do óxido reflete no grau da interação metal – óxido.

Os óxidos redutíveis permitem uma forte interação metal-óxido, modificando estruturalmente e/ou eletronicamente a superfície do metal, garantindo muitas vezes uma maior atividade catalítica em relação a catalisadores que utilizam como suporte a alumina/carbono [16], [4], [17], [18]. A céria se destaca entre os suportes redutíveis devido à sua alta capacidade de estocagem de oxigênio [4]. Esta pode tanto aumentar a estabilidade, evitando a aglomeração [19], [20], quanto como modificar o mecanismo da reação deslocamento gás – água, modificando as propriedades eletrônicas do metal [21] ou formando sítios na interface metal – óxido [22], [23]. O precursor utilizado para as nanopartículas metálicas também pode influenciar na propriedade de oxi-redução da céria, e assim afetar a promoção da atividade catalítica [13]. A sensibilidade da atividade da reação com o tamanho de partículas metálicas [24],[25], forças de ligação com CO [25], propriedades eletrônicas do metal suportado [21],[26], bem como a formação de sítios na interface metal-óxido [27] revela a complexidade dos efeitos estruturais e eletrônicos do metal suportado com a atividade catalítica.

Logo, a utilização de sistemas modelo propõe catalisadores com propriedades bem definidas aliadas às técnicas de caracterização *in situ*, em condições similares à reacional,



permitem uma melhor compreensão da natureza dos sítios ativos. A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura do todo (“*bulk*”) a nível atômico, quando aplicada a nanopartículas menores que 2nm [28]. Esta informa sobre a estrutura de espécies Me-O que estão interagindo na superfície de nanopartículas do metal, e indiretamente, sobre a densidade eletrônica do metal [26]. Caracterizações complementares mais precisas sobre a estrutura atômica e eletrônica, e a reatividade da superfície também são garantidas com o uso de cálculos computacionais baseados na teoria de densidade funcional (DFT, do inglês *density functional theory*).

Portanto, a determinação da estrutura dos sítios catalíticos ainda é desafiadora, uma vez que durante a reação têm-se a interação de diversas espécies, as quais podem modificar estruturalmente e eletronicamente os sítios causando defeitos sob a superfície, como a formação de vacâncias sobre suportes redutíveis. Estes têm se mostrado promissores como catalisadores para a WGS pela sua elevada atividade a temperaturas relativamente baixas e boa estabilidade. Mas, para um entendimento do efeito metal-suporte torna-se necessário entender a estrutura da partícula de platina quando suportadas em suportes ditos como “inertes”. Com o auxílio de técnicas de caracterizações *bulk* e de superfície, *ex-situ* e *in situ*, o trabalho utiliza nanopartículas de platina suportadas em alumina, sintetizadas com diferentes precursores, na presença e ausência da céria para avaliar os parâmetros estruturais e eletrônicos das nanopartículas de Pt, bem como o avaliar o efeito promotor da céria e assim, verificar a relação da estrutura com atividade da reação WGS.

## 2. OBJETIVOS

Investigar a estrutura e as propriedades eletrônicas de catalisadores de platina suportados em alumina e estes promovidos com cério, a fim de compreender a interface metal-suporte e verificar a relação destes com a atividade da reação de deslocamento gás-água.

Para isso, o trabalho tem como objetivos específicos investigar os efeitos do teor de platina (0.3 – 2% m/m), do precursor desta ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ) e o efeito da promoção da céria, variando o teor de Ce (6, 12 e 20 % m/m) nas propriedades estruturais e catalíticas.

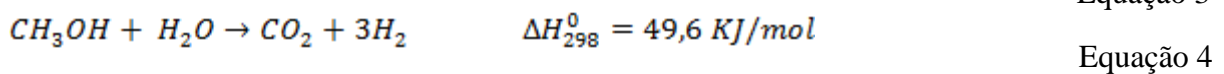
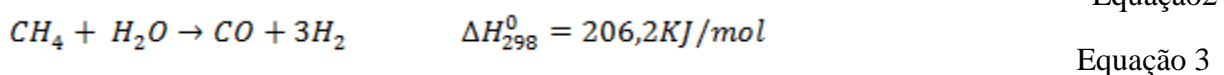
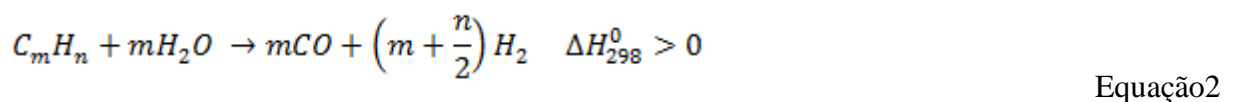
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No século XXI, a busca por fontes de energia eficientes e sustentáveis vem desenvolvendo pesquisas visando à aplicação de células combustíveis, a qual garante uma eficiência de 70-80% em plantas de produção de energia elétrica, enquanto que máquinas a combustão têm uma eficiência de apenas 30-37% [29]. Estas células, além de eficientes, produzem baixo impacto ambiental, uma vez que praticamente não produzem monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre e nitrogênio (SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>), além de reduzir o nível de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [30]. Diante da preocupação com o impacto ambiental provocado pelas fontes de combustíveis fósseis e seu esgotamento, as quais compõem mais de 80% da matriz energética mundial [31], o fato das células produzirem energia elétrica de forma limpa e eficiente as tornam muito interessantes comercialmente e cientificamente.

Dentre as células combustíveis, destaca-se a célula combustível a baixa temperatura com membrana de troca iônica (PEMFC, do inglês *proton-exchange membrane fuel cells*) a qual pode ser aplicada como fonte de energia móvel (veículos) ou em pequenas unidades de energia estacionária devido à baixa temperatura de operação, baixo peso, compactidade, potencial para baixo custo e volume, longa vida útil, partidas rápidas e pode ser adequada à operação descontínua [32]. Esta utiliza hidrogênio como alimentação, o qual deve ser livre de CO e gás sulfúrico os quais causam envenenamento dos catalisadores de platina comumente utilizados[29].

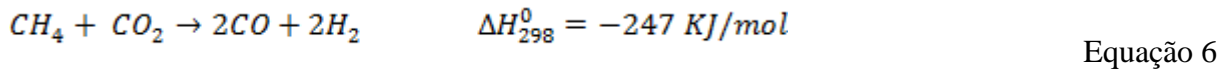
O hidrogênio é um produto de alta densidade energética (122 kJ/kg), que pode ser obtido pela reforma de combustíveis como hidrocarbonetos e álcoois. Os três métodos de obtenção mais utilizados são reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica ou reforma a vapor oxidativa [29]. As reações de reforma, junto à formação e remoção de carbono, que envolvem a produção de hidrogênio são mostradas abaixo (Equações 2 a 20) [33],[34]:

Reforma a vapor:

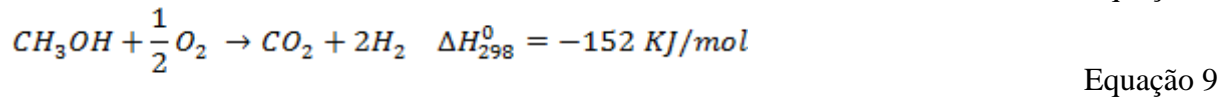
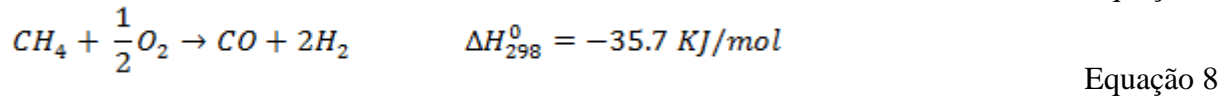
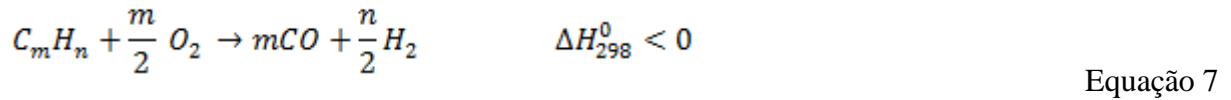


Reforma seca:

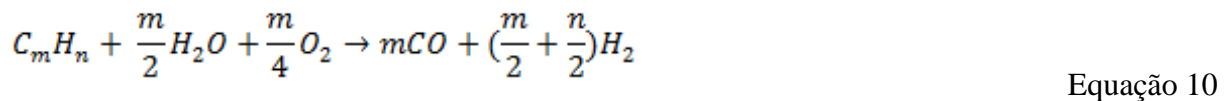




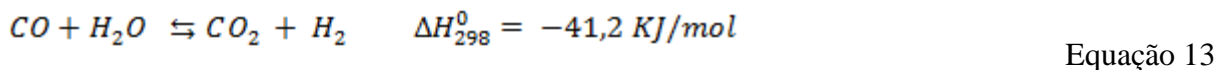
Oxidação parcial:



Reforma autotérmica:



Reação deslocamento gás-água:



Formação de carbono:



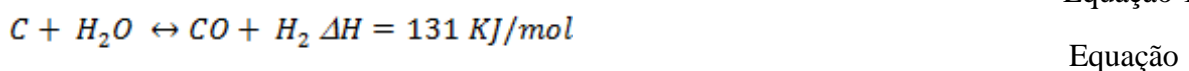
14



16



Remoção de carbono:



20

### 3.1. Reação deslocamento gás – água

A reação deslocamento gás - água é uma etapa crucial para a reforma, pois não só reduz a concentração de CO do reformado para níveis menores que 5000 ppm [32], mas também aumenta a produção de hidrogênio. Um problema recorrente neste sistema é o envenenamento do catalisador por Traços de CO na corrente de H<sub>2</sub> – PEMFC que podem levar à desativação dos catalisadores de platina. O método mais utilizado para minimizar este problema é reduzir essa concentração de CO na corrente de hidrogênio da saída dos reatores WGS utilizando a oxidação preferencial (PROX, do inglês *preferencial reaction oxidation*), a qual oxida 0,5-1% do CO, reduzindo a concentração de CO para menores que 50ppm possibilitando uma maior autonomia dos catalisadores de Pt [32].

Diante deste cenário, cabe a este trabalho estudar a reação deslocamento gás-água, que além deste papel na produção de H<sub>2</sub> com aplicação em célula combustível, é importante em vários processos industriais como a síntese do metanol, amônia e síntese de Fischer-Tropsch [35]. Esta reação é moderadamente exotérmica ( $\Delta H = -41,2$  kJ/mol) e reversível, e assim as conversões são limitadas pelo equilíbrio. Para o controle da reação em condições adiabáticas geralmente se opera em duas etapas, a alta temperatura (HTS, do inglês *high temperature shift*) variando de 350-450°C, e a baixa temperatura (LTS, do inglês *low temperature shift*) de 190-250°C. No reator HTS utiliza-se comercialmente catalisadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que diminuem o nível de CO na corrente de saída para 3-5% (m/m), após a saída do reator LTS com catalisadores Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a concentração é reduzida para 0,3% [35]. Contudo, altas performances catalíticas só são alcançadas com um alto tempo de contato, o que requer grandes volumes dos reatores, além da desvantagem do caráter de piroforicidade dos catalisadores de Cu [36]. Logo, catalisadores à base de metais nobres garantem alta atividade a alta velocidade espacial, sendo ativos em leitos de volumes reduzidos, além de oferecerem uma estabilidade estrutural, suportando condições de *start-up* (do inglês: partida) e *shutdown* (do inglês: parada) [36].

### 3.2. Catalisadores de platina suportados

Os catalisadores suportados vêm sendo utilizados extensivamente na catálise heterogênea, e dentre os diversos metais utilizados, pode-se destacar a platina que é altamente ativa em vários processos industriais como oxidação do CO, redução/oxidação em reações em célula combustíveis, produção de ácido nítrico e craqueamento do petróleo [37]. Devido à sinterização e conseqüentemente a redução da atividade em altas temperaturas (maiores que

300°C), o uso de óxidos porosos como suporte de metais pode aumentar a resistência da platina a estes efeitos [37], garantindo uma maior estabilidade térmica e favorecendo uma maior dispersão do metal. Além de auxiliar na dispersão, o suporte pode modificar as propriedades eletrônicas e estruturais do metal e assim interferir na atividade catalítica, e até contribuir para a formação de novos sítios catalíticos, conforme será apresentado a seguir através de uma breve revisão da Literatura.

### 3.2.1. Catalisadores de platina suportados em alumina

O suporte, em geral, garante uma alta estabilidade térmica aos metais suportados. A alumina em específico apresenta uma alta área superficial, além de garantir uma versatilidade de fases que podem interferir no desempenho catalítico. A fase  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é extensivamente utilizada como suporte em vários catalisadores, devido à: presença de sítios de ácido de Lewis, os quais podem modificar os sítios catalíticos; garantindo uma alta estabilidade térmica; e/ou modificando eletronicamente os metais suportados [38].

Sítios ativos nomeados como “sítios de defeito” da  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , produzidos no tratamento térmico, estão associados a sítios ácidos de Lewis (Al) ou básicos (O) e sua coordenação, os quais podem afetar sua interação com reagentes ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) [39]. Métodos *ab initio* (métodos computacionais baseados na química quântica), mostram que a estrutura eletrônica de filmes superficiais de Pt(111) suportados em  $\alpha$ -alumina é modificada pela interação metal-suporte, onde se pode criar ligações covalentes locais, dependendo da eletronegatividade das terminações da fase óxida. O que leva à transferência de carga do suporte quando a alumina é eletropositiva (terminada em Al) ou da platina quando a alumina é eletronegativa (terminação com oxigênio), assim, essa polarização superficial do óxido confere diferentes comportamentos de adsorção de CO em função da espessura do filme [40].

Modificações nas propriedades ácido-base de uma alumina, introduzindo Cs e Si via método sol gel, também podem interferir nas propriedades eletrônicas e geométricas do metal suportado [41]. O aumento da acidez pode reduzir a carga eletrônica dos átomos de oxigênio do suporte, deslocando a banda de valência da Pt para menores energias (maiores energias de ligação), e assim acarretar em uma ligação metal-O mais forte, causando mudanças na morfologia (“*flat*”), além de também influenciar na quimissorção de hidrogênio e CO, H e O. Dados experimentais e teóricos AXAFS (do inglês *atomic x-ray absorption fine spectroscopy*) mostram alterações na estrutura eletrônica de partículas de platina com mudanças na composição do suporte (como acidez, razão Si/Al e presença de Al), e que a interação metal -

suporte não só modifica o potencial de ionização dos orbitais de valência da platina (devido à carga eletrônica do oxigênio do suporte), como também pode induzir um rearranjo das cargas dos orbitais 6s da Pt com o oxigênio da interface metal-suporte, conduzindo a variações na força de ligação e na formação de intermediários [42]. A complexidade da estrutura de nanoclusters de platina (Pt<sub>10</sub>) suportados em  $\gamma$  alumina foi estudada com auxílio de técnicas em tempo real baseados em DFT/MD (do inglês: *density functional theory/molecular-dynamics*) e espectroscopia de absorção, e movimento libracionais do centro de massa e características flutuantes da ligação explicam as variações na estrutura eletrônica do metal, como desordem anômala e variações térmicas [43], implicando nas propriedades catalíticas.

O uso do precursor utilizado na síntese de nanopartículas de platina também pode afetar sua capacidade de oxidação quando suportadas em alumina ou em sílica. O cloro provindo do precursor clorado pode bloquear os sítios ativos para a CO, metano e oxidação do etano, onde o cloro é absorvido pelo suporte em condições redutoras e readsorvido sobre a superfície metálica sob atmosfera oxidativa, formando espécies oxi-cloradas [44]. A extensão desse processo vai depender das condições reacionais e da capacidade do suporte em adsorver o cloro [44]. A utilização do precursor de Pt clorado acarreta em modificações nas propriedades redox da céria nos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> e menores atividades catalíticas a baixa temperatura na reação PROX deve-se à cloração da superfície que limita a quantidade de hidroxilas (OH) disponíveis para a reação [13].

### 3.2.2. Catalisadores de platina suportados em óxidos redutíveis

Reporta-se uma utilização extensiva de metais suportados em óxidos redutíveis como CeO<sub>2</sub> [16], ZrO<sub>2</sub> [45] e TiO<sub>2</sub> [46],[47] em reações de oxidação/redução, e relata-se um aumento da atividade em relação aos suportes não-redutíveis, como a alumina [16],[4],[17].

Dentre estes se destaca a céria, a qual pode se reduzir facilmente entre o estados Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup>, quando há a transferência de elétrons do metal ou adsorbato para a céria ou pela liberação de oxigênio deixando vacâncias de oxigênio. Desta forma, em reações envolvendo etapas redox, a céria pode fornecer oxigênio para a oxidação e ser novamente oxidada [4], onde a redutibilidade é aumentada com a diminuição do tamanho dos cristalitos de céria. As reduções no tamanho de partícula aumentam a quantidade de espécies não estequiométricas CeO<sub>2- $\delta$</sub> , que por sua vez apresentam vacâncias de oxigênio na superfície. Os elétrons deixados pela formação da vacância reduzem os íons Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup> [48]. Estes elétrons são associados ao desaparelhamento em orbitais 4f ou a uma redistribuição de densidade de cargas sobre toda a

estrutura da nanopartícula [49]. Quando se trata de nanocrystalitos de céria, a sua morfologia também influencia na energia requerida para a formação de vacâncias [50], que será dependente do processo de síntese [51]. Dentre os métodos mais utilizados estão hidrólise, precipitação, deposição térmica, combustão, sol-gel, hidrotérmico e eletroquímico [51].

A dopagem da céria com metais nobres (Pt,Rh) causa perturbações na estrutura eletrônica da céria, induzindo estados metálicos ao nível de Fermi conduzindo a uma acomodação extra de elétrons, reduzindo a energia de redução, tornando a céria dopada mais redutível que a céria pura [52]. A interação entre a platina e a céria pode ser identificada como uma transferência de elétrons do metal para o suporte, e/ou transferência de oxigênio do suporte para o metal, quando a céria é nanoestruturada [53]. A Figura 1, mostra que apesar da remoção de oxigênio ocorrer tanto na superfície  $\text{CeO}_2$  (111) quanto em estruturas não estequiométricas  $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$  quando não se tem a presença da platina, a migração de oxigênio só ocorre através de uma ligação particular entre a Pt e Ce, que é inerente à presença da céria nanoestruturada [53]. Estudos de DFT com clusters  $\text{Pt}_8$  suportados em  $\text{CeO}_2$  (111) mostram uma espontaneidade das partículas de platina a se oxidarem, concomitantemente com uma maior facilidade de formação de vacâncias através da redução de cátions  $\text{Ce}^{+4}$  para  $\text{Ce}^{+3}$  quando átomos de platina estão em contato direto com terminações de oxigênio da superfície da céria [54].

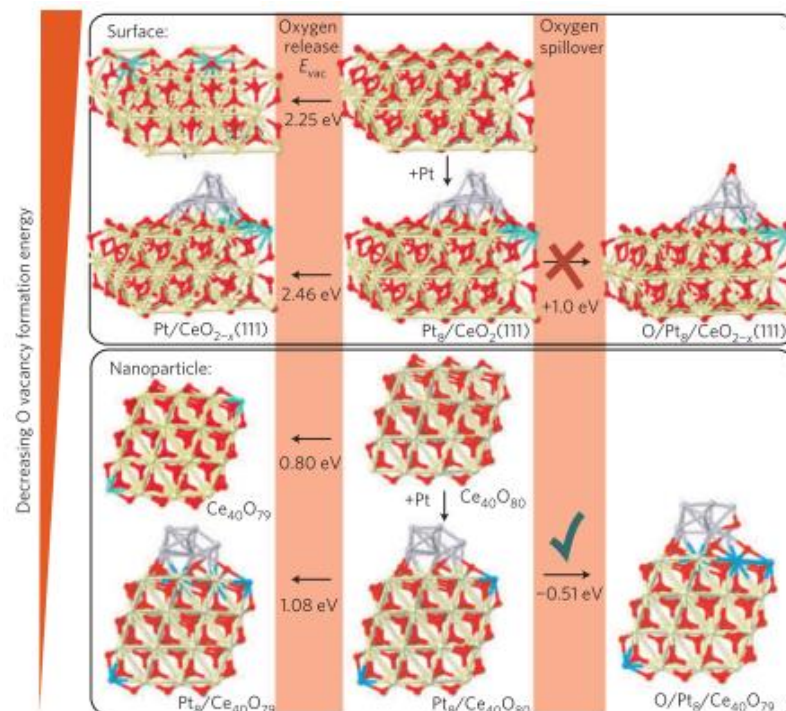


Figura 1: Processo de formação de vacâncias e de transferência de oxigênio em modelos de Pt /CeO<sub>2</sub> em estruturas estendidas CeO<sub>2</sub> (111), e nanoestruturas de céria Ce<sub>40</sub>O<sub>80</sub> [53].



A adição de dopantes ao óxido de cério (Ca, La, Mg, Zn, Cr, Yb, Y, Gd) afeta a redutibilidade e mobilidade do íon oxigênio do suporte  $\text{CeO}_2$  que por sua vez afeta a atividade de cristalitos de platina dispersos [55]. A adição de Zr e Fe no sistema  $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou aumentar a redutibilidade do suporte em  $\text{H}_2$ , que pode estar relacionado a uma menor energia de ligação Ce-O, favorecendo a formação de vacância ( $\text{Ce}^{+3}\text{-V}_\text{O}$ ), e melhorando a performance catalítica na reação WGS pela promoção da oxidação do CO por espécies OH, diminuindo a deposição de carbono e a estabilidade de intermediários [56].

Os metais nobres (Pt, Pd, Rh) depositados sobre a céria não só aumentam a performance redox e a capacidade de estocagem de oxigênio do suporte em relação aos suportados em alumina, como também aumentam a dispersão do metal suportado, garantindo uma alta resistência à sinterização destes a alta temperatura [19].

Metais de transição, como a Ag, são altamente resistentes à sinterização quando suportadas em  $\text{CeO}_2$  (111) reduzida devido a uma alta energia de coesão que resulta em uma forte ligação entre os átomos de Ag e superfície de céria, e assim uma maior repulsão entre as nanopartículas de prata, logo, estas adaptam sua rede de tamanho [20]. A formação da ligação Pt-O-M (M: cátion ou óxido de cério), sob atmosfera oxidativa, observada por espectroscopia de absorção de raios X, atua como âncora para suprimir a sinterização das partículas de Pt, e a força de interação com o suporte está bem correlacionada com a densidade de oxigênio no suporte óxido [15]. Através da espectroscopia Raman, Anderson e colaboradores [57] observaram que uma fase superficial de óxidos metálicos, M-O (M= Pt, Pd, Ph e Ir) interage fortemente com a superfície de microdomínios de  $\text{CeO}_2$ , garantindo uma alta estabilidade térmica. A reversibilidade do processo dispersão ou sinterização, indicado pela equação  $\text{PtO}_{x(s)} \leftrightarrow \text{Pt}(s) + \text{O}_x$ , em catalisadores Pt em óxido misto (Ce-Zr-Y) depende da temperatura, concentração de oxigênio e tamanho de partícula. A adsorção de oxigênio sob a superfície de partículas sinterizadas formam partículas de óxido de alta mobilidade que migram para a interface do suporte com alta força de interação Pt-O suporte (PtO-Ce), sob atmosfera redutora essa ligação é quebrada levando à formação de pequenas partículas metálicas [58]. Esse processo de redispersão, formação da ligação Pt-O-Ce durante a oxidação e a quebra durante a redução também foi reportado em outro trabalho com catalisadores Pt/Ce-Zr-Y, enquanto que catalisadores de platina suportados em alumina devido à fraca interação metal suporte, as partículas  $\text{PtO}_x$  rapidamente se decompõem em  $\text{Pt}_{(s)}$ , predominando o efeito de sinterização [59]. Cálculos termodinâmicos indicam que a energia livre da reação  $\text{Pt} + \text{O}_x \leftrightarrow$

PtO<sub>x</sub> favorece a oxidação de partículas menores devido a maior curvatura de superfície em relação a partículas maiores [14].

Os mecanismos dos processos de sinterização/redispersão podem ocorrer de duas formas: (1) a sinterização pela migração, colisão, e coalescência dos cristalitos metálicos na superfície do suporte, e a redispersão pela divisão (*splitting*) dos cristalitos para partículas menores; ou (2) a sinterização também pode ocorrer por dissociações de átomos ou moléculas dos cristalitos metálicos que migram para outros cristalitos, e a redispersão quando essa migração dessas espécies se dá para o suporte [58]. Essa segunda forma de sinterização, via transporte entre clusters, pode ser chamado de “*Ostwald ripening*”, o qual é dirigido por ação capilar, onde a redução da energia livre de superfície dos clusters ocorre de tal forma que certos aglomerados crescem em custo de outros, via transporte (atômico ou molecular) entre clusters. Isso pode ocorrer pela difusão ao longo do substrato ou pelo transporte via fase vapor, o qual vai depender dos defeitos do substrato/vacâncias de oxigênio e da energia de sublimação do metal, respectivamente [14]. A baixa energia de sublimação do óxido de platina (PtO<sub>2</sub>) em relação à platina metálica favorece o crescimento de partículas de platina quando submetidas a ambientes com elevadas pressões de O<sub>2</sub> via formação do óxido volátil PtO<sub>2</sub>, onde o óxido serve como intermediário para o transporte intercluster [60]. A influência na cobertura de oxigênio e força de adesão/tamanho de partícula na aglomeração mediada pela superfície ou pela fase gasosa ainda não está clara na literatura [61].

### 3.2.3. Efeitos estruturais e eletrônicos de metais suportados

O tamanho de partícula é um parâmetro importante na catálise em geral, uma vez que a redução do tamanho de clusters metálicos acarreta na redução do volume e aumento da área superficial. Os efeitos de superfície na redução clusters pequenos abordam efeitos quânticos, pela discretização do espectro eletrônico devido ao menor número de elétrons nos estados de “condução” [62] e efeitos de carga Coulomb, quando a energia requerida para adicionar um elétron à esfera de condução excede a energia térmica média [63]. Estes efeitos modificam as propriedades termodinâmicas de pequenas partículas metálicas, como magnetização e capacidade calorífica, dependendo sensivelmente do número de elétrons [63].

Estudos com pequenos clusters de Au, abaixo de 560 átomos (2.7nm) estão suscetíveis aos efeitos de tamanho finito, os quais estão relacionados a variações locais da estrutura, por exemplo: à medida que se diminui o tamanho da partícula, compreendem-se mais frações de átomos com baixa coordenação (*corners* e *edges*); e localmente, átomos metálicos, ainda no

centro das faces das partículas, apresentam menos vizinhos que superfícies infinitas [64]. Construções de modelos de clusters de Au com geometria octaédrica truncada determinam como os diferentes tipos de sítios de platina (superfície, perímetro e de cantos (*corners*)) variam em função do tamanho [23], conforme a Figura 2, ilustrando claramente a maior fração de sítios de menor coordenação sobre os menores clusters.

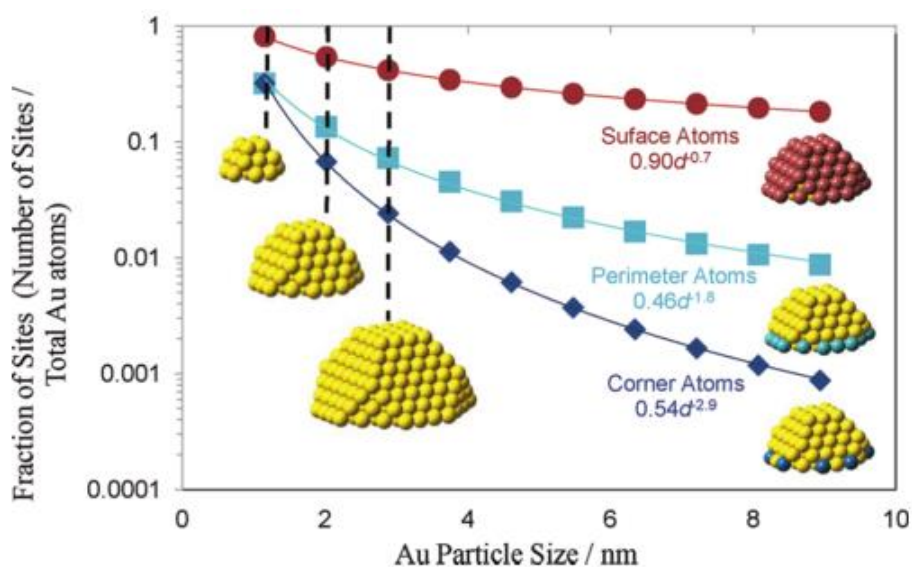


Figura 2: Variações dos sítios de superfície, perímetro e de baixa coordenação (*corners*) com o tamanho de partícula de Au em uma geometria octaédrica truncada [23].

A interação dos estados do adsorbato com os estados d metálicos, determina a energia de quimissorção. Enquanto que as bandas sp do metal são amplas e sem estrutura, a banda d é estreita, e pequenas mudanças no meio podem modificar os estados d e a interação com as espécies adsorvidas. O centro da banda d pode medir a posição dos estados d, quando há uma expansão da superfície, a distância entre os elétrons d nos átomos metálicos fica menor, e para manter a ocupação da banda fixa, os estados da banda d se movem para maiores energias, favorecendo ligações mais fortes [65]. Para ilustrar tal comportamento, a Figura 3 mostra a densidade local dos estados de diferentes tipos de superfície de platina (100, 111, 211 e 1185). A Figura 3 (esquerda) mostra um deslocamento do centro da banda d para maiores energias à medida que se aumenta os defeitos de superfície [66]. Esse deslocamento para maiores energias também ocorre com a densidade dos estados projetada da interação da banda d com o adsorbato da superfície também é mostrado na Figura 3 (direita). Assim, com o deslocamento da banda d para energias maiores, a densidade dos estados desocupados acima do nível de Fermi ( $\epsilon - \epsilon_f > 0$ ) aumenta e assim, as ligações ficam mais fortes [66].

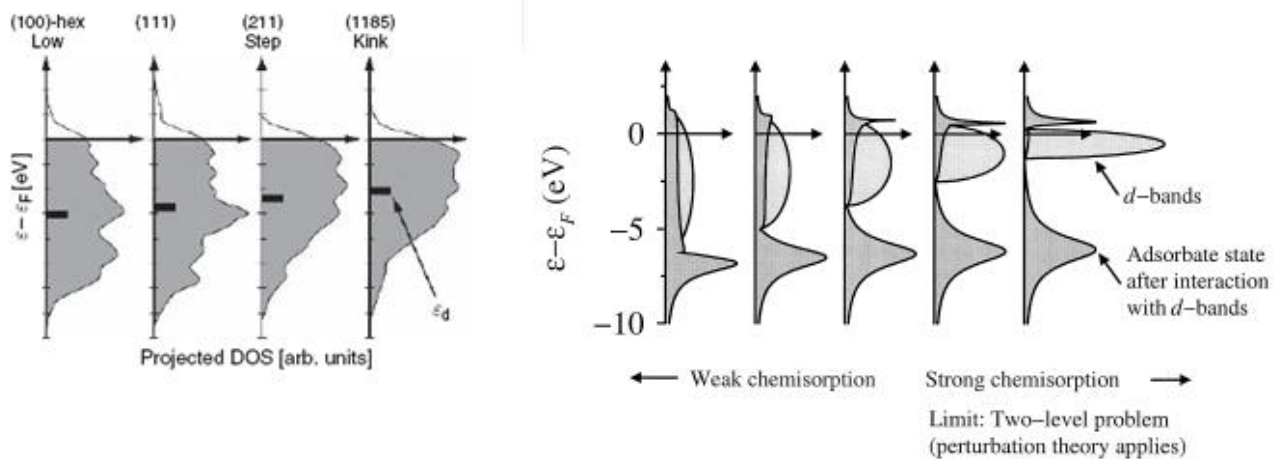


Figura 3: Densidade dos estados com o centro da banda d ( $\epsilon_d$ ) para diferentes superfícies de platina ( superfícies (100), (111), (211) steps (“degrau”), (1185) kink (“cantos”). Projeção do estado do adsorbato após a interação com a banda d [66].

Kleis e colaboradores [64], afirmam que os sítios de menor coordenação apresentam maiores calores de adsorção/ligações fortes, devido aos maiores espaços (*gaps*) entre densidade de estados do cluster vizinhos ao nível de Fermi, que são comparáveis ao elemento da matriz de acoplamento adsorbato - cluster, tendo assim uma maior influência na energia de adsorção. Desta forma, a forte quimissorção de moléculas (CO) e átomos (O, N) sob superfícies metálicas estreitas em relação a superfícies estendidas deve-se ao deslocamento da banda d [65]. Logo, quanticamente, clusters metálicos com poucos átomos têm estados eletrônicos distintos de partículas, particularmente devido ao maior gap de energia entre os estados eletrônicos ocupados e desocupados, HOMO-LUMO (do inglês *highest occupied molecular orbital – lowest unoccupied molecular orbital*) [67].

O tamanho de partícula pode ser controlado pelas condições de síntese, como tipo de suporte, tratamento térmico, concentração de metais, estabilizadores como ligantes (polímeros), tipos e concentrações de solventes, etc. [68]. Dentre os métodos mais utilizados para a síntese de nanopartículas suportadas estão a impregnação [69], precipitação/deposição [70],[13] e coprecipitação [71], e mais recente, a síntese de nanopartícula pré - formadas, por exemplo pelo método coloidal [18],[72]. A variação da geometria e o tamanho de nanoclusters de Pt (22 a 140 átomos) suportados em alumina [73] foi controlada pelo método coloidal. Sínteses coloidais controladas permitem a formação de nanopartículas de Pt com formatos cúbicos, tetraédricos e octaédricos com numerosos átomos na superfície do tipo cantos, bordas e quinas (do inglês *corner, edges e kinks*, respectivamente) os quais, espera-se que tenham diferentes atividades catalíticas [74]. Nanopartículas de Pt coloidais impregnadas

sobre a alumina com diâmetro de 10nm e geometria octaédrica possuem átomos de superfície que conduzem a uma redução da energia de ativação na reação de hidrogenação do propeno em relação a outros sistemas de platina [72].

#### 3.2.4. Atividade catalítica e efeitos estruturais e eletrônicos de metais suportados

Relações entre o tamanho de partícula e atividade catalítica são reportadas extensivamente. A sensibilidade da estrutura dos catalisadores Pt/SiO<sub>2</sub> à oxidação do CO é provada pelo aumento do TOF (do inglês *turn over frequency*) com o tamanho de partícula, mostrando que os sítios de baixa coordenação (*corners* e *edges*) presentes em maior fração nas partículas menores se ligam fortemente aos reagentes adsorvidos[75]. Assim, estes possuem uma maior barreira para se difundir e reagir, enquanto que em sítios planares, presentes nas partículas maiores, há uma maior reatividade ao CO [75]. Essa tendência, aumento do TOF para a oxidação do CO com o aumento do tamanho de partícula, também foi observada para os catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> [22]. Contudo, trata-se de sistemas diferentes, nos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> sugere-se que a reação aconteça na interface Pt-CeO<sub>2</sub>, e que átomos de Pt interfaciais seriam mais ativos que átomos da superfície, onde a formação de vacância via Pt-O-Ce acelera a mobilidade de oxigênio que oxida o CO, que promove a atividade [22].

Contraditoriamente, trabalhos mostram que sítios de defeitos apesar de se ligarem mais fortemente aos adsorbatos (CO e O<sub>2</sub>), em relação a sítios planares, o aumento da atividade catalítica com menores partículas de Au deve-se à efeitos de tensão causadas pela interface Au-suporte [76]. Vários trabalhos com Au mostram que clusters na ordem de átomos alteram a ligação e ativação com o oxigênio [77][78], e que efeitos quânticos eletrônicos alteram a ligação Au-O. Com o aumento do tamanho de clusters de Au, há uma diminuição da diferença de energia (*gap*) entre os níveis HOMO-LUMO, logo, o ganho de energia para a transferência de carga para o orbital  $2\pi^*$  do oxigênio diminui, concomitantemente, o grau de hibridização do estado molecular do oxigênio com os estados do ouro aumentam, enfraquecendo a ligação Au-O para maiores clusters [67]. Assim, pequenas partículas são oxidadas mais facilmente, sendo mais ativas para a oxidação do CO [79].

Efeitos quânticos de tamanho explicam correlações não usuais entre tamanho de clusters de Au (1-6 nm) preparados por deposição-precipitação sobre superfícies de titânia e a atividade na reação de oxidação do CO. Um máximo de reatividade sob o cluster de 3,5 nm (300 átomos por cluster) foi alcançado, onde ocorre a transição do metal para não-metálico [80]. A partir de medidas do *band gap* dos clusters, obteve-se a espessura do cluster e a

quantidade de átomos correspondentes. Clusters com espessura de 2 átomos (que corresponde ao tamanho de 2,5 a 3,0 nm) coincide com o máximo de atividade, assim, maiores espessuras que estas exibem propriedades “metálicas” onde a atividade é reduzida [80].

Estudos em condições *operando* de XAS e microscopia de transmissão eletrônica descrevem a estrutura dinâmica de catalisadores de Pt durante a reação de hidrogenação do etileno, devido ao sistema heterogêneo composto de espécies óxidas, clusters ultra pequenos (<1nm), partículas grandes (>1nm) e aglomerados [81]. Estudos via microscopia eletrônica de fotoemissão *in situ* durante a reação de oxidação de H<sub>2</sub> revelaram oscilações na frequência da reação temporal e espacial, devido à heterogeneidade da superfície policristalina de Rh composta por microdomínios de cristais 10-50µm com diferentes orientações cristalográficas [82], uma vez que superfícies do tipo *steps* e *kinks* facilitam a formação de oxigênio subsuperficial.

Visto que o aumento de atividade é muitas vezes correlacionado à redução do tamanho de partícula, estudos convergem para a busca da maximizando da dispersão [83], muitas vezes alcançada com sínteses de catalisadores com baixo teor metálico. Quando se trata de metais nobres, tem-se também uma preocupação econômica devido seu alto custo, por exemplo US\$50-60/g de platina [36]. Logo, busca-se o uso de forma eficiente desses metais a fim de garantir maior atividade, assim como uma alta estabilidade. O uso de metais nobres atômicamente dispersos vem sendo estudado em diversos sistemas [84], contudo a alta mobilidade destes pode levar à aglomeração em altas temperaturas, seja pelo efeito de coalescência ou pelo efeito ‘*Ostwald ripening*’ [85]. Assim, trabalhos recentes mostram uma alta atividade e estabilidade de átomos de Pt suportados em céria aplicados à oxidação do CO, quando ancoradas em condições de *Ostwald ripening*, onde há a condução de espécies voláteis PtO<sub>2</sub> da alumina para a céria, quando catalisadores de Pt-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são submetidas a ambiente oxidativo a alta temperatura, utilizando nanocristais de céria como *trapp* [85].

Fases ativas de platina atômicamente dispersa podem ser ancoradas à superfície da Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através de centros Al<sup>+3</sup> pentacoordenados insaturados presentes nas faces (110) da superfície de alumina, quando se tem baixas concentrações de platina (razões Pt/Al<sup>+3</sup>=1) [86]. Modificações da alumina ou sílica com íons alcalinos (Na, K) levam à formação de platina atômicamente dispersas parcialmente oxidadas (Pt-alkali-O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>) que são tão ativas para a reação deslocamento gás-água quanto catalisadores suportados em céria [87]. Espécies de Pd<sup>+1</sup> suportadas em Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabilizados com La<sup>+3</sup> são ativos para a oxidação do CO a baixa temperatura [88]. Átomos isolados de Au (Au-O<sub>x</sub>) com teores de Au em torno de 1%, suportados em titânia através da deposição com irradiação de UV [89], catalisa a reação de

*shift* devido à formação de sítios Au-O-TiO<sub>x</sub> que facilita a dissociação da água. Átomos de platina ancorados à nanocristalitos de ferro, através do método de co-precipitação com baixos teores de Pt (0,17% m/m) e alta área superficial do suporte (290 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), são mais ativos para a oxidação do CO e oxidação preferencial do CO na presença de H<sub>2</sub> em relação a nanopartículas de platina suportadas. Isto ocorre devido a uma maior transferência de elétrons da Pt para o suporte FeO<sub>x</sub>, o que acarreta em um maior número de vacâncias no orbital de valência de Pt, e assim se ligam fortemente com os adsorbatos [90]. Relata-se também a atividade de átomos isolados de platina suportados em  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na oxidação do CO, a qual se deve a variações no mecanismo L-H (Langmuir - Hinshelwood), onde não se é necessário a ligação Pt-Pt, mas ligações preferenciais com o oxigênio seguidas de ligações com CO, levando à formação de carbonatos, que se dissocia formando CO<sub>2</sub>, o que garante uma atividade catalítica sem envolvimento com o suporte [91]. Nanopartículas de Pt (3-4 nm) impregnadas em nanoesferas porosas de CeO<sub>2</sub> e calcinadas em alta temperatura (1000°C) garantem a estabilização de espécies atômicas de platina, que são mais ativas que as nanopartículas para a conversão do metano [92]. Assim, muitos trabalhos reportam que a atividade de catalisadores atômicamente dispersos estão relacionadas às espécies óxidas, não-metálicas, onde nanopartículas metálicas não participam da reação [8].

Já outros estudos afirmam que átomos de platina altamente dispersos, sintetizados via deposição a vapor de 0,5%Pt em zeólitas mesoporosas HZSM-5, são meros espectadores para a reação de oxidação do CO e WGS, devido à sua forte ligação com a molécula de CO ou devido a menores energias do centro da banda d. Isto resulta em uma menor retrodoação para os orbitais antiligantes da molécula de O<sub>2</sub> e assim em uma menor eficiência da ativação do oxigênio para átomos dispersos, e que assim, a fase ativa seria as nanopartículas de platina [93].

Portanto, pode-se afirmar que em geral, a correlação entre atividade e pequenos tamanhos de partícula está ligada diretamente ou indiretamente ao efeito do suporte, o qual é dependente da sua natureza. A relação entre atividade e propriedades do suporte existe desde 1970 [94], quando foi adicionada prata a diferentes tipos de semi-condutores, a qual verificou a formação de uma interface solido/sólido com propriedades eletrônicas específicas. Em 1978 [95], usou-se a primeira vez o termo forte interação metal - suporte (SMSI), do inglês *strong - metal-support interaction*, sendo uma interação única entre metais nobres e cátions do suporte que levou a mudanças nas propriedades de quimissorção. Mais tarde, Liu [96] abrange mais a definição do termo SMSI a qualquer efeito que o modifica a atividade de catalisadores metálicos seja durante a preparação ou durante a reação, incluindo, por exemplo, o

ancoramento e sinterização, formação de novas fases interfaciais, decoração ou encapsulação das nanopartículas pelo suporte, mudança de morfologia, e transferência eletrônica entre as fases metal-suporte.

Apesar de serem bastante discutidos, os detalhes sobre o aumento no desempenho de catalisadores suportados devido à interação de partículas metálicas com o suporte ainda é obscuro. Uma forte interação eletrônica metal-suporte pode causar alterações na densidade de estados, uma maior depleção do estado 4d dos átomos de prata quando ancorados a óxido de magnésio microporoso, que pode favorecer a ligação com adsorbatos, e assim uma maior habilidade na ativação do oxigênio, garantindo uma alta atividade na oxidação do formaldeído em baixa temperatura [97]. Cálculos de DFT e resultados de fotoemissão de valência mostram um novo tipo de “forte interação metal suporte”, a qual produz uma larga perturbação eletrônica, mudanças na geometria e na distribuição de carga da platina (menor densidades dos estados 5d da platina perto do nível de Fermi em relação à platina metálica *bulk*) em pequenas partículas de Pt em contato com a céria [21]. A Figura 4 mostra que a energia necessária para quebrar as ligações O-H da água diminui com a coordenação da platina, e com a interação da platina com o suporte de céria. Assim, a interação com o óxido de cério aumenta a atividade da platina na reação WGS com a diminuição da barreira de ativação da água sobre catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, as quais levam a um aumento de atividade de 20 vezes em relação à superfícies de platina (Pt (111)) [21].

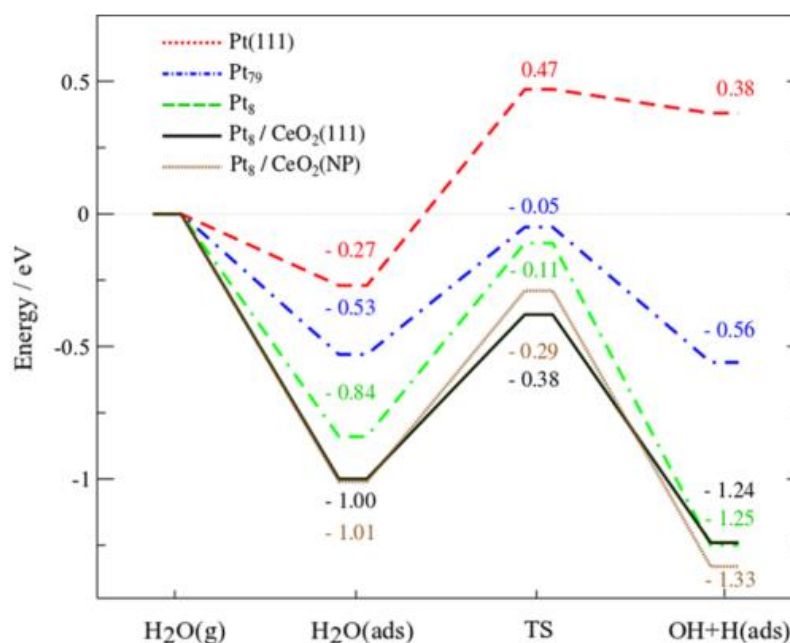


Figura 4: Energia calculada por DFT para a dissociação da água em Pt (111), e clusters Pt<sub>79</sub> e Pt<sub>8</sub> e Pt<sub>8</sub> sobre a CeO<sub>2</sub>(111) ou sobre a Ce<sub>40</sub>O<sub>80</sub> [21].



Além disso, os autores observaram uma transferência de oxigênio da céria para a platina quando nanopartículas de Pt e CeO<sub>2</sub> são codepositadas em TiO<sub>2</sub> (111) facilitando a dissociação da água sobre na platina ( $O_{ads} + H_2O \rightarrow 2OH_{ads}$ ), para uma subsequente reação com o CO, na reação WGS [21]. Além de mudanças nas propriedades eletrônicas do metal, relata-se que a formação de novos sítios ativos na interface Pt-Ce pode contribuir para o aumento da atividade em reações redox, como foi observado na oxidação do CO [22]. Espécies Ce<sup>+3</sup> e átomos de oxigênios correspondentes à interface Pt-CeO<sub>2</sub> estão envolvidos na oxidação do CO a baixa temperatura, devido à maior probabilidade de reagir com o CO adsorvido na platina. Assim, a taxa de formação das espécies Ce<sup>+3</sup> determina a performance da oxidação do CO [98].

Trabalhos recentes apresentam novas abordagens da interação interfacial metal-suporte através de investigações da estrutura de coordenação local, com auxílio de técnicas espectroscópicas assistidas por simulações DFT [99]. Estes mostram que o aumento de sítios altamente dispersos proporciona uma maior ativação da rede interfacial de oxigênio, ou seja, um maior contato com a céria via interações Pt-O<sub>x</sub>-Ce, contudo, um aumento desse oxigênio devido a forte ligação com a céria pode estabilizar os sítios PtO<sub>x</sub> e assim, dificultar a sua redução, reduzindo a sua efetividade na oxidação do CO [99]. O papel de sítios interfaciais na reação de oxidação do CO é evidenciado pela forte dependência do tamanho com a atividade para catalisadores metálicos (Ni, Pd e Pt) depositados em céria, indicando a participação de átomos de Pt no perímetro e dos oxigênios superficiais da céria na atividade [27]. Kalamaras e colaboradores mostram uma pequena variação do TOF para a WGS com o aumento do tamanho da nanopartículas de Pt (1.3-8 nm), enquanto que a taxa de reação específica baseada no perímetro da interface Pt-CeO<sub>2</sub> aumenta com o aumento do tamanho de partícula. Tal fato evidencia a densidade de sítios ativos, Pt-O-Ce e Ce<sup>+3</sup>-Ov -Ce<sup>+3</sup>, a qual controla a transferência de carga entre os átomos de Pt e O em uma região estreita do perímetro da interface Pt-Ce podendo auxiliar a dissociação da água [24].

Valores de TOF para a reação WGS mostram que catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> (111) garantem maiores atividades WGS (2-3 vezes) em relação à superfícies Pt (111) e sítios de defeito (*step*), sugerindo a importância dos sítios da interface metal-óxido na reação [100]. O aumento da taxa da reação WGS, cerca de 7 vezes, com a adição da céria sob catalisadores de platina/alumina sintetizados pelo método coloidal, está correlacionado com a participação de sítios interfaciais Pt-O-Ce, onde sua formação é limitada ao contato das espécies CeO<sub>x</sub> altamente dispersas com a alumina, contudo como esses sítios operam no mecanismo, seja modificando a ativação da água ou alterando os intermediários ainda está sob discussão [18].

A variação da taxa da reação WGS sob catalisadores Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/TiO<sub>2</sub> inversamente com o tamanho de partícula de Au (1-7nm), mostram que os sítios ativos dominantes nos catalisadores são os de baixa coordenação do tipo *corner*, os quais são 3 e 7 vezes mais ativos que sítios do perímetro nos catalisadores Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/TiO<sub>2</sub>, e os sítios *corners* no catalisadores sob TiO<sub>2</sub> são 10 vezes mais ativos que os depositados sob Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que o aumento da atividade deve-se ao aumento da fração de sítios baixa coordenação. Para a mesma média de tamanho de partícula, os catalisadores Au/TiO<sub>2</sub> são 20 vezes mais ativos que os Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugerem uma participação direta do suporte na ativação da água, suportes que possuem uma forte ligação com a água/OH e com uma alta cobertura contribui para o aumento da atividade [23]. Indicando claramente neste trabalho o efeito do suporte na atividade WGS.

O papel da interface metal-suporte na WGS também foi demonstrado na alta atividade de catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub>, onde partículas de Cu dispersas sob a superfície e sob a borda do óxido indica uma forte interação Cu-TiO<sub>2</sub> que auxilia a dissociação da água e a decomposição de carbonatos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> [101]. A forte interação metal-suporte presente entre a Pt e a céria também pode levar a comportamentos mais complexos, como o crescimento de partículas de Pt suportadas em céria parcialmente reduzidas, quando submetidos à alta temperatura (500K), levando à formação “novas” nanopartículas, compostas por pequenos agregados. Isto indica um encapsulamento das partículas de platina pela céria, onde as propriedades eletrônicas das partículas de Pt e da céria são modificadas [102]. O encapsulamento neste sistema também foi sugerida por Hardacre e colaboradores [103], os quais relatam o aumento da taxa de oxidação do CO com a temperatura de aquecimento do catalisador Pt(111)/Ce. Os resultados de quimissorção mostram que não há sítios de Pt livres para o CO, assim, há uma cobertura da céria desordenada sobre a superfície, a qual torna os catalisadores mais ativos [103].

### **3.2.5. Espectroscopia de absorção de raios X aplicada a catalisadores metálicos suportados**

Desta forma, nota-se a importância da investigação da estrutura local a nível atômico e das propriedades eletrônicas em materiais nanométricos. A técnica de XAS (do inglês *X-ray absorption spectroscopy*) que engloba as técnicas de EXAFS (do inglês *extended X-ray absorption fine spectroscopy*) e XANES (do inglês *X-ray absorption near-edge spectroscopy*) são muito utilizadas, fornecendo informações sobre a coordenação da estrutura local; a simetria e o estado de oxidação do sistema, respectivamente. A técnica de EXAFS, a partir

dos parâmetros de coordenação é possível quantificar os espalhamentos e assim obter correlações com tamanho da partícula [28][104], obter o grau da interação metal - suporte [99] [41], e até mesmo observar a interação Pt-Ce [15]. Além do número de coordenação, a técnica fornece outros parâmetros estruturais como distâncias interatômicas com grande precisão (0.002 nm) [104][105][79], e grau de desordem do sistema [104][73]. A técnica de XANES pode determinar a fração de sítios metálicos e oxidados, bem como determinar a identidade dos reagentes e produtos adsorvidos sob a superfície pelas pequenas modificações na borda de absorção [106], que está relacionada à energia de ligação do átomo absorvedor. As medidas de XAS permitem obter essas informações estruturais sob diferentes temperaturas e atmosferas, e assim simulam condições próximas as reacionais, *in situ*, ou reproduzem as mesmas condições reacionais, *operando*, a fim de entender o comportamento estrutural dos catalisadores durante a reação.

Tang e colaboradores [107] através de cálculos de DFT, substituindo um átomo de cério na camada superficial da superfície CeO<sub>2</sub> (111) por um átomo de platina causam mudanças nas posições atômicas; um aumento da distância Ce-O (2,43Å) e Pt-O (2,12 Å) em relação à CeO<sub>2</sub> e PtO<sub>2</sub> bulk, 2,33 Å e 2,00 Å, respectivamente. O que evidencia o fato de dopantes reduzirem a força requerida para a formação de vacância, indicando uma maior capacidade de oxidação do material. Essa maior facilidade de remoção de oxigênio compartilhado pela céria e platina também foi observado por Gatla e colaboradores [108], através do alongamento na ligação Pt-O (2,1 Å) em relação ao óxido PtO<sub>2</sub> (2,0 Å) obtido por espectroscopia de absorção de raios x em catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>. Catalisadores de platina suportados em zeólitas obtiveram distâncias Pt-O longas e curtas distâncias quando foram reduzidos a baixa temperatura (573 K, 2.7 Å) e em alta temperatura (873K, 2.2 Å) [109]. O encurtamento combinado com o decréscimo do Debye Waller implica em uma forte interação metal suporte entre átomos de platina e o suporte óxido, enquanto que as longas distâncias são resultantes da presença do hidrogênio na camada interfacial [109]. O encurtamento da distância de ligação Pt-O devido ao envolvimento do hidrogênio na interface também foi observado para catalisadores de Pt suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 átomos de Pt) quando reduzidos em altas temperaturas (450°C) [110]. Porém este último observa mudanças de morfologias de tridimensionais para planares, e um aumento no percentual de espaços vazios no centro da banda d, quando se aumenta a temperatura de redução de 300°C para 450°C, indicando mudanças na estrutura da interface metal-suporte.

Contrações na distância de ligação Pt-Pt de clusters subnanométricos suportados em  $\gamma$ -alumina com o aumento da temperatura está consistente com a mediação da temperatura na

transferência de carga do suporte para clusters de Pt, devido à ligação da Pt a sítios de vacâncias específicos [111]. A transferência é mais alta a temperatura mais baixa devido ao efeito anarmônico do potencial de interação metal-suporte, criando uma repulsão coulombiana que parcialmente compensa a contração da ligação. Em alta temperatura esse potencial é mais significativo que resulta numa menor transferência de carga [111]. Estudos mostram as variações estruturais de nanopartículas suportadas em alumina (0,9 a 2,9 nm) em relação a materiais *bulk*, como contrações na distância de ligação metal-metal e o aumento no grau de desordem estrutural, devido a efeitos de tensão superficial e tensão induzida por adsorbatos e dinâmica não-vibracional (movimentos libracionais), sugerindo uma influência da interação com o suporte na estrutura deste tipo de sistema [112]. Contrações da rede de pequenas partículas de Pt, em relação ao bulk, são atribuídas às mudanças na hibridização de ligações metálicas na superfície, resultando em uma menor ocupação da banda de valência 5d, que minimiza a sub-coordenação de átomos superficiais [113]. Equações gerais baseadas na equação de Laplace-Young estabelecem a dependência do aumento da contração de rede e o aumento da tensão superficial de nanocristais de estrutura fcc (do inglês *face cubic centered*) com a redução do tamanho [114].

Mostra-se assim, o efeito relevante da interação de nanopartículas de platina com o suporte, nas distâncias de ligação e na composição do número de coordenação Pt-O, os quais estão relacionados ao tamanho das nanopartículas, morfologia e natureza do suporte envolvido. A relação direta entre a distância metal-O e atividade em WGS foi obtida para nanopartículas de Cu (~1nm) suportadas em alumina e estes promovidos com céria, onde este parâmetro serviria como sonda das propriedades eletrônicas do sítio de Cu [69].

Técnicas ainda mais avançadas são exploradas em trabalhos recentes, combinando dados de EXAFS, com energia fluorescente de alta resolução (HERFD) e espalhamento de raios X ressonante inelástico, junto a modelos teóricos, investigam a heterogeneidade das contribuições metal-metal, metal-suporte e metal-adsorbato nas ligações do catalisador de Pt suportado em SiO<sub>2</sub>. A ligação Pt-Pt expande em torno de 0,07Å quando o CO adsorve em sítios do tipo borda, enquanto que na adsorção em sítios de superfície (*terraces*) a expansão é de 0,23 Å para as ligações entre os átomos de superfície e internos. Isto se deve ao aumento da repulsão coulombiana entre os átomos induzidos positivamente pela adsorção de CO, revelando assim uma distribuição de carga heterogênea sob clusters, em torno de 37 átomos, com a variação da cobertura de adsorbatos [115]. Medidas *in situ* PDF (do inglês *pair distribution function*) mostram a influência dos adsorbatos na estrutura de nanopartículas de platina (1-3nm) suportada em alumina esférica, é mostrada pela contração de 1,4% da ligação

Pt-Pt em relação ao bulk (2,78Å) medidos a temperatura ambiente em He, e uma relaxação da distância de ligação para 2,77 Å e 2,78 Å quando foi adsorvido H<sub>2</sub> e CO, respectivamente; e quando foi reoxidada houve uma contração para 2,70 Å, indicando a sinterização de nanopartículas [116]. Sugerindo que a contração ou expansão da rede de pequenas partículas de platina deve-se à coordenação dos átomos superficiais de platina.

### 3.2.6. Mecanismo da reação deslocamento gás - água

Visto que o estado de superfície das nanopartículas metálicas é dependente do tipo e concentração dos reagentes adsorvidos, as rotas catalíticas irão depender das condições reacionais e dos catalisadores utilizados [16]. Logo, o mecanismo da reação deslocamento gás-água ainda é tema de discussão, uma vez que pode ser afetada pelo tamanho de partícula, natureza do suporte óxido, e pelas interações metal-suporte [117].

Os mecanismos relatados na Literatura são: mecanismo associativo, onde há a formação de intermediários como formiatos (HCOO\*\*), carboxil (COOH\*), carbonatos (CO<sub>3</sub>), ou formil (HCO<sub>3</sub>) [118],[119] através do CO adsorvido e espécies OH da dissociação da água; o mecanismo redox, onde o CO e a água adsorvem na superfície, a água é ativada e dissociada, oxidando a superfície ( $\text{H}_2\text{O} + * \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}^*$ /  $\text{H}_2\text{O}^* + * \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{H}^*$ ), seguido pela oxidação do CO/ redução da superfície ( $\text{CO}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_2^* + *$ ) ou ( $\text{CO}^* + \text{OH}^* \leftrightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}^*$ ), e assim, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são desorvidos da superfície [120]. Ovesen e colaboradores [121] consideram também a dismutação OH ( $\text{OH}^* + \text{OH}^* \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$ ). Os mecanismos usuais (redox e associativo) podem ser ilustrados pelas etapas a seguir [122],[6], vide Tabela 1.

Grabow e colaboradores [122], através de cálculos de DFT indicam que a decomposição do intermediário carboxil sob superfícies Pt(111) é a etapa de menor energia quando ocorre pela reação com OH ( $\text{COOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). A dissociação da água regenera as espécies OH, quando estas são limitadas a rota de decomposição via  $\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  predomina. Assim, o excesso de água favorece o recobrimento de OH sob a superfície e facilita a decomposição do carboxil cineticamente mais acessível, e assim favorece o aumento da taxa de reação.

A dissociação da água, geralmente, é considerada a etapa limitante da reação [123]. Estudos com superfícies livres de metais de transição mostram que quanto mais forte for a adsorção do oxigênio ao metal, maior é a barreira para quebrar as ligações O-H da água, e que superfícies pré-adsorvidas de oxigênio favorecem a quebra dessa ligação [124]. Relata-se que interação da água em suportes óxidos é mais forte em superfícies óxidas do que superfícies

metálicas [125],[126], podendo adsorver molecular ou dissociativamente de acordo com a estrutura e estequiometria do óxido [127].

**Tabela 1:** Mecanismos Redox e Associativo para a reação deslocamento gás água

<u>Redox</u>	<u>Associativo</u>	
$H_2O + * \leftrightarrow H_2O^*$	$H_2O + * \leftrightarrow H_2O^*$	
$CO + * \leftrightarrow CO^*$	$CO + * \leftrightarrow CO^*$	
$H_2O^* + * \leftrightarrow OH^* + H^*$	$H_2O^* + * \leftrightarrow OH^* + H^*$	
$OH^* + * \leftrightarrow O^* + H^*$	<u>Carboxil</u>	<u>Formiato</u>
$2OH^* \leftrightarrow H_2O^* + O^*$	$CO^* + OH^* \leftrightarrow COOH^* + *$	$HCOO^{**} \leftrightarrow CO_2^* + H^*$
$CO^* + O^* \leftrightarrow CO_2^* + *$	$CO^* + H_2O^* \leftrightarrow COOH^* + H^*$	$HCOO^{**} + O^* \leftrightarrow CO_2^* + OH^* + *$
$CO_2^* \leftrightarrow CO_2 + *$	$COOH^* + * \leftrightarrow CO_2^* + H^*$	$HCOO^* + OH^* \leftrightarrow CO_2^* + H_2O^* + *$
$2H^* \leftrightarrow H_2 + 2^*$	$COOH^* + O^* \leftrightarrow CO_2^* + OH^*$	
	$COOH^* + H_2O^* \leftrightarrow CO_2 + H_2 + OH^*$ [128]	
	$COOH^* + OH^* \leftrightarrow CO_2^* + H_2O^*$	
	$COOH^* + CO^* \leftrightarrow CO_2^* + HCO^*$	
	$HCO^* + * \leftrightarrow H^* + CO^*$	
	$CO_2^* \leftrightarrow CO_2 + *$	
	$2H^* \leftrightarrow H_2 + 2^*$	

O mecanismo redox propostos para catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostram a dependência da cinética com a força de ligação do CO. Em condições de saturação da superfície com CO, a barreira para dissociação da água sobre a platina é maior, resultando em menores coberturas de OH\* e O\*, dificultando a oxidação do CO em CO<sub>2</sub> [16]. Stamatakis e colaboradores investigaram superfícies de platina usando DFT e simulações de Monte Carlo, e demonstraram que todos os sítios *terraces* e *step* contribuem para o mecanismo quando sob condições próximas às industriais (alta razão H<sub>2</sub>O:CO) demonstrando uma insensibilidade da atividade à estrutura, enquanto que sob razões mais baixas (<10<sup>-3</sup>), os sítios *steps* são mais ativos que os *terraces*. Neste último caso, sugere-se o mecanismo redox, onde a água dissocia em oxigênio adsorvido e hidrogênio e oxida o CO que está ligado a sítios *step*, e sob as condições industriais, a reação procede via carboxil [129]. Assim, este trabalho mostra claramente que as contribuições dos sítios e o mecanismo vigente varia de acordo com as condições de operação.

O aumento de atividade WGS em sistemas com céria deve-se a mudanças na etapa lenta da reação e/ou mudanças no mecanismo reacional [16]. Muitos trabalhos propõem a criação de vacância na céria como papel essencial na dissociação da água, onde uma maior redutibilidade garante maiores atividades [130],[24]. As vacâncias da céria na interface metal-

ceria disponibilizaria grupos OH ou H para reagir com o CO, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. O mecanismo redox é geralmente aceito quando se trata de óxidos redutíveis [16], onde há a participação do oxigênio da rede do suporte para a oxidação do CO adsorvido sobre o metal, que pode levar à formação de vacâncias de oxigênio, reduzindo o suporte. Essa vacância é preenchida com a adsorção e dissociação da água, regenerando o suporte. Contudo, a interação da água com o sistema Pt-Ce é bastante complexa, não é claro na Literatura como a água modifica o estado de oxidação da céria. A dissociação da água em céria reduzida pode ser reversível ou irreversível, ou seja, a adsorção da água e dessorção de hidrogênio pode não modificar o estado de oxidação da céria [131], ou a adsorção da água pode causar uma distribuição de vacâncias do bulk para a superfície a alta temperatura, oxidando fracamente a céria [132], ou ainda, os sítios de Ce<sup>+3</sup> podem ser oxidados em superfície [133].

Um mecanismo mais recente, mecanismo associativo carboxil com regeneração redox, é sugerido para catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, este leva em consideração a transferência de hidrogênio em vacâncias do suporte (céria) para o metal adsorvido (Pt), afetando a formação e a estabilidade do intermediários [134] [135]. Aranifard e colaboradores [135] desenvolveram um modelo microcinético para catalisadores Pt<sub>10</sub>/CeO<sub>2</sub> (111), e afirmam que os sítios interfaciais de oxigênio (CO<sub>Pt</sub> - \*<sub>Pt</sub> - O<sub>int</sub> - \*<sub>Ce</sub>) e co-adsorção de CO estariam envolvidos na formação do intermediário 2CO<sub>Pt</sub> - H<sub>Pt</sub> - \*<sub>Ce</sub> - OH<sub>int</sub>, onde as vacâncias facilitam a dissociação da água e estabiliza intermediários como -COOH e -CO<sub>2</sub>. A forte adsorção do CO sobre a superfície metálica reduz a força de adsorção de CO em sítios vizinhos, auxiliando na reação, enquanto que a água se dissocia na vacância de oxigênio pela transferência de H para a superfície metálica [135]. As etapas do mecanismo associativo carboxil com regeneração redox e o catalisador modelo Pt<sub>10</sub>/CeO<sub>2</sub> (111) utilizados no estudo, com os sítios interfaciais em destaque, são mostradas na Figura 5.

Um mecanismo similar é proposto por Kalamaras e colaboradores para catalisadores de platina suportados em céria, mecanismo redox junto ao associativo formiato com regeneração do grupos OH [24], onde a dissociação da água nas vacâncias de oxigênio não muda o estado de oxidação da céria. Os autores sugerem a formação do formiato como intermediário pela participação do CO e o oxigênio do suporte na interface Pt-Ce, o qual reage com os H adsorvido sob a Pt e se decompõe em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> deixando as vacâncias. A água se dissocia sob estas vacâncias produzindo espécies OH sob a superfície. Logo, a presença de vacância é controlada pela taxa de reação do CO adsorvido sob a Pt com o oxigênio da interface e sua reconstituição pela dissociação da água.

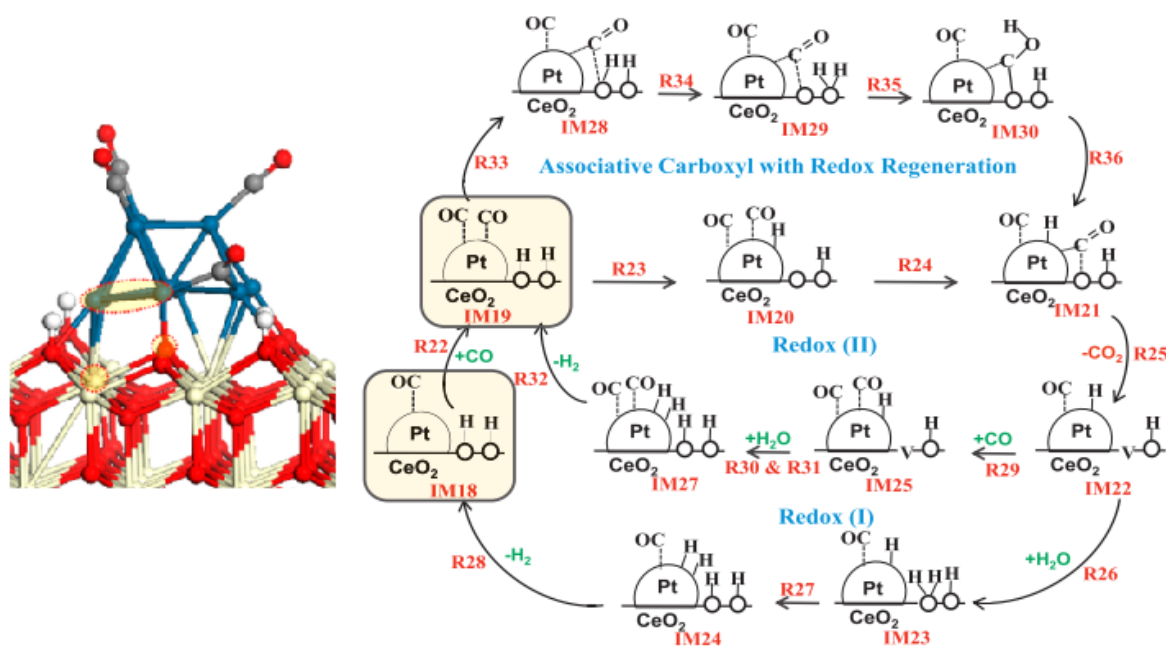


Figura 5: Catalisador modelo  $Pt/CeO_2(111)$  utilizado e as etapas da reação WGS com CO – assistido. As áreas indicadas correspondem aos sítios ativos ( $CO_{Pt} - *_{Pt} - O_{int} - *_{Ce}$ ) [135].

Vecchiotti e colaboradores [123] sugerem que a ativação da água não é a etapa limitante para sistemas Pt/Ce e Pt/GaCe, com a espectroscopia com concentração modulada em DRIFT sob condição reacional detectaram uma alta cobertura de formiatos monodentados (HCOO) e carboxilatos ( $CO_2^{\delta-}$ ), o que evidencia a participação destes como intermediários, sugerindo a atuação do mecanismo carboxil (COOH) na interface metal-óxido, onde haveria a reação do CO adsorvido com o grupo OH na interface. O mecanismo redox sobre sítios metálicos de platina é proposto para catalisadores Pt/SiO<sub>2</sub>, já para os catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, propõe-se que a reação seja catalisada por mecanismos bifuncionais, onde a ativação do CO e da água ocorre sob o metal e o suporte, respectivamente [136]. A redução da céria fornece grupos OH que reagem com o CO formando intermediários como os formiatos [136]. Com auxílio de cálculos de DFT, os mecanismo associativo carboxilato-formiato foi proposto para clusters Pt<sub>3</sub> M (M=Pt, Cu, Mo, Ni, Rh), onde envolvem as etapas de quebra da ligação O-H da água, formação do formiato OCOH, a sua dissociação e a dessorção de CO<sub>2</sub>. Os resultados indicam que a WGS ocorre preferencialmente em um único átomo de Pt, onde há a adsorção simultânea da H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> [137].

Desta forma, pode-se afirmar que vários tipos de mecanismo podem ocorrer sobre um tipo de catalisador e a extensão da participação de cada mecanismo é o objetivo de muitos trabalhos na Literatura, investigando as propriedades dos sítios catalíticos. Trabalhos iniciais com nanopartículas de platina impregnadas sob alumina [138] e estas impregnadas com céria,



sugerem que a presença de interações Pt-O-Ce e a presença de partículas altamente dispersas promovem a reação. Cabe a este trabalho dar continuidade no estudo, a fim de identificar as mudanças nas cargas eletrônicas e na estruturas das nanopartículas de Pt em diferentes naturezas de suporte, e relacioná-las com medidas de atividade catalítica.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

A lista de reagentes utilizados para a preparação é apresentada na Tabela 2 e os gases utilizados na caracterização e na reação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2: Lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Marca
Ácido hexacloroplatínico(IV)	$H_2PtCl_6$ (99%)	Sigma Aldrich
Nitrato tetraaminplatina(II)	$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$	Sigma Aldrich
Ácido nítrico	$HNO_3$ (99%)	Merck
Tri-sec butóxido de Alumínio	$Al(OC_4H_9)_3$	Merck
Álcool etílico Absoluto	$C_2H_6O$ (99%)	J.T. Backer
Nitrato de cério(III)	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich

Tabela 3: Lista de gases utilizados nas caracterizações e testes catalíticos

Gás	Fórmula Química	Marca
Ar sintético (medicinal)	20% $O_2/N_2$	White Martins
Hélio	He (99,99%)	White Martins
Mistura Nitrogênio/Hélio	10% $N_2/He$ (99%)	White Martins
Hidrogênio	$H_2$ (99,99%)	White Martins
Mistura Hidrogênio/Nitrogênio	5% $H_2/N_2$	White Martins
Monóxido de Carbono	10% $CO/He$	White Martins

### 4.2. Síntese de catalisadores

O método utilizado na síntese foi impregnação a úmido. A alumina ( $\gamma-Al_2O_3$ ) utilizada como suporte foi preparada como reportado por Vazquez e colaboradores [139], pelo método sol-gel. Este consiste na mistura de 103.5 mmol de tri-sec butóxido de alumínio, 3.25 mol de etanol e 1.47 mol de água em um balão de fundo redondo, colocada sob agitação e refluxo durante 1h a 90°C. Em seguida, adicionou-se 25 mL de uma solução de ácido nítrico (0.109 mol  $L^{-1}$ ) e a mistura continuou sob agitação e refluxo por mais 14h a 90°C. Terminado a etapa de formação do gel, este foi colocado em refratários sob a temperatura ambiente para evaporação do solvente durante 48h. Finalmente o material foi seguido de moagem e peneiramento (< 100 mesh). Foi realizado um tratamento térmico com 150  $ml \cdot min^{-1}$  ar

medicinal com taxa de aquecimento de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $500^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 4 h. Para a impregnação utilizou-se uma solução alcoólica (etanol absoluto) ou aquosa com os sais  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (ou  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , respectivamente. A solução precursora foi homogeneizada com 2g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (calcinação) sob agitação por 4 h. Posteriormente, secou-se a mistura com rotaevaporador a  $70^{\circ}\text{C}$ . O catalisador foi seco em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 12 h e em seguida foi feito o tratamento térmico sob as mesmas condições do suporte. O teor mássico ( $x$ ) de platina nominal impregnado foi de 0,3, 0,5, 1,0 e 2,0%, nomeados como  $x\text{PtAl\_Cl}$  ou  $x\text{PtAl}$ , quando o sal de platina utilizado foi clorado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) ou não clorado ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ), respectivamente.

Parte de cada amostra  $x\text{PtAl\_Cl}$  e  $x\text{PtAl}$  foi impregnada com uma solução de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em etanol absoluto também pelo método de impregnação via úmida, seguidos de secagem e tratamento térmico conforme as condições descritas acima. Os teores mássicos de céria foram variados entre 6, 12 e 20%Ce e calcinados novamente sob  $500^{\circ}\text{C}$  ( $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 4h). Os catalisadores serão referenciados como  $y\text{CexPtAl\_Cl}$  ou  $y\text{CexPtAl}$ , onde  $y$  indica o teor de céria e  $x$  o teor de platina, em massa, quando o sal de platina utilizado foi clorado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) ou não clorado ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ), respectivamente.

### 4.3. Caracterização dos Catalisadores

#### 4.3.1. Análise Química

A análise química dos componentes foi feita no Instituto de Química/UNICAMP-Campinas, SP, em um espectrômetro de energia dispersiva fluorescência de raios, modelo Shimadzu, model EDX700. Pastilharam-se as amostras (puras) calcinadas e após tratamento térmico/redução (fluxo de  $35\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  a  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , durante 1 h). A quantificação em percentual mássico foi feito por meio de uma calibração interna do equipamento.

#### 4.3.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi realizada no difratômetro Rigaku Multiflex DMAX 2500 PC (30 kV-10 mA), com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$ ), com um ângulo de varredura ( $2\theta$ ) de  $10$  a  $90^{\circ}$ , a uma velocidade do goniômetro de  $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$  e um tempo de integração de 2s por passo.

O tamanho do cristalito da céria ( $\text{D}_{\text{CeO}_2}$ ) foi calculado pela equação de Scherrer, Equação 21, utilizando o pico da fase fluorita  $\text{CeO}_2(111)$ ,  $2\theta=28,8^{\circ}$ .

$$D_{\text{CeO}_2} = \frac{K \lambda}{\sqrt{\beta_A^2 - \beta_S^2 \cdot \cos \theta}}$$

Equação 21

Onde:

$D_{\text{CeO}_2}$  = tamanho médio dos cristalitos (nm);

$K = 0,9$ . Fator da forma do cristal (assumiu-se que a partícula é esférica);

$\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$ . Comprimento de onda da radiação utilizada;

$2\theta$  = ângulo de Bragg, posição do pico da difração;

$\beta_A$  e  $\beta_S$  = largura da meia altura em radianos do pico de difração da amostra e do padrão de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), respectivamente.

#### 4.3.3. Redução à temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ )

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem 2920. Foram utilizados cerca de 50mg das amostras calcinadas (tratadas termicamente com ar medicinal); estas foram primeiramente tratadas com  $\text{N}_2$  por 30 min a  $200^\circ\text{C}$  para secagem e remoção de contaminantes. Posteriormente, o forno foi resfriado e as amostras foram reduzidas a uma vazão de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ , rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.4. Área superficial específica (BET)

A área específica BET dos catalisadores foi determinada através do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poro segundo o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), a partir de dados da isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$ . Utilizou-se o aparelho QuantaChrome Nova 1200. As amostras foram pré-tratadas a  $200^\circ\text{C}$ , sob vácuo por 2h e depois foram resfriadas em  $\text{N}_2$  (10% de  $\text{N}_2/\text{He}$ ) a temperatura de  $-196^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.5. Espectroscopia de transmissão na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Adsorção de CO (FTIR-CO)

Os espectros foram obtidos utilizando uma célula de transmissão (Marca:Spectra Tech) e janelas de  $\text{CaF}_2$  acoplada ao espectrofotômetro (Marca:Thermo Nicolet IS50 4700 Nexus) e detector do tipo Telureto de Mercúrio e Cádmiio (MCT). Foram feitas pastilhas das

amostras com uma pressão de 2 Torr. As amostras suportadas foram reduzidas *in situ* utilizando 25% H<sub>2</sub>/He a 500 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Após a redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente, temperatura a qual foram coletados espectros de referência (*background*) e procedeu-se a adsorção de CO sobre os catalisadores sob o fluxo de 2ml.min<sup>-1</sup> de CO com 20ml.min<sup>-1</sup> de He como arraste. Os espectros foram adquiridos a cada 1 min durante 10min de fluxo de CO/He (64 scans e 4 cm<sup>-1</sup> de resolução), o suficiente para atingir a saturação completa da superfície do catalisador. A dessorção foi feita com purga de He (20ml.min<sup>-1</sup>), até a que todo CO gasoso fosse dessorvido (60 minutos).

A área total das banda entre a frequência ( $\nu_{CO}$ ) 2100 a 1900 cm<sup>-1</sup> foram integradas e a quantidade de Pt<sup>0</sup> acessível ao CO foi determinada. Considerou-se a estequiometria Pt/CO igual a 1, e que a percentagem do CO ligado em ponte é baixa, assim, a quantidade de platina na superfície equivale ao número de CO adsorvido na saturação [140]. Uma amostra comercial padrão (0.5% Pt (w.t.) suportada em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com dispersão conhecida (30%) foi utilizada como referência para obter a relação de número de mol de Pt na superfície e área integrada de adsorção de CO, e a partir disso obteve-se a quantidade de Pt na superfície para cada amostra. A quantidade de sítios por grama de catalisador será representado por  $\Theta_{Pt}^0$  (Pt<sup>0</sup><sub>sup</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>).

#### **4.3.6. Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)**

##### **4.3.6.1. Teoria**

A espectroscopia de absorção de raios X aborda duas técnicas XANES e EXAFS, que determinam a geometria local e/ou estrutura eletrônica da matéria. A incidência de um fóton de raios X sobre um material pode provocar a excitação de um elétron de um nível interno para um nível desocupado, quando a energia do fóton é maior que sua energia de ligação resulta na descontinuidade no coeficiente da borda de absorção, conhecido como borda de absorção. A energia ejetada/liberada levará a diferentes regimes de interação com a vizinhança, o que torna possível a divisão do espectro de absorção em duas regiões: (I) XANES, próximo à borda (0-40 eV acima da E<sub>0</sub>), apresenta variações estreitas e intensas da absorção, fornece informação sobre densidade de estados desocupados, simetria e estado oxidação; (II) EXAFS, acima da borda (40-1000 eV), onde se a matéria for condensada, o fotoelétron excitado pode interagir com a vizinhança atômica e modular o coeficiente de absorção, ocasionando as chamadas oscilações de EXAFS [141]. Estas podem fornecer o

número de vizinhos ao redor do átomo central (número de coordenação), distância interatômicas (que estão relacionados ao tamanho de partícula) e distorções na rede em relação ao átomo absorvedor.

Para ocorrer o efeito fotoelétrico, ejeção de elétron interno pela absorção de fóton, são necessárias energias maiores que 1000eV [141]. Assim, até meados do anos 80 a técnica de XAS era limitada pela baixa energia das fontes de radiação contínua. Com o surgimento de laboratório de Luz Síncroton, onde um feixe de elétrons percorre trajetórias lineares e são acelerados a quase uma velocidade da luz em trajetórias circulares, e forças magnéticas forçam os elétrons a mudarem de direção, tem-se a geração da Luz Síncroton. Esses fótons gerados são intensos (por exemplo: 1.37GeV para o Laboratório Nacional de Luz Síncroton, (LNLS)-Campinas, SP) e brilhosos (maior número de fótons emitidos por segundo; menor colimação do feixe, divergem menos ao se propagar; menor área da fonte, melhor foco do feixe). Estes podem apresentar 10 vezes mais brilho em relação aos raios X gerados por fontes padrões, o que permite um sinal de maior qualidade (menor razão sinal/ruído), o que é pré-requisito para a caracterização de nanopartículas. Essa fonte energia combinada com uma óptica eficiente e flexível (espelhos, monocromadores e fendas) oferece um feixe monocromático de raios X, que pode ser variado de forma contínua.

Uma breve descrição matemática do processo de EXAFS será feita devido à importância da técnica para o desenvolvimento deste trabalho.

A técnica de XAS explora as variações do coeficiente de absorção da matéria com energia do fóton. A energia da borda de absorção é característica de cada elemento, sendo uma função da densidade ( $\rho$ ), número atômico ( $Z$ ) e massa atômica ( $A$ ), representado conforme a Equação 22:

$$\frac{\mu(E)}{\rho} = \frac{Z^4}{A}$$

Equação 22

Com o aumento da energia do fóton, o coeficiente de absorção decresce gradualmente até uma energia crítica, quando a energia corresponde à energia de excitação do elétron interno ( $E_0$ ), muda abruptamente causando descontinuidades, esta é chamada borda de absorção [141]. A dependência desse coeficiente com a intensidade do fóton é dada pela Lei de Lambert-Beer, Equação 23:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

Equação 23

onde  $I$  é a intensidade transmitida,  $t$  é a espessura do material e  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente.

Logo, o coeficiente de absorção  $\mu$  depende das propriedades do material e da energia do fóton ( $h\nu$ ). Quando o elétron é ejetado e vai para o contínuo, o átomo fica excitado e em seguida há uma relaxação, onde os elétrons de orbitais de maior energia (camadas mais externas) decaem para o orbital vazio de menor energia (camada mais interna). Essa transição provoca a radiação fluorescente. As medidas de XAS podem ser feitas no modo transmissão ou no modo fluorescência. Neste primeiro modo, o coeficiente de absorção é medido através da intensidade do feixe transmitido e incidente por meio de câmaras de ionização. Quando se tem baixas cargas metálicas,  $\leq 1\%$  m/m, a diferença da intensidade entre o feixe transmitido e incidente é baixo, sendo aconselhável operar no modo fluorescência. Então, o coeficiente de absorção é obtido conforme a Equação 24:

$$\mu(E) = \frac{F(E)}{I_0}$$

Equação 24

Onde  $F(E)$  é a intensidade de energia fluorescente emitido pela amostra.

A energia cinética do fotoelétron também pode ser dada pela Equação 25:

$$E = h\nu - E_0$$

Equação 25

Onde  $h\nu$  é a energia incidente do feixe e  $E_0$  a energia de ligação do elétron ejetado no átomo.

A probabilidade de o elétron interno absorver o fóton de raios X depende do estado inicial e final. Após a absorção, o estado final pode ser descrito pela saída das ondas esféricas que podem levar a padrões de interferência. Logo, o estado final depende das fases de onda de saída e das espalhadas, que irá depender do vetor de onda ( $k$ ) ou da energia ejetada ( $E$ ). Assim, as posições atômicas dos átomos vizinhos afetarão a probabilidade do elétron interno ser excitado e causar oscilações no coeficiente de absorção em função da energia do fotoelétron [141].

A interferência dada pelo átomo espalhamento de um único átomo vizinho pode ser expresso como  $A(k) \cdot [\sin(2kr) + \phi(k)]$  [141], onde  $k$  é o módulo do vetor de onda;  $r$  é a distância entre átomos absorvedores e vizinho; e  $\phi$  o deslocamento de fase do fotoelétron,

depende dos átomos absorvedores e de espalhamento;  $A(k)$  a amplitude do retroespalhamento, que será característico do átomo de espalhamento.

O sinal de EXAFS é o resultado da superposição das contribuições individual dos pares de átomos vizinhos, que podem ser agrupados em esferas de coordenação compostas por átomos com a mesma distância do átomo absorvedor. Logo, as oscilações de EXAFS são dadas pela Equação 26 [141]:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2\frac{r_j}{\lambda_j(k)}} A_j(k) \text{sen}[2kr_j + \phi_j(k)]$$

Equação 26

Onde:

$$k = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0) \right]^{1/2}$$

$k$  = módulo do vetor de onda

$j$  = esfera de coordenação

$r$  = distância entre o átomo absorvedor e o átomo vizinho

$N$  = número de átomos idêntico na mesma esfera de coordenação

$A(k)$  = amplitude do retroespalhamento

$\sigma$  = fatos Debye Waller (inclui contribuições estáticas e dinâmicas)

$\phi$  = deslocamento total de fase, causado pela interação do fotoelétron com o átomo absorvedor e com os demais átomos da esfera de coordenação

$\lambda(k)$  = livre caminho médio do fotoelétron

$S_0^2(k)$  = fator de redução de amplitude devido ao efeito de múltiplos corpos. Aborda a relaxação dos elétrons remanescentes na presença do ‘buraco’ deixado pelo fotoelétron.

$E$  = energia do fotoelétron ( $\hbar\nu$ )

$M$  = massa do elétron

$E_0$  = energia de ligação do átomo absorvedor

Os parâmetros estruturais envolvidos na equação de EXAFS são número de coordenação ( $N$ ), distância interatômica ( $r$ ) e fator Debye Waller ( $\sigma$ ), os quais são obtidos pela extração e análise do sinal. Este último inclui contribuições dinâmicas, devido à vibração molecular e estática devido à desordem estrutural na esfera de coordenação. Os parâmetros relacionado ao átomo ( $\lambda(k)$ ,  $A(k)$ ,  $\phi(k)$ ,  $S_0^2(k)$ ) podem ser calculados teoricamente ou determinados experimentalmente a partir de referências dos compostos. A equação supõe uma



aproximação harmônica aplicada às vibrações atômicas e distribuições de função par para as distâncias interatômicas, que é assumida como uma gaussiana ( $P(r)$ ). O termo  $\exp(-2r_j/\lambda_j(k))$  considera o tempo de vida do fotoelétron, representando a probabilidade do fotoelétron penetrar e voltar pelo retroespalhamento antes que a vacância interna seja preenchida [141]. As distâncias interatômicas são obtidas com alta precisão (0.002nm) [141], e indiretamente, a partir da diferença do número de coordenação obtido em relação a um padrão bulk, pode-se estimar o diâmetro médio da partícula.

Assim, a função  $\chi(k)$  representa uma combinação linear de ondas seno para cada esfera de coordenação, onde a separação de cada contribuição pode ser feita com a transformada de Fourier do sinal  $\chi(k)$  para o espaço R. Onde as oscilações correspondem a uma função pseudo-radial, onde a posição ( $r$ ) está relacionada à distância interatômica, incluindo descolamento e a área pode ser associada ao tipo e número de retroespalhamentos [141]. O espectro de absorção é composto pela sobreposição das oscilações de EXAFS sobre um *background* (sinal de um átomo isolado), que podem vir de outras bordas de absorção de outros elementos presentes na amostra.

As oscilações de EXAFS podem ser determinadas pela variação do coeficiente de absorção, conforme a Equação 27:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu(E)}$$

Equação 27

Onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção associado a uma borda particular e  $\mu_0(E)$  o coeficiente de absorção de um átomo isolado,  $\Delta\mu(E)$  é a mudança de absorção atômica através da borda, fornecida pela normalização.

O espectro de XANES fornece uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência. Através da técnica LCA (do inglês *linear combination analysis*) é feito o ajuste do espectro experimental a partir da combinação linear dos espectros dos padrões com estruturas conhecidas, fornecendo as composições de espécies que são candidatas a estarem presentes na amostra.

#### 4.3.6.2. *Experimental*

##### 4.3.6.2.1. *Borda LIII da Pt*

Espectros de XAS foram medidos na borda  $L_3$  Pt (11564eV), que corresponde a transição  $2p \rightarrow 5d$ . Estes foram realizados na linha de luz XAFS-2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP (Brasil), no modo fluorescência. Utilizou-se uma cela Harrick semelhante à usada nos experimentos de DRIFT que foi projetada pelo grupo de pesquisa em colaboração com técnicos da linha XAFS-2. A cela é constituída por um cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  microporosa acoplado a uma matriz de aço inoxidável onde foi colocada a amostra. Esta célula possui um domo de aço inoxidável com janelas de Kapton, ao redor do domo há uma serpentina para a circulação de água e refrigeração da cela. O feixe passa pela amostra, localizada a  $41^\circ$  do feixe, e parte dos fótons é emitidos por fluorescência e coletada pelo detector de Germânio com 15 elementos, neste caso não é possível medir os padrões simultaneamente. A energia de fluorescência foi otimizada para a platina, buscando um máximo de contagens dentro de uma percentagem de tempo morto menor que 20%.

Espectros de XANES na borda  $L_3$  da Pt, na faixa de 11400 a 11800 eV, foram coletados das amostras durante a rampa de aquecimento ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de redução (fluxo de  $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $5\%\text{H}_2/\text{He}$ ) e sob o patamar a  $500^\circ\text{C}$  durante 1 h. Em seguida resfriou-se as amostras sob fluxo de  $\text{H}_2$  até temperatura ambiente e coletou-se espectros de EXAFS (ainda sob  $\text{H}_2$ ), na faixa de energia de 11400 a 12400 eV ( $K_{\text{máx}} = 14 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Foram realizadas experimentos *in situ* para algumas amostras (xPtAl\_Cl), as quais após a redução, conforme descrito acima, foram aquecidas a uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , até  $300^\circ\text{C}$  sob  $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  He e neste momento introduziu-se a mistura reacional no reator à razão  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$  igual a 3:1 ( $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de He no saturador a  $25^\circ\text{C}$ ), e espectros de EXAFS foram coletados, permanecendo nesta temperatura em torno de 2h. Coletou-se também espectros dos padrões  $\text{Pt}^0$  e  $\text{PtO}_2$  à temperatura ambiente.

##### 4.3.6.2.2. *Borda LIII da Ce*

Espectros de XANES na borda  $L_3$  da Ce (5723 eV) também foram medidos na linha XAFS2 (LNLS). As amostras foram conformadas em pastilhas com a composição de 75 mg da amostra diluídas em 55 mg de nitreto de boro. As medidas foram realizadas no modo transmissão, após a redução *in situ* a  $500^\circ\text{C}$  durante 1h (5 vol.%  $\text{H}_2$ , balance He) os espectros foram coletados no intervalo de 5550 a 6100 eV. O cromo metálico foi utilizado como referência para a calibração da energia.

### 4.3.6.3. Tratamento de Dados

#### 4.3.6.3.1. Borda LIII da Pt

Utilizou-se o pacote Iffefit versão 0.9.26 para tratamento de dados de XAS [142]. Os espectros foram previamente tratados no software Athena, fez-se subtração do background da pré-borda e do coeficiente de absorção atômico (pós-borda), estimou-se o valor da energia da borda ( $E_0$ ) como sendo o primeiro ponto de inflexão; e assim realizou-se a normalização. A normalização trata-se de uma extrapolação da linha de pré e pós-borda, onde se subtrai o cruzamento do  $E_0$  da linha da pré-borda com o cruzamento do  $E_0$  da linha da pós-borda, que irá resultar no degrau da borda.

A análise combinatória linear (LCA) dos espectros de XANES foi feita no software Athena a fim de estimar a porcentagem de espécies de platina ( $Pt^0$ ,  $Pt^{+2}$ ) presentes nas amostras após a redução. A análise foi feita no intervalo de -20 a 30 eV em relação à borda de absorção. Os espectros de Pt metálica e  $PtO_2$  foram utilizados como padrões. O ajuste fornece os valores de cada espécie presente no catalisador, porém estes não devem ser tomados com absolutos uma vez que se trata de grandezas diferentes entre as nanopartículas e os padrões *bulk* (tamanho de partícula e morfologias), contudo serão utilizados para comparação entre as amostras.

Para o tratamento dos dados de EXAFS, é feito o ajuste entre o experimental e a simulação feita no software Artemis. Os espectros dos padrões ( $Pt^0$  e  $PtO_2$ ) foram ajustados utilizando o Software Atoms. Os espalhamentos considerados na contribuição dos espectros e a relação das variáveis do ajuste são apresentados nas tabelas no Apêndice (Tabela 1A e Tabela 2A, respectivamente). O ajuste do espectro da amostra foi realizada apenas na primeira esfera de coordenação, considerando os espalhamentos Pt-Pt e Pt-O referentes aos padrões  $Pt^0$  e  $PtO_2$ , respectivamente. Os parâmetros fator de redução de amplitude ( $S_0^2$ ) e o fator de correção do deslocamento da borda ( $\Delta E_0$ ) obtidos pelo ajuste dos padrões foram fixados no ajuste das amostras, para cada espalhamento, e os parâmetros estruturais ( $N_i$ ,  $R_i$  e  $\sigma_i$ ) foram ajustados, conforme indicado pelos parâmetros e variáveis na Tabela 3A. A transformada de Fourier das oscilações foi feita dentro do limite  $\Delta K=3-12\text{\AA}^{-1}$ , e ponderadas com o peso K igual a 3.

A partir do número de coordenação N é possível estimar o diâmetro médio da partícula. Considerando uma nanopartícula como uma esfera de raio R, com uma distância entre o interatômica r que equivale ao diâmetro do átomo d [143]. O número de coordenação pode ser baseado na fração de área superficial de uma esfera que espalha que está contida em

um cristalito de raio R. Integrando a esfera e dividindo pelo volume, tem-se uma relação entre o número de coordenação médio e o bulk, conforme a Equação 28:

$$N \approx \left(1 - \frac{3d}{4R} + \frac{d^3}{16R}\right) N_{Bulk}$$

Equação 28

Contudo, para uma aproximação mais precisa para pequenas partículas (<2nm) considera-se um modelo de correção de volume esférico para a cubo-octaédrica (CH), a qual tem mostrado representar nanopartículas dos grupos da platina com estrutura fcc [144]. O número de coordenação dos clusters é formado por camadas concêntricas compostas por número de átomos  $m$ , conforme a Equação 29:

$$N_{CH} = \frac{12(m-1)(10m^2 - 14m + 6)}{(2m-1)(5m^2 - 5m + 3)}$$

Equação 29

Fazendo a correção das dimensões da nanopartícula, como uma esfera que passa pelo vértice da estrutura cubo-octaédrica, o diâmetro da nanopartícula é dado pela Equação 30:

$$D = 2 \sqrt[3]{\frac{5\sqrt{2}}{4\pi} m d}$$

Equação 30

Onde o lado da geometria é dado por  $a = m d$ , onde  $m$  é o número de átomos, e  $d$  a distância interatômica obtida experimentalmente. Logo, o diâmetro da nanopartícula (D) calculado com base nos parâmetros de EXAFS é uma função do número de coordenação (N) e da distância entre os átomos (d).

#### 4.3.6.3.2. *Borda LIII da Ce*

Para o tratamento dos dados de XANES na borda LIII da Ce utilizou-se o software WINXAS 3.1. Utilizou-se o método de ajuste de picos, onde se aplica a teoria de múltiplos corpos para transições de estados internos para estados eletrônicos localizados, a qual melhor representa melhor as transições em orbitais como do CeO<sub>2</sub>. Enquanto que para a platina utilizou-se uma estrutura de banda de um elétron do cristal, onde há transições de estados internos para estados delocalizados [145].

A transição eletrônica na borda LIII do cério ( $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ ) pode ser representada por funções gaussianas e arco tangente [146],[147]. As gaussianas utilizadas são apresentadas na Figura, onde a Gaussiana A corresponde ao caráter delocalizado na parte inferior da banda de condução ( $2p \rightarrow 5d$ ); a Gaussiana B refere-se à quantidade de  $Ce^{3+}$  que corresponde à a transição  $2p \rightarrow 4f^1 5d_{eg}L$ ; a Gaussiana C associa-se às transições  $2p \rightarrow 4f^1 5d$ ; e a Gaussiana D é referente à transições  $2p \rightarrow 4f^1 5d_{t2g}L$ , onde, "L" denota o buraco nos orbitais 2p; e  $5d_{eg}$  e  $5d_{t2g}$  refere-se ao elétron excitado previamente desocupado no estado 5d [145]; e a Gaussiana D e E relaciona-se ao espalhamento do campo de cristalino dos estados  $Ce^{4+}$  ( $2p \rightarrow 4f^0 5d$ ). A função arco tangente é utilizada para subtrair o salto da borda [146][147].

A porcentagem de  $Ce^{+3}$  foi calculada com base nas intensidade de cada gaussiana,  $I_x$  (onde  $x=A,B,C,D$  e  $E$ ), de acordo com a Equação 31:

$$\% Ce^{3+} = \frac{I_B}{(I_B + I_C + I_D + I_E)}$$

Equação 31

#### 4.3.7. Microscopia Eletrônica de varredura por transmissão (STEM)

A microscopia eletrônica de varredura por transmissão foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural - Departamento de Materiais (UFSCar, São Carlos –BR), utilizando o equipamento TECNAI G2F20. As amostras foram reduzidas em linha reacional ( $500^\circ C$  sob fluxo de 35 ml/min de  $H_2$ ), solubilizadas em isopropanol, e gotejadas sob grades de Cu (400 mesh, marca: Ted Pella). Com a visualização direta da projeção das partículas, determinou-se o histograma de distribuição de tamanho, bem como o diâmetro médio a partir da equação  $D = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$ , onde  $n_i$  é o número de partículas e  $d_i$  o diâmetro correspondente. A contagem do diâmetro foi feita com o mínimo de 300 partículas por amostra.

#### 4.3.8. Cálculos teóricos (teoria de densidade funcional - DFT)

Estudos teóricos foram realizados com a colaboração do Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo do Departamento de Química da UFSCar. A fim de simular clusters similares aos experimentais, otimizou-se a geometria de clusters com 10, 13 e 19 átomos de platina, adicionando até 4 átomos de oxigênio sob a superfície, a partir de estruturas estáveis descritas na Literatura [148][149], mantendo os oxigênios distantes uns aos outros, conforme procedimentos já reportados [69]. Utilizou-se a teoria de densidade funcional (DFT) [150], empregando a base funcional B3LYP híbrida (correlação de troca corrigido com gradiente

Becke em conjunto com a correlação funcional de Lee-Yang-Parr com três parâmetros) [151] dentro da base TZVPP[152], implementado no software TURBOMOLE [153].

#### **4.3.9. Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Temperatura de dessorção de CO (TPD-CO)**

O experimento de temperatura de dessorção de CO foi realizado pela espectroscopia de reflectância difusa no mesmo espectrofotômetro utilizado para as análises de transmissão, mas com célula de DRIFTS (Harrick) com janelas de  $\text{CaF}_2$ . As amostras foram reduzidas sob o fluxo de  $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de 30%  $\text{H}_2$  /He durante 60 min, seguido de resfriamento sob He até a temperatura ambiente. As amostras foram expostas ao CO (3 pulsos de 1 segundo com pressão de 20 Torr) diluído em uma corrente de He ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e depois purgadas com He durante 5 min. Uma vez adsorvido o CO, iniciou-se a dessorção (TPD-CO), elevando a temperatura a  $50^\circ\text{C}$ , sob fluxo de He, e permanecendo no patamar durante 5 min, e depois resfriada até a temperatura ambiente, onde coletou-se os espectros das amostras com CO dessorvido (resolução de 64 scans a  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Este aquecimento e resfriamento foram repetidos em intervalos de  $50^\circ\text{C}$  até que todo CO fosse dessorvido.

#### **4.3.10. Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Reação deslocamento gás-água (DRIFTS *in situ*)**

Experimentos de espectroscopia de reflectância difusa na região IV durante a reação WGS (DRIFTS *in situ*) foram realizados para algumas amostras sintetizadas com precursor clorado. Os catalisadores foram reduzidos a  $500^\circ\text{C}$  conforme descrito acima, e depois resfriados sob He a  $200^\circ\text{C}$ , quando se abriu a alimentação de CO e He no saturador ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) correspondendo a uma razão molar de  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1:3$ . Depois a temperatura foi aumentada de 50 em  $50^\circ\text{C}$  até  $350^\circ\text{C}$ . A cada temperatura, sob condições WGS, os espectros foram coletados a cada 5 min durante 30 min.

#### **4.4. Testes Catalíticos**

A reação deslocamento gás-água foi aplicada aos catalisadores reduzidos a  $500^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sob fluxo de  $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ , em reator de leito fixo na faixa de temperatura de 200 a  $400^\circ\text{C}$  em intervalos de  $50^\circ\text{C}$ , permanecendo em cada patamar por 1h. A composição de reagentes utilizada foi de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de 10% vol CO/He e  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de He no saturador ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $64^\circ\text{C}$ , razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}=3:1$ . Utilizou-se 60mg de massa de catalisador e 140 mg

de diluente, a uma velocidade espacial de  $0,036 \text{ g.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . Os gases efluentes da reação foram analisados por um cromatográfico Bruker 450, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com uma coluna Porapak Q e duas peneiras moleculares 13X.

Os cálculos da conversão de CO foram realizados de acordo com a Equação 32:

$$X_{CO} = \frac{CO^0 - CO^S}{CO^0} \times 100\% \quad \text{Equação 32}$$

Onde:

$X_{CO}$  = Conversão de CO;

$CO^0$  = Vazão molar de CO inicial ( $\text{mol.s}^{-1}$ );

$CO^S$  = Vazão molar de CO final ( $\text{mol.s}^{-1}$ ).

A frequência de reação (TOF, do inglês *turn over frequency*), foi calculada com base nos sítios de platina na superfície obtido na análise FTIR, conforme a Equação 33:

$$TOF (\text{s}^{-1}) = \frac{\text{Fluxo CO} \left( \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \cdot \frac{X_{CO}}{100}}{\text{mol Pt}_{sup}} \quad \text{Equação 33}$$

O número de mols da superfície foi obtido pela Equação 34:

$$\text{mol Pt}_{sup} = \text{massa Pt}_{reação} \cdot \frac{\text{Área de adsorção de CO}}{\text{massa Pt}_{adsorção CO}} \cdot \text{Fator de conversão} \quad \text{Equação 34}$$

Onde:

$\text{mol Pt}_{sup}$  = mol de platina sob a superfície

$\text{massa Pt}_{reação}$ : massa de catalisador utilizado nos ensaios reacionais

$m_{cat \text{ pastilha adsCO}}$ : massa de catalisador utilizado nos ensaios de adsorção de CO

FC= fator de conversão (mols de Pt na superfície/área de adsorção de CO), obtido com um padrão de amostra de platina-alumina com dispersão conhecida.

Calculou-se também o TOF por perímetro da nanopartícula de platina ( $\text{TOF}^p / \mu\text{mol cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), conforme reportado em trabalhos da Literatura [24]. Considerou-se uma geometria esférica para a partícula da platina, com o diâmetro médio das partículas obtido pela análise de EXAFS, e o raio e a densidade do átomo de platina igual a  $1,38.10^{-8} \text{ cm}$  e  $21,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente.

A taxa de reação ( $r / \text{mol.s}^{-1}.\text{g}_{cat}^{-1}$ ) foi calculada conforme a Equação 35:

$$r = \frac{\text{Fluxo CO} \left( \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \cdot \frac{x_{\text{CO}}}{100}}{\text{massa de catalisador (g)}}$$

Equação 35



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor estudar os efeitos dos parâmetros estruturais e eletrônicos dos catalisadores sintetizados, os resultados são divididos em duas partes. Na primeira parte são apresentados os catalisadores de platina suportada em alumina ( $xPtAl$  e  $xPtAl\_Cl$ ) e na segunda, os catalisadores promovidos com céria ( $yCexPtAl$  e  $yCexPtAl\_Cl$ ).

### 5.1. Catalisadores de Platina suportado em alumina ( $xPtAl$ e $xPtAl\_Cl$ )

#### 5.1.1. Caracterização dos catalisadores

##### 5.1.1.1. Análise química

Os teores percentuais mássicos reais dos componentes obtidos por XRF dos catalisadores  $xPtAl$  e  $xPtAl\_Cl$  calcinados e reduzidos são mostrados na Tabela 4. O teor de platina é ligeiramente menor que o teórico. A razão Cl/Pt é apresentada para os catalisadores sintetizados com o precursor clorado, após a calcinação e após a redução (Cl/Pt\*). Observa-se que mesmo após a redução os catalisadores  $xPtAl\_Cl$  apresentam teores de cloro remanescentes. Indicando que a decomposição das fases formadas durante a calcinação ( $PtO_xCl_y$ ) em Pt e HCl sob  $H_2$  [11] não ocorre totalmente.

Tabela 4: Percentual em massa dos componentes para os catalisadores  $xPtAl\_Cl$  e  $xPtAl$  calcinados, e para os catalisadores  $xPtAl\_Cl$  após redução

%	03PtAl_Cl	05PtAl_Cl	1PtAl_Cl	2PtAl_Cl	03PtAl	05PtAl	1PtAl	2PtAl
Pt	0,22	0,29	0,69	1,25	0,19	0,31	0,69	1,27
Cl	0,30	0,43	0,94	1,48	-	-	-	-
Cl/Pt	1,36	1,48	1,36	1,18				
Cl/Pt*	0,69	-	1,92	1,30				

##### 5.1.1.2. Área superficial específica (Área BET) e volume de poro

As áreas superficiais específicas ( $S_{BET}$ ), o volume de poro ( $V_p$ ) e o diâmetro do poro ( $t_p$ ) dos catalisadores  $xPtAl$  e  $xPtAl\_Cl$  são apresentados na Tabela 5. Para os catalisadores  $xPtAl$ , as propriedades texturais são similares ao suporte, porém para os catalisadores clorados ( $xPtAl\_Cl$ ) há um aumento da área superficial com o teor de platina, indicando uma provável dissolução da alumina durante a impregnação com precursor  $H_2PtCl_6$ .

Tabela 5: Propriedades texturais dos catalisadores xPtAl e xPtAl\_Cl.

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$t_p$ (nm)
Alumina	300	0,31	1,0
03PtAl_Cl	251	0,25	1,0
05PtAl_Cl	288	0,26	0,9
1PtAl_Cl	263	0,29	1,1
2PtAl_Cl	295	0,24	0,8
03PtAl	314	0,35	1,1
05PtAl	274	0,34	1,2
1PtAl	314	0,31	1,0
2PtAl	300	0,34	1,1

### 5.1.1.3. Difração de raios X (DRX)

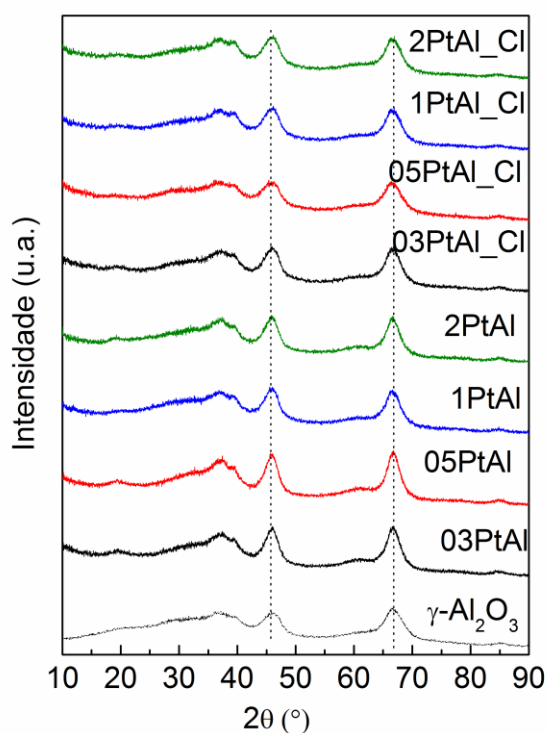


Figura 6: Difratograma de raios X para as amostras xPtAl\_Cl e xPtAl calcinadas.

Os difratogramas de raios X para as amostras xPtAl\_Cl e xPtAl são apresentadas na Figura 6. Os picos indicados em todas as amostras pelas linhas tracejadas são referentes à fase

da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 48-0367;  $2\theta = 31,7; 37,5; 45,7; 56,6; 60,7; 66,5; 84,6^\circ$ ). Relata-se que as fases óxidas  $\text{PtO}_2$  e  $\text{PtO}$  ( $2\theta = 33,8, 42,1, 54,9, 60,3, 61,3, 71,7$  e  $86,5^\circ$ ) pode se decompor em  $\text{Pt}^0$  a temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$  [154]. A maioria dos picos referentes à fases da platina metálica ( $\text{Pt}^0$ :  $2\theta = 39,7, 46,2, 67,4, \text{ e } 81,2^\circ$ ), coincidem com a fase da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , contudo, a ausência do pico da  $\text{Pt}^0$  em  $81,2^\circ$  sugerem que as partículas de platina metálica são pequenas, menores que 5nm e estão bem dispersas.

#### 5.1.1.4. Redução à temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ )

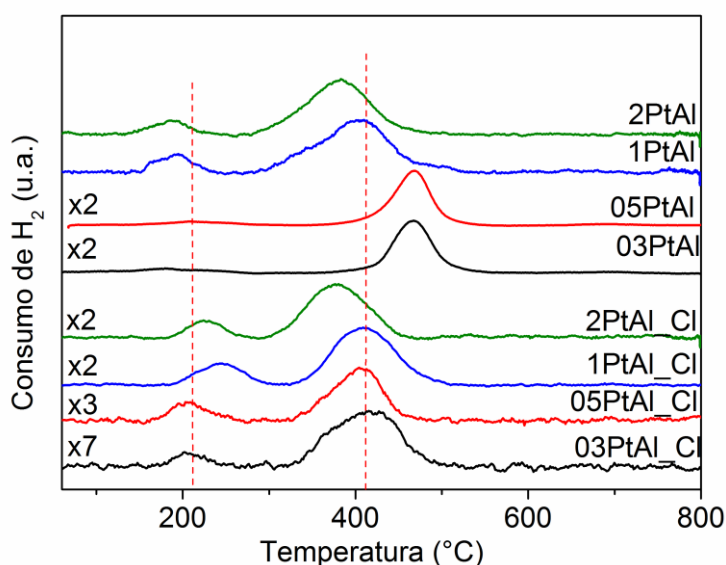


Figura 7: Perfil de consumo de hidrogênio dos catalisadores  $x\text{PtAl}$  e  $x\text{PtAl-Cl}$  normalizados.

A fim de avaliar os óxidos formados após a calcinação, os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores  $x\text{PtAl}$  e  $x\text{PtAl-Cl}$  são apresentados na Figura 7. Os catalisadores apresentam sinais de consumo de hidrogênio em torno de  $400^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , indicados pelas linhas tracejadas, relacionados à redução de diferentes espécies de óxido de platina.

Nas amostras  $x\text{PtAl}$ , há uma diminuição da temperatura de redução, em alta temperatura, com o aumento do teor de platina, por exemplo  $475, 405$  e  $380^\circ\text{C}$  para as amostras  $03\text{PtAl}$ ,  $1\text{PtAl}$ , e  $2\text{PtAl}$ , respectivamente, e há a formação de espécies que reduzem em baixa temperatura. Um dos mecanismos de redução de óxidos que é proposto na literatura, baseia-se na formação de vacâncias sob a superfície da platina, as quais auxiliam a ativação do hidrogênio [155]. Considerando que as vacâncias aumentam com a diminuição do tamanho do óxido, e que sítios de  $\text{Pt}$  metálica auxiliam na ativação do hidrogênio [156], a formação de

ligações Pt-H podem facilitar a redução de espécies de platina a baixa temperatura. É razoável considerar que há uma diminuição do tamanho das partículas com o decréscimo do teor de platina, e desta forma, as maiores temperaturas de redução para os menores teores de Pt poderiam ser justificadas pela maior presença de espécies de Pt em interação metal-suporte (Pt-O-Al). Desta forma, em menores partículas  $PtO_x$ , há uma maior interação com o suporte que conduzem a maiores temperaturas de redução das espécies na região de alta temperatura.

Tabela 6: Quantificação do consumo de hidrogênio para os catalisadores xPtAl e xPtAl\_Cl.

<b>Amostra</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub></b> <b>(<math>\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}</math>)</b>
<b>0.3PtAl</b>	95
<b>05PtAl</b>	162
<b>1PtAl</b>	180
<b>2PtAl</b>	380
<b>03PtAl_Cl</b>	76
<b>05PtAl_Cl</b>	78
<b>1PtAl_Cl</b>	167
<b>2PtAl_Cl</b>	240

Nas amostras cloradas, a temperatura de redução na região de baixa temperatura é maior que a temperatura de redução das amostras não cloradas (175°C para xPtAl e 200 a 240°C para xPtAl\_Cl). Assim, se a redução ocorrer apenas via vacâncias iônicas, é razoável sugerir que as amostras cloradas teriam maiores tamanho de partícula  $PtO_x$  que as amostras livres de Cl. Na região em alta temperatura, a temperatura de redução diminui com o teor de Pt, assim como nas amostras xPtAl (0.3PtAl\_Cl=420°C, 05PtAl\_Cl=410°C, 1PtAl\_Cl=405°C e 2PtAl\_Cl=375°C). Contudo, é possível que haja a formação do complexo  $PtO_xCl_y$  durante a calcinação [157]. Conforme foi mostrado pela análise química, maiores teores de platina conduzem a maiores teores de cloro, e assim, possivelmente, há mais espécies solúveis em cloro, e conseqüentemente pode haver mais interações do tipo PtOCl-Al. Logo, esta interação também pode estar dificultando a interação com o suporte, e portanto pode facilitar a redução de espécies xPtAl\_Cl em alta temperatura.

A quantificação do consumo de hidrogênio é dada na Tabela 6. O menor consumo de hidrogênio nas amostras cloradas sugere que o cloro interfere na interação platina-suporte, bem como no grau de redução da platina.

5.1.1.5. *Espectroscopia de transmissão na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Adsorção de CO (FTIR-CO)*

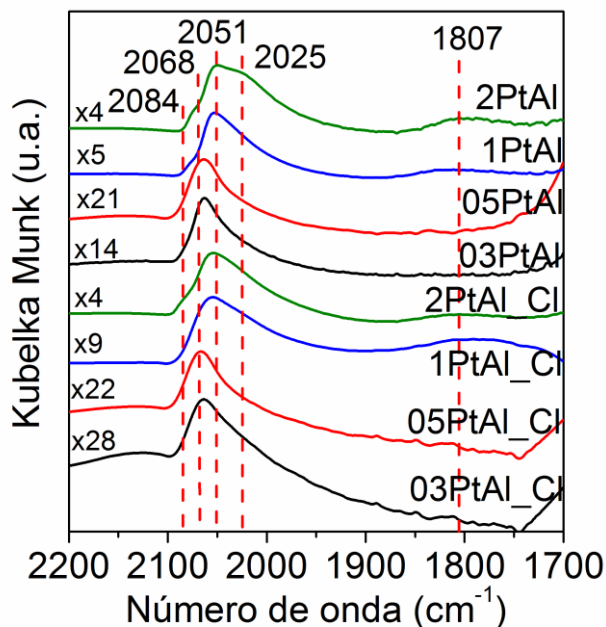


Figura 8: Espectro de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores xPtAl e xPtAl\_Cl reduzidos normalizados.

A espectroscopia de infravermelho com adsorção de CO permite avaliar o estado eletrônico espécies que adsorvem o CO. Os espectros das amostras xPtAl e xPtAl\_Cl, após a adsorção e purga do CO gasoso, são apresentados na Figura 8. As bandas referentes à adsorção na região de 2200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  podem ser divididas em região de alta (2084 a 2025  $\text{cm}^{-1}$ ) e baixa frequência (1800  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tanto nas amostras xPtAl como nas xPtAl\_Cl, o aumento do teor de platina leva ao deslocamento da banda principal 2068 para a 2051  $\text{cm}^{-1}$ , além da formação de uma banda assimétrica na frequência de 2025  $\text{cm}^{-1}$  e 1807  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas ente 2068 e 2025  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à adsorção de CO à  $\text{Pt}^0$  na forma linear [25], onde menores frequências estão associadas à adsorção de CO em sítios de  $\text{Pt}^0$  do tipo cantos e defeitos (*steps* e *kinks*) [158]. A banda em maior de número de onda (2084  $\text{cm}^{-1}$ ) refere-se ao CO adsorvido à platina deficiente em elétrons  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $1 > \delta$ ) [159], que pode ser um indicativo da interação metal-suporte [159]. De acordo com o modelo de Blyholder [160], a ligação do CO ao metal ocorre através da doação de elétrons do CO para o metal via ligação  $\sigma$ , e uma retro-doação do metal para o CO via ligação  $\pi$ . Desta forma, é razoável considerar que o aumento do teor Pt acarreta em maiores tamanho de partícula, e que um maior número de coordenação reflete em uma menor

densidade eletrônica superficial [158]. Logo, o aumento do teor de Pt deveria diminuir a retrodoação de elétrons ao orbital  $2\pi$  antiligante do CO e assim, fortalecer a ligação C-O deslocando a vibração para maiores frequências. Contrariamente, neste trabalho, o aumento do teor favorece uma adsorção de CO em sítios de baixa coordenação levando a formação de bandas em menores frequências, como o ombro em  $2025\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1807\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda refere-se ao CO multi-coordenado à platina como ligações em ponte [161], característico de sítios de alta densidade eletrônica.

Estudos que mostram que a ordem de frequência em superfície e sítios de defeito segue:  $(\nu) \text{ é } \nu_{\text{superfície}} > \nu_{\text{bordas}} > \nu_{\text{cantos}}$  [162], sugerindo que a platina de baixa coordenação resulta em baixas frequências e que ainda, o crescimento da partícula aumenta a frequência de vibração do CO. Contudo, largas distribuições de partícula também podem sugerir uma heterogeneidade intra-partícula, o que pode dificultar a atribuição das bandas. Comportamentos como este já foram relatados na Literatura [22],[24], e se justificaram pelos parâmetros como dependência do tamanho de partícula de Pt, múltiplos estados químicos da platina ( $\text{Pt}^0$  e  $\text{Pt}^{+2}$ ) e interação com suporte [22]. Reporta-se também, que uma alta cobertura de CO ( $>0,1$  Torr) pode causar uma reestruturação da superfície da partícula, levando a um aumento de sítios de baixa coordenação com baixa repulsão entre as moléculas de CO adjacentes [163], e assim bandas de baixa frequência de vibração podem ser consideradas em partículas maiores.

Um pequeno deslocamento das bandas nas amostras  $x\text{PtA\_Cl}$  para maiores números de onda em relação às amostras  $x\text{PtAl}$  poderia estar relacionado ao caráter eletronegativo do cloro que retira elétrons da platina e fortalece a ligação C-O [161], contudo, espera-se que o cloro esteja interagindo com o suporte e não com o metal suportado [44].

A quantificação dos sítios de platina superficiais, disponíveis ao CO é apresentada na Tabela 7. Conforme o esperado, a densidade de sítios aumenta com o teor. Contudo menores coeficientes de extinção para a platina oxidada podem estar subestimando a densidade de sítios para os catalisadores com menores tamanho de partícula/ maior dispersão [161]. Fanson e colaboradores [161], mostram que amostras Pt/SiO<sub>2</sub> sintetizadas com ácido cloro-platínico tem a adsorção de CO afetada, uma vez que platina oxidada podem coexistir com a platina metálica, e um menor coeficiente de extinção para sítios óxidos podem ser menores que para os sítios de platina reduzidos.

Uma menor quantidade de sítios para os catalisadores  $x\text{PtAl\_Cl}$  em relação ao  $x\text{PtAl}$  também pode se referir a uma possível obstrução do cloro sobre os sítios de adsorção. Gracia e colaboradores [44] reportam que sob catalisadores 1.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados via

impregnação úmida com  $H_2PtCl_6$ , o cloreto reduz a quantidade de CO adsorvido em sítios metálicos, sugerindo a mobilidade dos íons cloro, onde na impregnação, o cloreto é adsorvido pela alumina, e durante a calcinação, uma porção dos íons migram para do suporte e são readsorvidos pela superfície metálica, formando espécies oxi-platinocloradas. Segundo os autores, durante o processo de redução o  $H_2$  adsorve dissociativamente na superfície da platina e reage com o complexo formando HCl, que desorve como gás. Contudo, as condições de redução e a estrutura do suporte podem permitir uma interação cloro- suporte que favorece a adsorção do Cl sobre o suporte. Assim, a menor redutibilidade das espécies  $PtCl_xO_y$  em relação à espécies  $PtO_x$  pode “bloquear” os sítios de platina disponíveis ao CO sob a superfície reduzida [44].

Tabela 7: Quantificação dos sítios  $Pt^0$  superficiais ( $\theta_{Pt^0}$ ), para os catalisadores  $xPtAl$ , e  $xPtAl_{-Cl}$ , obtido pelas medidas de FTIR-CO.

Amostra	$\theta_{Pt^0}$ ( $Pt^0_{sup}/g_{cat}$ ) ( $\times 10^{-6}$ )
03PtAl	4,9
05PtAl	4,9
1PtAl	18,8
2PtAl	34,4
03PtAl <sub>-Cl</sub>	4,0
05PtAl <sub>-Cl</sub>	4,8
1PtAl <sub>-Cl</sub>	15,7
2PtAl <sub>-Cl</sub>	28,7

#### 5.1.1.6. Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

Os parâmetros estruturais dos catalisadores  $xPtAl$  e  $xPtAl_{-Cl}$  após a redução e durante a reação WGS, obtidos pelo ajuste dos dados experimentais à equação de EXAFS, são apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 1A-3A, no Apêndice. Considerou-se apenas dois espalhamentos na primeira esfera de coordenação Pt-Pt e Pt-O. O espalhamento Pt-Cl (em torno de 2,3 a 2,4Å) e Pt-Al não foram detectados. Para cada espalhamento foi determinando o número de coordenação ( $N_{Pt-Pt}$ ,  $N_{Pt-O}$ ), distância de ligação ( $R_{Pt-Pt}$ ,  $R_{Pt-O}$ ) e o fator Debye Waller ( $\sigma_{Pt-Pt}$ ,  $\sigma_{Pt-O}$ ). A partir no número de coordenação calculou-se o tamanho de partícula médio de Pt considerando um modelo de estrutura cuboctaédrica [144].

Tabela 8: Parâmetros estruturais dos catalisadores xPtAl, e xPtAl\_Cl obtidos por EXAFS após a redução a temperatura ambiente e em condição reacional a 300°C.

Atmosfera	Amostra	$N_{Pt-Pt}$	$R_{Pt-Pt}$ (Å)	$N_{Pt-O}$	$R_{Pt-O}$ (Å)	$\sigma_{Pt-Pt}$ ( $\times 10^{-2}$ ) (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_{Pt-O}$ ( $\times 10^{-2}$ ) (Å <sup>2</sup> )	$D^{(a)}$ (nm)
H <sub>2</sub>	03PtAl_Cl	8,10±0,002	2,75±0,001	0,73±0,07	1,99±0,01	5,51±0,12	8,23±1,57	1,3
H <sub>2</sub>	05PtAl_Cl	8,23±0,002	2,75±0,002	0,56±0,07	2,02±0,02	5,89±0,32	8,23±1,57	1,4
H <sub>2</sub>	1PtAl_Cl	8,35±0,04	2,75±0,002	0,45±0,09	2,02±0,02	6,56±0,20	8,23±1,57	1,4
H <sub>2</sub>	2PtAl_Cl	8,40±0,09	2,75±0,001	0,18±0,04	2,04±0,02	5,08±0,15	8,23±1,57	1,4
H <sub>2</sub>	03PtAl	4,40±0,03	2,75±0,004	1,78±0,13	1,99±0,01	4,65±0,45	3,72±0,92	0,7
H <sub>2</sub>	1PtAl	4,52±0,31	2,75±0,004	1,67±0,12	2,01±0,01	5,50±0,46	3,72±0,92	0,7
H <sub>2</sub>	2PtAl	4,62±0,39	2,75±0,005	1,24±0,13	1,99±0,01	6,29±0,61	3,72±0,92	0,8
CO:H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	03PtAl_Cl	8,01±0,002	2,74±0,002	0,80±0,20	2,00±0,03	9,40±0,32	30,05±7,87	1,3
CO:H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	2PtAl_Cl	8,30±0,002	2,75±0,004	0,30±0,002	1,99±0,05	10,17±0,48	11,16±8,32	1,4

(a) Diâmetro médio de partícula de Pt de acordo com a correlação de EXAFS [144]. (b) Condição reacional (H<sub>2</sub>O:CO = 3:1) a 300°C. Dados dos padrões:  $E_0$  (Pt-Pt) = 8;  $S_0$  (Pt-Pt) = 0,8;  $R_{Pt}^0$  = 2,77±0,004.  $E_0$  (Pt-O) = 11,5,  $S_0$  (Pt-O) = 0,9;  $R_{Pt-O}$  = 2,01±0,03.

O espalhamento com o oxigênio presente nos catalisadores mesmo após a redução a 500°C, sugere que há partículas de Pt com uma interação com o suporte. Tanto para os catalisadores com cloro e sem cloro, o aumento do teor de platina causa um pequeno aumento no número de coordenação Pt-Pt ( 03PtAl\_Cl: 8,10±0,002 e 2PtAl\_Cl: 8,40±0,09), mas praticamente não modifica o tamanho da partícula de Pt (1.3 e 1.4 nm, respectivamente). Diferentemente do parâmetro  $N_{Pt-Pt}$ , o número de coordenação  $N_{Pt-O}$  aumenta com a redução do teor de platina ( 2PtAl\_Cl: 0,18±0,04 e 03PtAl\_Cl: 0,73±0,07), indicando indiretamente, um maior grau de oxidação nas partículas com baixo teor metálico.

Além disso, nota-se que as amostras não cloradas apresentam números de coordenação Pt-Pt menores (03PtAl: 4,40±0,03) em relação aos clorados (03PtAl\_Cl: 8,10±0,002), além de uma maior coordenação com o oxigênio (03PtAl: 1,78±0,13 e 03PtAl\_Cl: 0,73±0,07). O



maior número de coordenação Pt-O para as amostras  $x\text{PtAl}$  sustenta o fato de que a energia livre para a reação de oxidação  $\text{Pt} + \text{O}_x \leftrightarrow \text{PtO}_x$  se torna mais negativa com a curvatura da superfície, ou seja, que há um menor grau de redução para partículas menores [60]. Logo, o aumento da energia livre com a redução do tamanho é compensada com maiores contribuições Pt-O, que pode ser originada de oxigênio da interface metal-suporte [41].

A diferença de tamanho e grau de oxidação entre as  $x\text{PtAl}$  e  $x\text{PtAl}_{\text{Cl}}$  sugere uma modificação da carga do suporte, com a mudança do precursor, causando mudanças geométricas e eletrônicas no metal suportado [41]. Segundo a literatura, o aumento da acidez do suporte modifica a densidade eletrônica da platina, e assim altera a interação da platina com o oxigênio interfacial [41].

A fim de avaliar os parâmetros *in situ*, em apenas duas amostras obteve-se um sinal-ruído razoável para se fazer o ajuste (03PtAl<sub>Cl</sub> e 2PtAl<sub>Cl</sub>). Os parâmetros estruturais sob a atmosfera (CO:H<sub>2</sub>O) também são apresentadas na Tabela 8. Uma pequena redução no número de coordenação Pt-Pt e aumento do número de coordenação Pt-O em relação à condição em ambiente redutor podem indicar uma leve dispersão em condição reacional. Sabe-se que há uma forte influência dos adsorbatos na estrutura da nanopartícula, contudo, esta não é significativa visto que a mesma tendência de aumento do  $N_{\text{Pt-Pt}}$  e redução do  $N_{\text{Pt-O}}$  com o aumento do teor de platina obtido sob H<sub>2</sub> é obtida sob condições WGS. Caldas e colaboradores também mostram a mesma tendência entre as amostras de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidas e sob WGS [69]. Logo, neste trabalho, os dados estruturais das amostras após a redução serão utilizados para correlacionar com a atividade catalítica.

Os dados de XANES das amostras  $x\text{PtAl}$  e  $x\text{PtAl}_{\text{Cl}}$  após a redução também foram analisados a fim de verificar o grau de oxidação da platina. Os espectros são apresentados na Figura 9, e a intensidade da linha branca diminui com o aumento do teor de Pt, indicando a redução da densidade de estados desocupados. A análise combinatória linear dos espectros permitiu estimar as percentagens de platina reduzida (Pt<sup>0</sup>) e platina oxidada (Pt-O), conforme é mostrado na Tabela 9. O aumento de espécies metálicas e a redução de espécies óxidas com o teor de platina está de acordo com os dados de EXAFS, mostrando uma maior facilidade na oxidação em menores tamanhos de partícula/menor teor de Pt. Assim como um maior grau de oxidação para as amostras não cloradas.

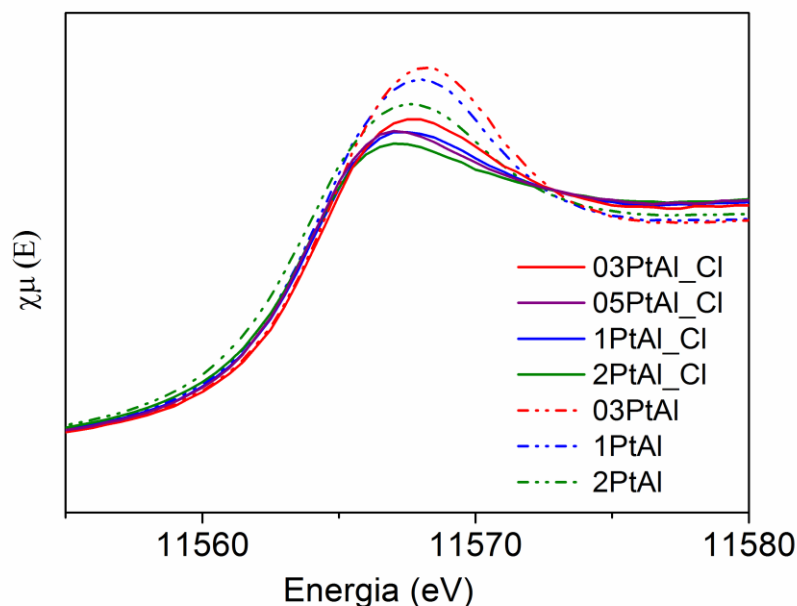


Figura 9: Espectro de XANES na borda LIII da Pt para os catalisadores xPtAl e xPtAl\_Cl reduzidos.

Tabela 9: Percentual de platina reduzida ( $Pt^0$ ) e oxidada ( $Pt-O$ ) dos catalisadores xPtAl, e xPtAl\_Cl, obtida pela análise de combinação linear do espectro de XANES.

Amostra	% $Pt^0$	% $Pt-O$	Amostra	% $Pt^0$	% $Pt-O$
03PtAl_Cl	91,6	8,4	03PtAl	73,4	26,6
05PtAl_Cl	97,5	2,5	1PtAl	78,3	21,7
1PtAl_Cl	96,2	3,8	2PtAl	87,0	13,0
2PtAl_Cl	97,7	2,3			

Desta forma, a ausência de picos relativos à platina no seu estado óxido ( $Pt^{+2}/Pt^{+4}$ ), indicados por bandas em número de onda maior que  $2100\text{ cm}^{-1}$ , nos experimentos de adsorção de CO por FTIR, e a presença do espalhamento com o oxigênio ( $Pt-O$ ) relativo ao padrão  $PtO_2$ , sugere que o oxigênio ou está inacessível ao CO [22] e/ou o oxigênio está na superfície e reage com o CO formando  $CO_2$  [164]. Mas, a presença da banda em  $2080\text{ cm}^{-1}$  indica que a platina está levemente ‘positiva’  $Pt^{\delta+}$  ( $1 > \delta$ ) [159], e que provavelmente foi modificada eletronicamente pela presença do oxigênio[165],[161]. Logo, estes fatos junto à ausência da banda Pt-Pt referente ao óxido ( $PtO_2$  ou  $PtO$ ) [166] indicam que há uma interação da platina com o oxigênio do suporte e/ou da superfície.

Visto que a densidade eletrônica da  $Pt^0$  varia com a sua reatividade ao oxigênio, que por sua vez é controlada pelo tamanho e morfologia da partícula, sugere-se um modelo de partícula composto por um núcleo metálico e oxigênio sobre a superfície. Assim, como a

ligação Pt-O envolve a doação de elétrons da platina para o oxigênio, e as variações na distância de ligação devem refletir na densidade eletrônica da superfície da partícula, e a distância de ligação Pt-Pt deve refletir a densidade eletrônica do interior da partícula.

Os dados de EXAFS (Tabela 8) indicam que não há mudanças nos parâmetros  $R_{Pt-Pt}$  e  $R_{Pt-O}$  para partículas com grandes diferenças no tamanho e grau de oxidação. Os valores são próximos aos obtidos pelos padrões  $Pt^0$  ( $R_{Pt-Pt} = 2,77 \text{ \AA}$ ) e  $PtO_2$  ( $R_{Pt-O} = 2,01 \text{ \AA}$ ). Uma pequena contração da ligação Pt-Pt em relação à amostra bulk ( $2,75 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ) deve-se ao pequeno tamanho das partículas (0,7 a 1,4nm) [113] [167]. As distâncias de ligação, para a amostra 03PtAl\_Cl (com os números de coordenação  $N_{Pt-Pt} = 8,10 \pm 0,002$ ;  $N_{Pt-O} = 0,73 \pm 0,07$ ) são  $R_{Pt-Pt} = 2,75 \pm 0,001 \text{ \AA}$  e  $R_{Pt-O} = 1,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Enquanto que para a amostra 03PtAl (com os números de coordenação  $N_{Pt-Pt} = 4,40 \pm 0,001$ ;  $N_{Pt-O} = 1,78 \pm 0,13$ ), as distâncias de ligação são  $R_{Pt-Pt} = 2,75 \pm 0,004 \text{ \AA}$  e  $R_{Pt-O} = 1,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Espera-se uma contração da distância de ligação Pt-Pt com a redução do tamanho de partícula [167], contudo, o aumento do espalhamento com o oxigênio pode favorecer o alongamento da distância Pt-Pt [168][26], que desta forma, leva a uma compensação dos efeitos traduzindo em densidades eletrônicas no interior da partícula similares para catalisadores diferentes.

A ausência da contração do parâmetro de rede de metais com a o aumento da razão superfície/volume é um tanto quanto inesperado, mas trabalhos mais antigos discutem o alongamento da distância metal-metal (3%) em partículas de paládio (1,5nm) suportados em MgO, sugere-se efeitos de pseudomorfismo, que é descrito pela interação metal-suporte, onde pode haver a inclusão de oxigênio do suporte entre os átomos metálicos [168]. Trabalhos relatam que efeitos anarmônicos do potencial de interação metal-suporte pode criar uma repulsão coulombiana que compensa a contração da ligação Pt-Pt em clusters subnanométricos suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [111].

Trabalhos recentes utilizando nanopartículas de cobre [26] mostraram um alongamento da distância Cu-O com o aumento no número de coordenação Cu-Cu, que por sua vez foram correlacionados diretamente com a atividade catalítica em WGS. Para estudar melhor o comportamento da distância de ligação metal-O em nanopartículas de Pt, cálculos envolvendo teoria de densidade funcional foram realizados conforme será mostrado adiante.

#### 5.1.1.7. *Microscopia Eletrônica de varredura por transmissão (STEM)*

Com o objetivo de obter o tamanho médio das nanopartículas de platina, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica por transmissão para algumas amostras, 1PtAl/1PtAl\_Cl e 2PtAl/2PtAl\_Cl. As distribuições de tamanho e o tamanho médio são apresentadas nos

histogramas na Figura 10 e Figura 11, para cada um dos catalisadores. Um comparativo entre diâmetro médio obtido por correlações de EXAFS e por microscopia é mostrado na Tabela 10.

Tabela 10: Diâmetro médio da partícula de platina obtido por microscopia ( $D_{STEM}$ ) e pela correlação de EXAFS ( $D_{EXAFS}$ ) para os catalisadores xPtAl, e xPtAl<sub>Cl</sub>

<b>Amostra</b>	<b><math>D_{STEM}</math> (nm)</b>	<b><math>D_{EXAFS}</math> (nm)</b>
03PtAl <sub>Cl</sub>	-	1,3
05PtAl <sub>Cl</sub>	-	1,4
1PtAl <sub>Cl</sub>	1,3±0,4	1,4
2PtAl <sub>Cl</sub>	1,4±0,6	1,4
03PtAl	-	0,7
1PtAl	1,1±0,2	0,7
2PtAl	1,2±0,2	0,8

Para as amostras cloradas, o diâmetro médio obtido por STEM, tem-se um ligeiro aumento do tamanho com o teor, acompanhado de uma distribuição mais larga, conforme é mostrado para os catalisadores 1PtAl<sub>Cl</sub> (1,3±0,4 nm) e 2PtAl<sub>Cl</sub> (1,4±0,6 nm). Os diâmetros médios obtidos pelas análises de STEM e EXAFS estão em concordância, em torno de 1.4 nm para ambos. Esta última análise utiliza correlações entre número de coordenação ( $N_{Pt-Pt}$ ) e distância entre os átomos ( $R_{Pt-Pt}$ ), conforme as Equações 29 e 30. É importante discutir que a técnica de EXAFS é um método bulk, onde o valor de número de coordenação Pt-Pt é uma média que contém todas as espécies de platina na amostra, desde átomos individuais e clusters maiores, enquanto que a microscopia prova os múltiplos formatos, incluindo partículas sinterizadas/ aglomeradas. Assim, um alargamento na distribuição das partículas nas amostras cloradas, conforme mostrado pelo STEM, poderia aumentar o espalhamento Pt-Pt com a presença de poucas partículas grandes afetando mais significativamente no diâmetro médio calculado por EXAFS do que por microscopia. Sugerindo assim, que uma maior heterogeneidade das amostras xPtAl<sub>Cl</sub>, pode causar as diferenças de número de coordenação Pt-Pt/tamanho de partícula entre as amostras cloradas e não cloradas por EXAFS.

Para a série de amostras não-cloradas, segundo a análise de STEM, há um ligeiro aumento do tamanho de partícula com o aumento do teor de Pt, conforme é mostrado para as amostras 1PtAl ( $D=1,1±0,2$ ) e 2PtAl ( $D=1,2±0,2$ ). Os dados de microscopia indicam um diâmetro médio maior do que o obtido por EXAFS (0.7 e 0.8nm para 1PtAl e 2PtAl,

respectivamente). Considerando que pode haver oxidação das partículas durante a preparação para as medidas de microscopia, um aumento de 30% no tamanho é esperado [28], contudo as diferenças são maiores que 35%. Logo, uma possível oxidação não explica as diferenças obtidas entre as técnicas.

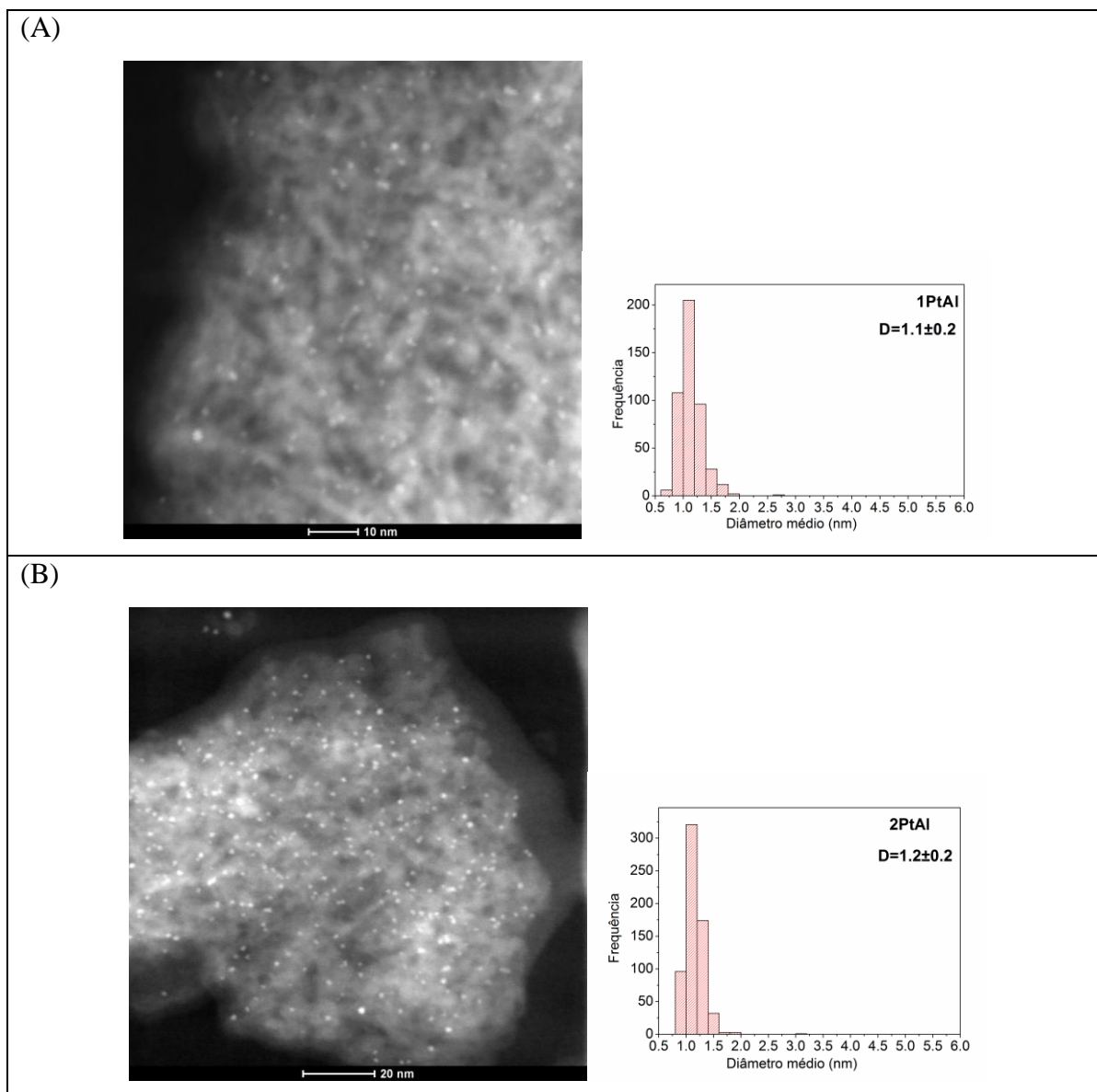
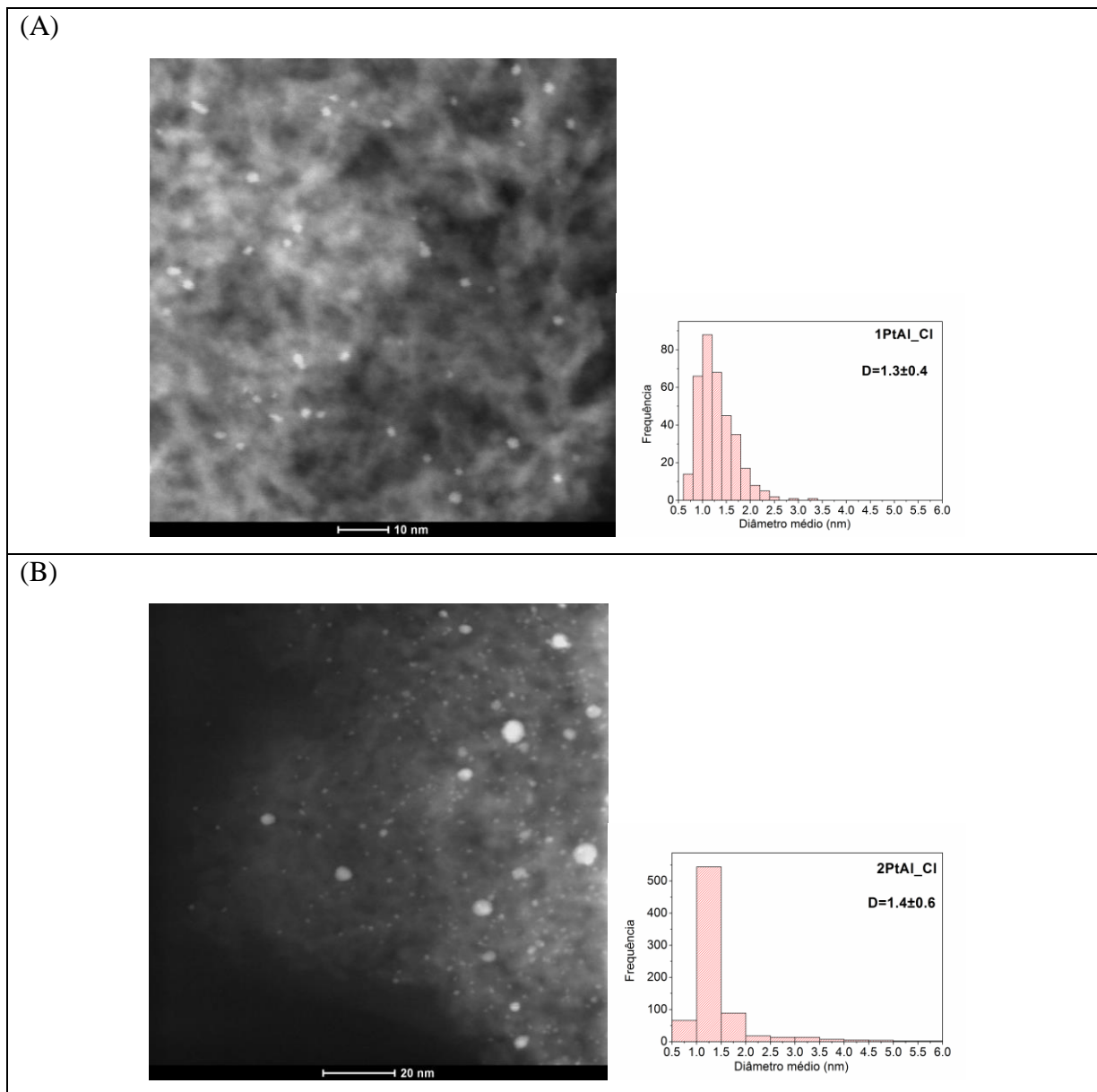


Figura 10: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (A) 1PtAl, (B) 2PtAl e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina.

Várias discussões são cabíveis neste caso, já que se pode ter limitações na aplicação das técnicas de STEM e EXAFS para cálculo do tamanho médio das partículas. A técnica de STEM tem uma acessibilidade de distribuição de tamanho que varia de acordo com a resolução do instrumento [81][28], a difícil detecção de partículas menores que 1nm faz com que as contribuições das pequenas partículas não sejam suficientes para representar a média.

Ou ainda, que o diâmetro médio obtido por EXAFS não é bem representado quando se baseia apenas na primeira esfera de coordenação [104].



Estudos relevam a dinâmica da estrutura de nanopartículas de platina suportadas em carbono, a análise de EXAFS a partir da primeira esfera de coordenação não pode fornecer uma interpretação quantitativa, uma vez que os números de coordenação e a desordem quadrada média nos comprimentos da ligação estão correlacionados com outros parâmetros de ajuste, bem como são dependentes do modelo utilizado no procedimento de análise [104]. Além disso, se o tamanho do cluster, a simetria do empacotamento atômico e o parâmetro de

rede forem mantidos iguais, mudanças no formato do cluster podem modificar o número de coordenação médio. Clusters “hemisféricos” apresentam um menor número de coordenação já que tem uma maior contribuição com ligações de superfície [104].

Análises de EXAFS para partículas de platina suportadas em alumina ácida (Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e em alumina básica (Pt/Rb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) revelam que as primeiras apresentam um menor espalhamento Pt-Pt, o que implica em uma maior energia livre para uma larga fração de platina que é compensada pelo aumento da coordenação com oxigênio da interface metal – suporte, sugerindo um formato da partícula de Pt menos esférico que as suportadas em Rb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41]. Estudos também mostram o decréscimo no número de coordenação Pt-Pt de 4.8 para 3.8, na primeira esfera, junto ao aumento da coordenação Pt-O (1.2 para 1.4) de nanopartículas suportadas em alumina, quando reduzidas sob alta temperatura (450°C) [110]. Cálculos com diferentes modelos de partícula indicam que estruturas planares tem menores números de coordenação Pt-Pt na primeira esfera que estruturas esféricas, enquanto que na segunda esfera, o número de coordenação Pt-Pt é maior que partículas tri-dimensionais, para um mesmo número de átomos. Portanto, os autores afirmam que a redução da coordenação e o aumento do contato com o suporte reflete em uma morfologia *flattening* [110], que por sua vez afetará eletronicamente a platina.

Diante disso, o maior número de coordenação Pt-O (~1.4) e menor coordenação Pt-Pt (~4.5) das amostras *xPtAl* em relação às *xPtAl\_Cl* ( $N_{Pt-Pt} \sim 8.2$  e  $N_{Pt-O} \sim 0.5$ ), sugere uma alta reatividade com o oxigênio do suporte e assim, uma morfologia, mais planar, com maior interação com o suporte. Desta forma, pode-se inferir que as amostras *xPtAl\_Cl* seriam mais esféricas, com maior número de coordenação e menor reatividade com a superfície. Logo, é razoável sugerir que o maior número de coordenação Pt-O nas amostras *xPtAl*, pode levar à formação de uma camada desorganizada de Pt-O-Pt ao redor do núcleo de Pt<sup>0</sup>. Assim, o espalhamento Pt-Pt refere-se a apenas ao interior da platina, não se estendendo à camada desorganizada Pt-O-Pt, diminuindo o número de coordenação Pt-Pt. Portanto, os efeitos de mudança de morfologia e a criação de uma camada desorganizada de Pt-O-Pt pode reduzir o espalhamento Pt-Pt, sugerindo tamanhos de partículas aparentemente menores por EXAFS do que os obtidos pelas imagens de microscopia. Comportamento como este foi sugerido em nanopartículas de Cu quando tratadas com N<sub>2</sub>O onde uma camada de Cu<sub>2</sub>O foi formada ao redor do interior das partículas de Cu<sup>0</sup> [69].

### 5.1.1.8. Cálculos teóricos (teoria de densidade funcional - DFT)

A fim de entender as relações entre tamanho de partícula, grau de oxidação e distância de ligação metal-metal e metal-oxigênio, cálculos teóricos foram realizados com clusters de Pt com diferentes tamanhos, próximos aos sugeridos pelas medidas de EXAFS, onde teriam em torno de 10 a 19 átomos, segundo correlações da Literatura [28], com um grau de oxidação de até 20% (4 átomos de oxigênio). As distâncias médias de ligação nos clusters com diferentes números de átomos de platina ( $n=10,13$  e  $19$ ) e oxigênio ( $0 \leq x \leq 4$ ) sob a superfície são apresentadas na Tabela 11.

A distância de ligação Pt-Pt aumenta com o número de átomos de Pt no cluster, conforme já citado [169],[167]. Nos clusters menores, há um leve tendência de alongamento nesta distância com o aumento do número de oxigênio (por exemplo,  $R_{Pt-Pt} = 2,568, 2,577, 2,599$  e  $2,635 \text{ \AA}$  para os clusters com 13 átomos de Pt e 0, 1, 2 e 3 átomos de O, respectivamente). Este alongamento está de acordo com o esperado, uma vez que o aumento de oxigênio conduz a uma maior transferência eletrônica da platina para o oxigênio. No entanto, no cluster com 19 átomos de Pt, não há esse alongamento com a adição de oxigênio, mostrando uma insensibilidade da densidade eletrônica no interior do cluster em relação a um grau de cobertura de oxigênio em torno de 20%.

Tabela 11: Cálculos de densidade funcional das distâncias de ligação Pt-Pt ( $R_{Pt-Pt}$ ) e Pt-O ( $R_{Pt-O}$ ) nos clusters  $Pt_nO_x$  clusters ( $n = 10, 13$  e  $19$  átomos de Pt), variando o número de átomos de oxigênio na superfície dos clusters ( $x = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ).

Átomos de oxigênio (x)	<b>Pt<sub>10</sub>O<sub>x</sub></b>		<b>Pt<sub>13</sub>O<sub>x</sub></b>		<b>Pt<sub>19</sub>O<sub>x</sub></b>	
	$R_{Pt-O}$ (Å)	$R_{Pt-Pt}$ (Å)	$R_{Pt-O}$ (Å)	$R_{Pt-Pt}$ (Å)	$R_{Pt-O}$ (Å)	$R_{Pt-Pt}$ (Å)
0	-	2,576	-	2,568	-	2,729
1	2,001	2,548	1,991	2,577	2,031	2,721
2	1,981	2,618	2,023	2,599	2,025	2,743
3	1,896	2,574	1,967	2,635	2,007	2,714
4	1,921	2,582	1,976	2,594	2,027	2,749

Observa-se que a distância média Pt-O aumenta com o número de átomos de Pt no cluster, e diminui com o aumento do número de átomos de oxigênio interagindo com cluster pequenos  $Pt_{10}, Pt_{13}$ . Assim, para clusters pequenos, a distância Pt-Pt é menor e a distância Pt-O é maior em relação ao cluster maior ( $Pt_{19}$ ). Tal fato sugere uma menor densidade eletrônica sob a superfície nos clusters menores. Para o cluster maior ( $Pt_{19}$ ), a distância de ligação não



apresenta variações significativas com as variações no número de átomo de oxigênio. Este comportamento está consoante ao obtido experimentalmente, o qual não se observa variações nas densidades eletrônicas no interior (Pt-Pt) e na superfície (Pt-O) da partícula.

Logo, sugere-se que as amostras sintetizadas apresentam mais que 13 átomos de Pt, sustentando a discussão de que as pequenas partículas obtidas por EXAFS para os catalisadores  $xPtAl$  é aparente, e que provavelmente o diâmetro seja maior que 1,1nm [28], conforme mostrado na análise de microscopia. Desta forma, os resultados indicam que há possivelmente a formação da camada Pt-O-Pt que diminui a coordenação Pt-Pt do núcleo de  $Pt^0$ .

Cálculos foram realizados com o cluster  $Pt_{19}$  adicionando até 4 átomos em seu interior, e os resultados de otimização mostram que os átomos são mais estáveis sob a superfície do cluster, conforme mostra a Figura 12. Ou seja, a oclusão de oxigênio no interior do cluster não é estável.

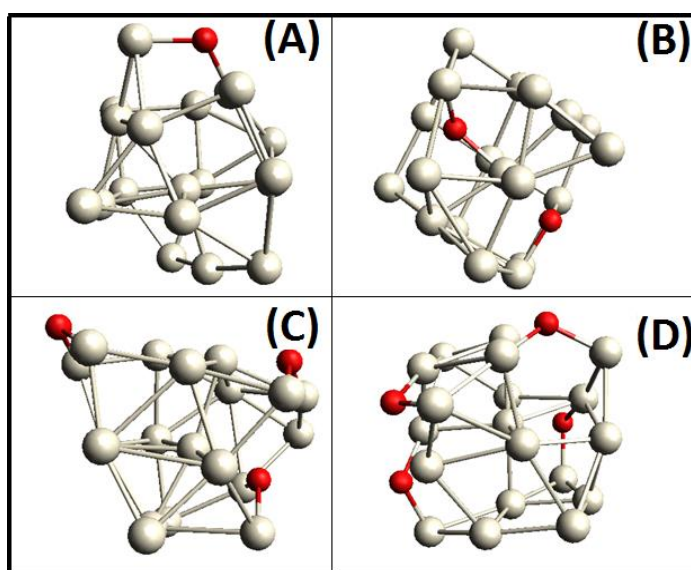


Figura 12: Clusters  $Pt_{19}$  otimizados após a adição de (A)1, (B) 2, (C) 3 e (D) 4 átomos de oxigênio no interior do cluster.

#### 5.1.1.9. *Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Temperatura de dessorção de CO (TPD-CO)*

Diferentes espécies de CO são adsorvidas sobre o metal com diferentes energias de ativação de dessorção. A força de adsorção de CO é um fator importante que pode influenciar na atividade catalítica, a qual define uma maior facilidade ou dificuldade em se difundir e reagir [75]. Para isso, realizaram-se testes de dessorção à temperatura programada para os catalisadores  $xPtAl\_Cl$  e os espectros são mostrados na Figura 13.

As espécies de CO são desorvidas com o aumento da temperatura e as bandas se deslocam para menores número de onda em função do recobrimento de sítios de Pt pelo CO, o que acarreta em um menor acoplamento dipolo-dipolo [170],[171]. Nota-se que há uma maior adsorção de espécies de CO, em alta temperatura, com o aumento do teor de Pt. Conforme foi discutido, os catalisadores com alto teor de Pt apresentam mais sítios com maior densidade eletrônica/menor coordenação, bandas em menores número de onda, estes por sua vez se ligam fortemente ao CO [24].

Estudos de calor de adsorção mostram uma maior estabilidade das espécies lineares em sítios *step* > espécies lineares em sítios *terrace* > espécies bidentadas [172], [173]. Assim, uma maior fração de sítios de defeito sob as amostras com alto teor de Pt garantem uma maior cobertura de CO sob altas temperaturas.

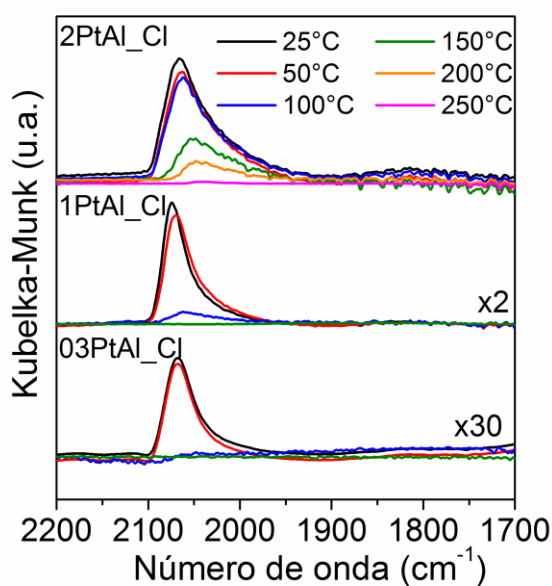


Figura 13: Espectro de DRIFT de temperatura programada de desorção do CO sobre os catalisadores xPtAlCl reduzidos.

O comportamento ao contrário do esperado, a presença de sítios de maior densidade eletrônica em partículas maiores (maiores teores de Pt), pode ser justificada ou pela redução do efeito dipolo-dipolo, ou pelas partículas maiores serem menos reativas com o oxigênio. Conforme é discutido nos experimentos de EXAFS, estas apresentam menor número de coordenação  $N_{Pt-O}$ , proporcionando uma menor cobertura de sítios de baixa coordenação pelo oxigênio, e assim uma maior exposição sob a superfície.

Desta forma, nas amostras com alto teor de Pt, há uma maior acessibilidade dos sítios ao CO e também uma maior estabilidade térmica. Enquanto que em amostras de baixo teor, há uma maior reatividade ao oxigênio e estes podem estar recobrando os sítios de menor coordenação os tornando inacessíveis à molécula sonda, e assim também menos estáveis termicamente.

#### **5.1.1.10. Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Reação deslocamento gás-água (DRIFT *in situ*)**

A fim de investigar a presença e a evolução das espécies de superfície durante a reação, foram feitos estudos de DRIFT *in situ* para os catalisadores 03PtAl\_Cl e 1PtAl\_Cl, conforme é mostrado na Figura 14. Os espectros foram coletados nos patamares 200, 250, 300 e 350°C sob WGS durante 30 min.

A banda principal respectiva ao CO adsorvido em sítios de Pt<sup>0</sup> no modo linear é similar ao experimento de FTIR com adsorção de CO, 2067 cm<sup>-1</sup> para a amostra 03PtAl\_Cl e 2050 cm<sup>-1</sup> para a 1PtAl\_Cl. Esperava-se um pequeno deslocamento em relação ao experimento com adsorção de CO (2075cm<sup>-1</sup>), devido à presença de grupos OH ou H<sub>2</sub>O [174],[55] sob a superfície da Pt em condições WGS. A banda do CO adsorvido em baixa frequência associada ao CO ligado na forma bidentada (1800cm<sup>-1</sup>) é aparente apenas na amostras 1PtAl\_Cl, conforme observado no FTIR-CO. Pode-se afirmar que as espécies de platina inferidas no experimento FTIR-CO permanecem sob a superfície sob a atmosfera reacional (CO:H<sub>2</sub>O = 1:3). Logo, o vapor não modifica eletronicamente os sítios de platina.

Com o aumento da temperatura há uma menor cobertura de CO sob a superfície de Pt, e assim um menor acoplamento dipolo-dipolo, conduzindo a um deslocamento para menores frequências das bandas relativas ao CO adsorvido, conforme é mostrado na Figura 14 [171].

Observa-se a banda respectiva à vibração do CO gasoso em 2180 e 2120cm<sup>-1</sup> [174]. Apresentam-se também as bandas correspondentes ao CO<sub>2</sub> adsorvido (2358 e 2340cm<sup>-1</sup>) [174], contudo estas deveriam aumentar de forma direta com a temperatura referindo ao aumento da conversão de CO durante a reação WGS, conforme será mostrado pelos testes catalíticos. Mas, as bandas negativas podem indicar que o CO<sub>2</sub> é rapidamente consumido sob a superfície, onde o consumo diminui com o aumento da temperatura, ou que o *background* é modificado com a adição da água à alimentação [175].

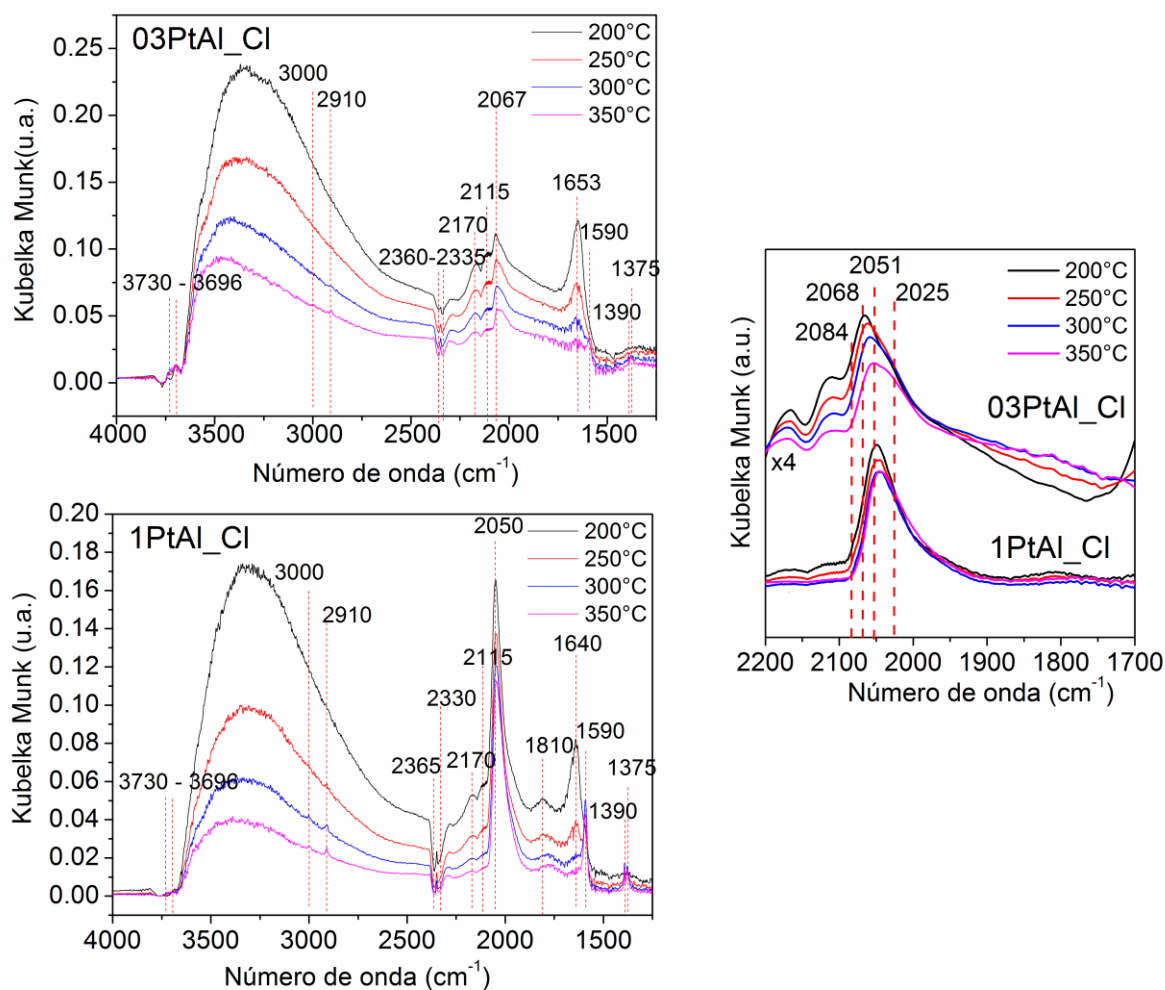


Figura 14: Espectros de DRIFT in situ dos catalisadores 03PtAl\_Cl e 1PtAl\_Cl durante a reação deslocamento gás-água.

A ampla banda entre  $3600$  a  $3000\text{cm}^{-1}$  deve-se à presença de estiramentos simétricos e assimétricos ( $3700$  e  $3200\text{cm}^{-1}$ ) da ligação OH na molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  [18] e a banda em  $1653$ - $1640\text{cm}^{-1}$  associa-se à deformação angular do modo de vibração OH das moléculas de água não dissociadas na superfície [171]. Bandas na região de  $3750\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de água no estado vapor adsorvidas sob a superfície [176]. Ao aumentar a temperatura, a intensidade das bandas relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos e a deformação angular, diminui, indicando a dessorção da água à alta temperatura (a partir de  $300^\circ\text{C}$ ).

A região de  $1700$  a  $1200\text{cm}^{-1}$  é característica da formação de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), e hidrogeno-carbonatos como formiatos ( $\text{HCOO}^-$ ) e carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ), contudo é difícil distinguir as espécies ligantes pois tanto carboxil como formiatos contém ligações C-H e C-O. A vibração do alongamento C-H corresponde a  $3000$ - $2900\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}} = 2900$  -  $2700\text{cm}^{-1}$ ), o alongamento simétrico a  $1394$  e  $1372\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S-OCO}} = 1400$  -  $1340\text{cm}^{-1}$ ) e o alongamento

assimétrico a  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{AS-OCO}} = 1620\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ) [177],[136]. A presença das bandas associadas à combinação  $\nu_{\text{C-H}} + \nu_{\text{OCO}}$  indicadas em  $2900\text{cm}^{-1}$  e em  $1394$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$  pode sugerir a formação de formiatos [136],[178]. Essas bandas são menos intensas e formadas em maiores temperaturas ( $350^\circ\text{C}$ ) na amostra de 03PtAl\_Cl, o que permite inferir que o teor de Pt influencia na taxa de formação de intermediários. Além disso, essa banda aumenta diretamente com a temperatura.

Autores relatam a formação de formiatos pela reação entre CO e grupos OH da superfície [179],[180], ou CO e H [181]. Outros afirmam que a geometria de adsorção do CO e OH sobre sítios Pt(111) não possibilita a formação de formiatos em apenas uma etapa, o CO se liga à superfície pelo átomo de C e os formiatos por dois átomos de oxigênio, assim o CO deve mudar de orientação para que haja a formação de formiato; além da necessidade quebra da ligação O-H para formar novas ligações C-O e C-H. Assim, estes afirmam que os formiatos são pela ligação de  $\text{CO}_2$  e H,  $\text{CO}_2$  e OH ou  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [122]. A sincronia entre a diminuição da banda em  $1653\text{-}1640\text{cm}^{-1}$  com o aumento das bandas  $1590$ ,  $1390\text{-}1375$  e na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  sugerem a formação dos formiatos a partir de espécies OH dissociadas da molécula de água.

Jacobs e colaboradores [182] afirmam que a decomposição dos formiatos, quebra da ligação C-H, é a etapa limitante da reação deslocamento gás-água, que pode ser catalisada pela adição íons de metais alcalinos. Os formiatos são decompostos em carbonatos, na presença de vapor, que são dessorvidos em  $\text{CO}_2$ . Apesar dos formiatos estarem sob a superfície, não é possível afirmar se são meros espectadores, não se envolvendo na formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  [122],[183] ou se contribuem de alguma forma para o mecanismo na reação WGS.

### 5.1.2. Testes Catalíticos

A atividade da reação deslocamento gás água foi avaliada no intervalo de temperatura de  $200$  a  $400^\circ\text{C}$  e as conversões de CO são apresentadas na Figura 15.

As conversões aumentam com o teor de platina, e as amostras sem cloro, em geral, têm uma maior conversão de CO em relação às amostras com cloro. Indicando, em primeiro instante, uma possível interferência do cloro na atividade. Contudo, para estudar a atividade catalítica específica, calculou-se a frequência de reação a partir do número de sítios de  $\text{Pt}^0$  obtidos pela análise de FTIR-CO, para a temperatura de reação de  $300^\circ\text{C}$ , representada pelo TOF na Tabela 12. Calculou-se também o TOF baseado no perímetro da nanopartícula de

platina (TOF') (Tabela 12), conforme descrito [24], a fim de determinar a atividade da interface metal-suporte. Como este TOF' considera uma razão de superfície/perímetro ( $D^2/D$ ), ele deve aumentar com o aumento do diâmetro, relação esta encontrada no trabalho referenciado [24].

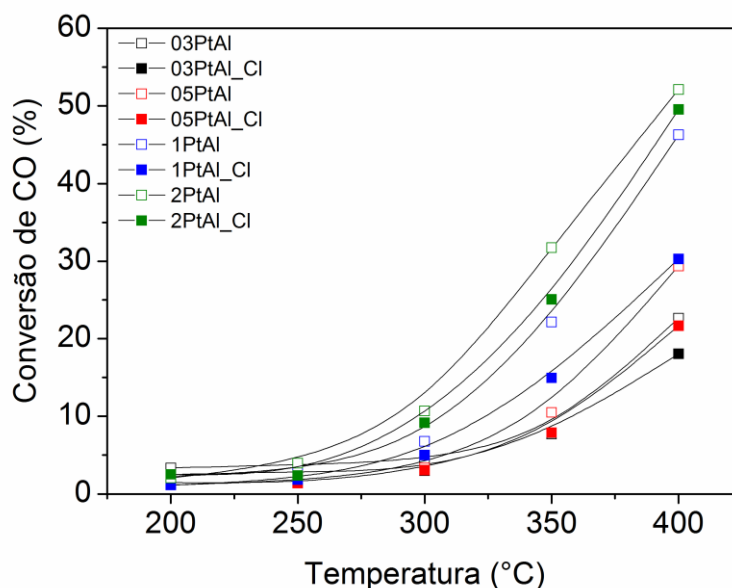


Figura 15: Conversão de CO para a reação deslocamento gás-água para os catalisadores xPtAl e xPtAl\_Cl.

Uma série de trabalhos na Literatura evidencia a participação de sítios interfaciais pela correspondência linear da atividade baseado no perímetro da interface com o tamanho de partícula [24] [27] [23], sugerindo o domínio de sítios ativos de baixa coordenação [27] [23] em contato com oxigênio do suporte na atividade. Neste trabalho, observando separadamente as séries de catalisadores ( $xPtAl$  e  $xPtAl_{Cl}$ ), tanto o TOF quanto o TOF' sugerem um aumento da atividade com a redução do teor/tamanho de partícula, para cada série. Os catalisadores sem cloro apresentam um menor tamanho de partícula e um espalhamento com o oxigênio muito maior que a série clorada, contudo, apresentam atividades similares para um mesmo teor de platina, indicam que a densidade de oxigênio sob a superfície da nanopartícula não governa a atividade. As atividades similares das amostras 2PtAl e 2PtAl\_Cl (TOF=0,19 e 0,20  $s^{-1}$ ) sugerem que que, apesar dos parâmetros estruturais serem bastante diferentes ( $N_{Pt-Pt}$  e  $N_{Pt-O}$ ), a distância de ligação  $R_{Pt-O}$  reflete em densidades eletrônicas da superfície da partícula similares ( $1,99 \pm 0,01$  e  $2,03 \pm 0,04$  Å).

Assim, considerando que as moléculas de reagentes CO e H<sub>2</sub>O são ativadas sobre a superfície metálica, onde o CO é oxidado e a água reduzida com a participação ou não das

espécies de carbonatos e formiatos observados sob a superfície, a distância de ligação deve servir como sonda da atividade catalítica. Logo, as densidades eletrônicas similares devem conduzir a atividades semelhantes. Não obstante, o aumento do teor leva a uma redução do TOF, e a distância de ligação é praticamente a mesma, por exemplo igual a  $1,99 \pm 0,01$  Å para as amostras 03PtAl e 2PtAl.

Tabela 12: Frequência de reação (TOF) e Frequência de reação baseado no perímetro das partículas de Pt (TOF<sup>p</sup>) dos catalisadores xPtAl, e xPtAl\_Cl a 300°C.

<b>Amostra</b>	<b>TOF</b> (s <sup>-1</sup> )	<b>TOF<sup>p</sup></b> x10 <sup>-11</sup> (μmol.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
03PtAl_Cl	0,46	5,61
05PtAl_Cl	0,40	4,35
1PtAl_Cl	0,20	2,30
2PtAl_Cl	0,20	2,37
03PtAl	0,55	1,69
05PtAl	0,43	-
1PtAl	0,22	0,71
2PtAl	0,19	0,63

Tal fato pode ser explicado pelos resultados das caracterizações de FTIR-CO, EXAFS e TPD-CO. Os resultados mostram que: com o aumento do teor de Pt, houve um aumento dos sítios de baixa coordenação sob a superfície, indicado pela vibração de CO ligado em forma de ponte (1800 cm<sup>-1</sup>) e CO ligado linearmente em sítios de maior densidade (2200 cm<sup>-1</sup>), devido à menor cobertura de oxigênio; e há uma forte adsorção de CO sob esses sítios. Estes convergem para uma menor acessibilidade dos sítios Pt<sup>0</sup> nos catalisadores com o aumento do teor de Pt. Isso acontece nas duas séries de catalisadores xPtAl e xPtAl\_Cl, portanto, a acessibilidade dos sítios depende do tamanho e da morfologia das partículas de Pt. Desta forma, o TOF calculado mostra uma redução da atividade com o teor devido à maior presença de sítios de baixa coordenação fortemente adsorvido ao CO nos catalisadores, os quais não são efetivos para a ativação do CO.

De acordo com a Literatura [6], uma maior cobertura de CO em maiores temperaturas pode modificar as etapas da reação WGS que envolve o CO, como a oxidação do CO e a formação de espécies carboxil. Simulações baseadas na cinética de Monte Carlo indicam que sob altas pressões parciais de CO, o CO se liga mais fortemente aos sítios *step* se superfícies

Pt (211), bloqueando a superfície e diminuindo os sítios disponíveis livres para a dissociação da água na reação WGS[129].

Diante disso, como o TOF calculado considera todos os sítios de Pt<sup>0</sup> que adsorvem o CO, mas nem todos participam da reação. Logo, o TOF calculado pode ser dito como aparente, e sugere-se que a atividade real dos catalisadores deve ser similar uma vez que a densidade eletrônica da superfície é a mesma, indicado pela mesma distância de ligação R<sub>Pt-O</sub>.

## 5.2. Catalisadores de platina suportados em alumina promovidos com céria (yCexPtAl e yCexPtAl\_Cl)

### 5.2.1. Caracterização dos Catalisadores

#### 5.2.1.1. Análise química

A quantificação dos componentes presentes nos catalisadores yCexPtAl\_Cl e yCexPtAl calcinados é mostrada na Tabela 13. Um alto teor de cloro é apresentado nas amostras sintetizadas com o precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> como já reportado anteriormente para as amostras xPtAl\_Cl, e em concordância com trabalhos com catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> utilizando o precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [13].

Tabela 13: Percentual em massa dos componentes para os catalisadores yCexPtAl\_Cl e yCexPtAl calcinados.

<b>Amostras Cloradas</b>	<b>%Pt</b>	<b>%Ce</b>	<b>%Cl</b>	<b>Cl/Ce</b>	<b>Amostras não cloradas</b>	<b>%Pt</b>	<b>%Ce</b>
<b>03PtAl_Cl</b>	0,22	-	0,30		<b>03PtAl</b>	0,19	-
<b>6Ce03PtAl_Cl</b>	0,20	3,26	0,29	8,9	<b>6Ce03PtAl</b>	0,20	3,29
<b>12Ce03PtAl_Cl</b>	0,16	5,75	0,27	4,7	<b>12Ce03PtAl</b>	0,16	5,83
<b>20Ce03PtAl_Cl</b>	0,16	10,0	0,18	1,8	-	-	-
<b>05PtAl_Cl</b>	0,29	-	0,43		<b>05PtAl</b>	0,31	-
<b>12Ce05PtAl_Cl</b>	0,25	5,90	0,36	6,1	<b>12Ce05PtAl</b>	0,31	4,34
<b>1PtAl_Cl</b>	0,69	-	0,94		<b>1PtAl</b>	0,69	-
<b>6Ce1PtAl_Cl</b>	0,57	3,01	0,86	28,6	<b>6Ce1PtAl</b>	0,63	3,11
<b>12Ce1PtAl_Cl</b>	0,56	6,61	0,80	12,1	<b>12Ce1PtAl</b>	0,57	5,89
<b>2PtAl_Cl</b>	1,25	-	1,48		<b>2PtAl</b>	1,27	-
<b>6Ce2PtAl_Cl</b>	1,69	4,51	1,29	28,6	-	-	-
<b>12Ce2PtAl_Cl</b>	0,91	5,81	1,18	20,3	<b>12Ce2PtAl</b>	1,02	5,97
<b>20Ce2PtAl_Cl</b>	0,87	9,11	0,92	10,1	-	-	-



O teor de céria impregnado foi cerca de metade do teórico. Apesar dessa discrepância, decidiu-se manter a mesma linha de nomenclatura utilizada para a série de platina – alumina, onde os catalisadores serão nomeados conforme o teor mássico teórico dos metais. Nota-se que o teor de platina decresce fracamente com o aumento do teor de cério.

### 5.2.1.2. Área superficial específica (Área BET)

As propriedades texturais dos catalisadores  $y\text{CexPtAl\_Cl}$  e  $y\text{CexPtAl}$  são apresentados na Tabela 14. A área superficial específica BET ( $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) diminui ligeiramente com o teor de céria, contudo essa redução é pouco significativa se a área for medida por grama de alumina. Nos catalisadores com menor teor de Pt, as propriedades texturais não modificam com o teor de cério. O que sugere que a estrutura do poro é mantida com a adição da céria e que não é obstruída pela céria. As menores áreas superficiais para os catalisadores  $y\text{CexPtAl\_Cl}$  em relação aos  $y\text{CexPtAl}$  sugerem uma dissolução da alumina pelo cloro provindo do precursor, causando uma modificação das propriedades texturais.

Tabela 14: Propriedade texturais dos catalisadores  $y\text{CexPtAl\_Cl}$  e  $y\text{CexPtAl}$ .

<b>Amostra</b> <b>Clorada</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math></b> <b>(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Vp</b> <b>(<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b><math>t_p</math></b> <b>(nm)</b>	<b>Amostra</b> <b>não-clorada</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math></b> <b>(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Vp</b> <b>(<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b><math>t_p</math></b> <b>(nm)</b>
Al	300	0,31	1,03	-	-	-	-
<b>03PtAl_Cl</b>	251	0,25	1,00	<b>03PtAl</b>	314	0,35	1,1
<b>6Ce03PtAl_Cl</b>	251	0,29	1,15	<b>6Ce03PtAl</b>	276	0,30	1,1
<b>12Ce03PtAl_Cl</b>	251	0,26	1,04	<b>12Ce03PtAl</b>	281	0,27	1,0
<b>20Ce03PtAl_Cl</b>	211	0,23	1,09	-	-	-	-
<b>05PtAl_Cl</b>	288	0,26	0,90	<b>05PtAl</b>	274	0,34	1,2
<b>12Ce05PtAl_Cl</b>	231	0,26	1,13	<b>12Ce05PtAl</b>	281	0,27	1,0
<b>1PtAl_Cl</b>	263	0,29	1,10	<b>1PtAl</b>	314	0,31	1,0
<b>6Ce1PtAl_Cl</b>	246	0,26	1,06	<b>6Ce1PtAl</b>	259	0,30	1,2
<b>12Ce1PtAl_Cl</b>	208	0,25	1,20	<b>12Ce1PtAl</b>	252	0,28	1,1
<b>2PtAl_Cl</b>	295	0,24	0,81	<b>2PtAl</b>	300	0,34	1,1
<b>6Ce2PtAl_Cl</b>	270	0,29	1,07	-	-	-	-
<b>12Ce2PtAl_Cl</b>	220	0,25	1,14	<b>12Ce2PtAl</b>	276	0,30	1,1
<b>20Ce2PtAl_Cl</b>	219	0,23	1,05	-	-	-	-

### 5.2.1.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras  $y\text{Ce}_x\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}$  são apresentados na Figura 16. A fase da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 00-048-0367) ( $2\theta = 31,7; 37,5; 45,7; 56,6; 60,7; 66,5; 84,6^\circ$ ) está presente em todas as amostras. A ausência de picos referentes à fase da platina seja no estado óxido ou metálico indica a alta dispersão de nanopartículas de Pt. Picos referentes à fase fluorita da céria ( $\text{CeO}_2$ ) (JCPDS 00-004-0593) são detectáveis nas amostras  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}$  e  $y\text{Ce}_x\text{PtAl\_Cl}$  ( $2\theta = 28,5; 33,3; 47,5; 56,4; 59,2; 69,5; 76,8; 79,2; 88,4^\circ$ ), exceto nas amostras  $6\text{Ce}_x\text{PtAl}$ , onde sugere-se uma maior dispersão dos cristalitos. O tamanho do cristalito da  $\text{CeO}_2$  calculado pela equação de Scherer (Equação 2) são apresentados na Tabela 15.

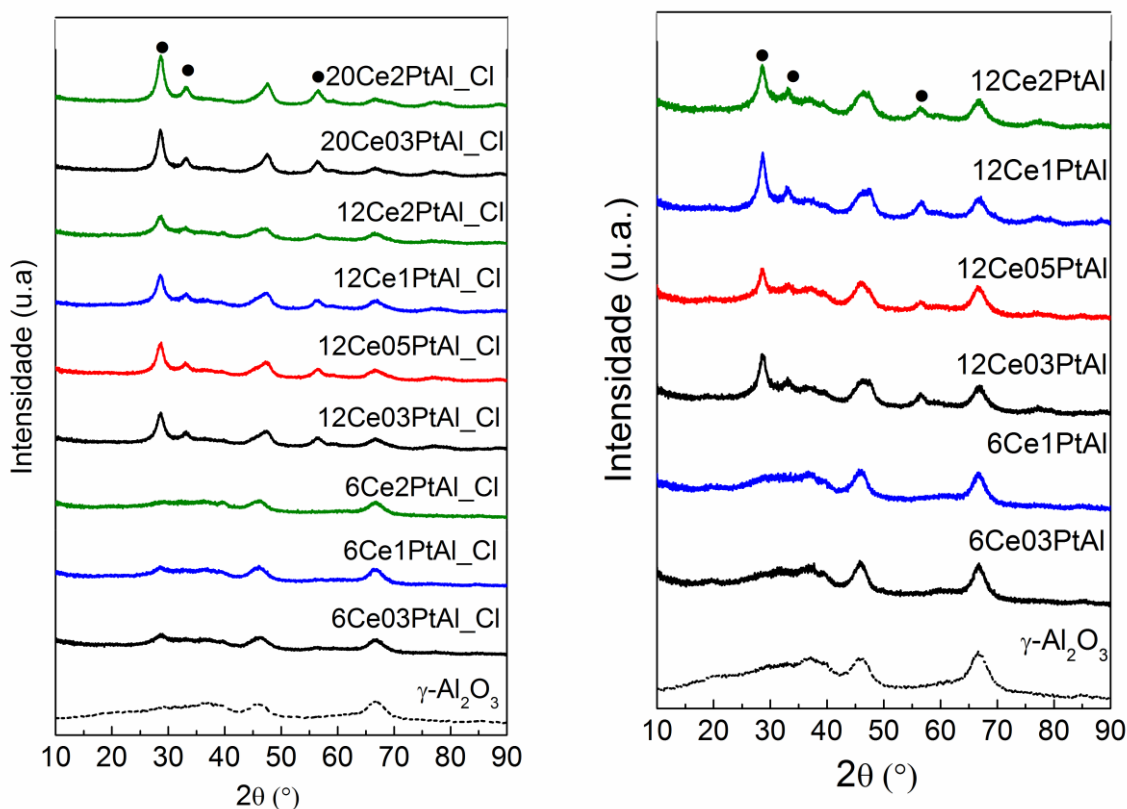


Figura 16: Difratograma de raios X para as amostras  $y\text{Ce}_x\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}$  calcinadas. (•) Indica a fase fluorita  $\text{CeO}_2$ .

Nas amostras sem cloro,  $6\text{Ce}_x\text{PtAl}$ , a difração da fase fluorita é pouco intensa, o que indica que uma pequena fração da céria se cristaliza na forma de grandes cristais. Com o aumento do teor de Ce de 6 para 12% a quantidade de grandes cristalitos de céria aumenta, e assim, uma maior fração de céria se cristaliza na fase fluorita. Com 12% cristalitos na ordem de 7nm são formados. Os dados texturais (Tabela 14) sugerem que estes devem ser formados na superfície externa aos poros do suporte.

O aumento do tamanho do cristalito com o teor de céria também é observado nas amostras cloradas ( $y\text{Ce}x\text{PtAl\_Cl}$ ). Entretanto, o cloro favorece a presença da fase fluorita nas amostras com 6% de Ce, indicando que este modifica o grau de cristalização da céria.

Tabela 15: Tamanho médio do cristalito de  $\text{CeO}_2$  ( $D_{\text{Ce}}$ ) obtido por DRX para os catalisadores  $y\text{Ce}x\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}x\text{PtAl}$ .

<b>Amostras</b>	<b><math>D_{\text{Ce}}</math></b>	<b>Amostras</b>	<b><math>D_{\text{Ce}}</math></b>
<b>Cloradas</b>	<b>(nm)</b>	<b>não cloradas</b>	<b>(nm)</b>
<b>6Ce03PtAl_Cl</b>	4,5	<b>6Ce03PtAl*</b>	-
<b>12Ce03PtAl_Cl</b>	5,6	<b>12Ce03PtAl</b>	6,7
<b>20Ce03PtAl_Cl</b>	6,6	<b>12Ce05PtAl</b>	6,9
<b>12Ce05PtAl_Cl</b>	6,2	<b>6Ce1PtAl*</b>	-
<b>6Ce1PtAl_Cl</b>	4,9	<b>12Ce1PtAl</b>	6,7
<b>12Ce1PtAl_Cl</b>	5,8	<b>12Ce2PtAl</b>	7,1
<b>6Ce2PtAl_Cl</b>	2,0	-	-
<b>12Ce2PtAl_Cl</b>	5,9	-	-
<b>20Ce2PtAl_Cl</b>	6,0	-	-

\*Não observado

#### 5.2.1.4. *Redução à temperatura programada (TPR – $\text{H}_2$ )*

Os perfis de redução dos catalisadores  $y\text{Ce}x\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}x\text{PtAl}$  são apresentados na Figura 17, agrupados de acordo com o teor de Pt. Nota-se, em geral, dois picos de redução, um em temperaturas mais baixas (LT  $\sim 200^\circ\text{C}$ ) e outro em temperaturas maiores (HT  $\sim 400^\circ\text{C}$ ).

A redução da platina suportada em alumina ocorre nesta região conforme já discutido. Contudo, a parte ‘bulk’ da céria pode-se reduzir a temperatura mais altas,  $750^\circ\text{C}$ , e a superfície pode ocorrer em  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  [184], esta última pode ser facilitada pela interação com metais nobres [52]. Estudos reportam o aumento da redutibilidade da céria devido à interação metal –  $\text{CeO}_2$  [54]. Logo, na região de HT é possível a redução da céria superficial em contato com o metal, bem como a quebra de espécies Pt-O- $\text{CeO}_2$  formadas durante a calcinação [185]. Desta forma, os perfis de redução das amostras  $y\text{Ce}x\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}x\text{PtAl}$  na região de alta temperatura podem ser assimilados à redução da platina e céria superficial. O cálculo de consumo de hidrogênio a partir dos perfis abaixo de  $500^\circ\text{C}$  (Tabela 16) aponta para

um aumento com o teor de céria, sugerindo, portanto, que a céria também se reduz nesta região.

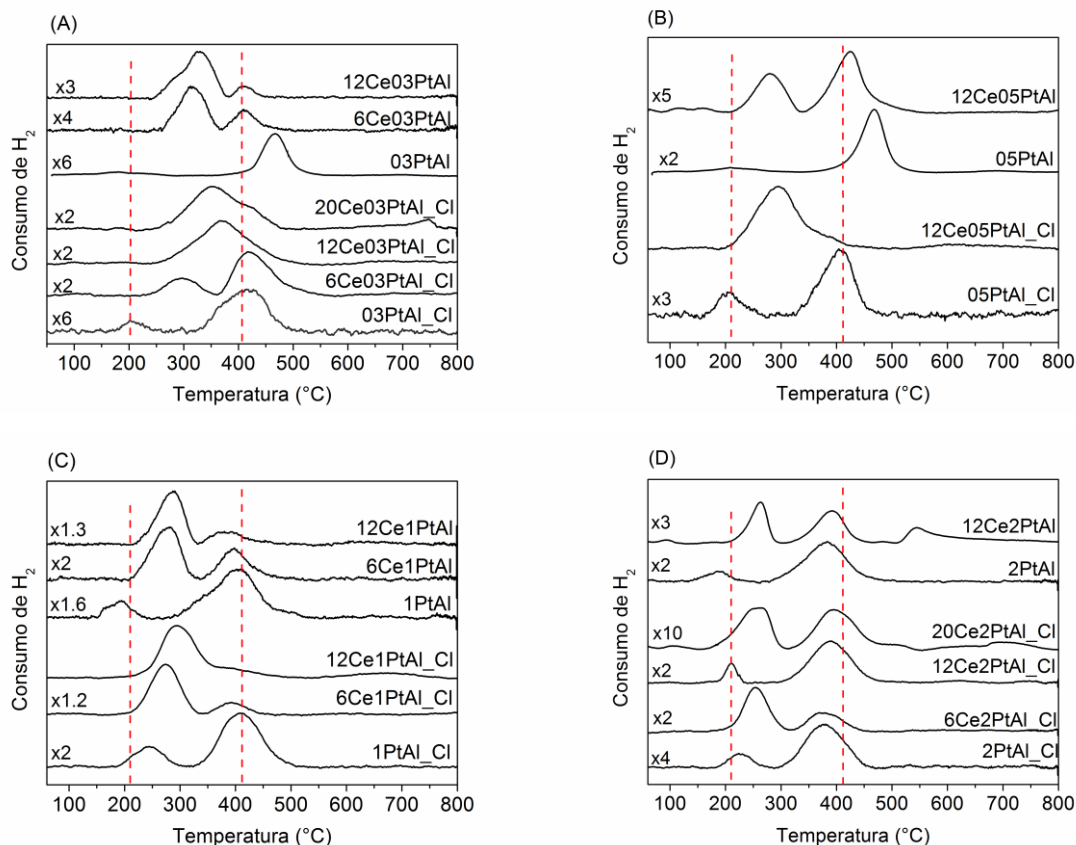


Figura 17: Perfil de consumo de hidrogênio dos catalisadores (A)  $y\text{Ce}_03\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}_03\text{PtAl}$ ; (B)  $y\text{Ce}_05\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}_05\text{PtAl}$ ; (C)  $y\text{Ce}_1\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}_1\text{PtAl}$ ; (D)  $y\text{Ce}_2\text{PtAl\_Cl}$  e  $y\text{Ce}_2\text{PtAl}$ .

Para as amostras sem Cl, a temperatura de redução na região HT diminui com o aumento do teor de céria. Conforme é indicado para catalisadores com baixo teor de Pt na Figura 17 (A), com redução a  $468^\circ\text{C}$ ,  $410^\circ\text{C}$  e  $408^\circ\text{C}$  para  $03\text{PtAl}$ ,  $6\text{Ce}03\text{PtAl}$  e  $12\text{Ce}03\text{PtAl}$ ; e nos catalisadores com alto teor de Pt (Figura 17 (C)), reduzindo em  $405^\circ\text{C}$ ,  $395^\circ\text{C}$  e  $375^\circ\text{C}$  para as amostras  $1\text{PtAl}$ ,  $6\text{Ce}1\text{PtAl}$  e  $12\text{Ce}1\text{PtAl}$ . Além do deslocamento, grande parte das espécies que se reduzem na região HT passam a reduzir na região de LT, com o aumento da céria, como se pode verificar pela intensidade dos picos. Desta forma, considerando que o mecanismo de redução ocorre via vacâncias aniônicas [155], o aumento do teor de céria facilita o *spillover* de hidrogênio entre sítios de Pt pela formação de Pt-H com assistência da  $\text{Pt}^0$  [156], e também o *spillover* de H a partir de sítios de  $\text{Pt}^0$  para as partícula de  $\text{CeO}_2$  [99], favorecendo a redução de sítios de Pt e da superfície da céria em menores temperaturas. É razoável considerar que há um aumento das vacâncias aniônicas com a adição de céria, uma vez que esta pode estar diminuindo o tamanho de partícula de platina, bem como criar

defeitos na estrutura da céria pela interação platina-céria [53]. Entretanto, o aumento do teor de céria, ao mesmo tempo, também dificulta a redução das partículas de platina que se reduzem na região de LT, por exemplo, 315 e 330°C para 6Ce03PtAl e 12Ce03PtAl; e 190°C, 275°C, 290°C para as amostras 1PtAl, 6Ce1PtAl e 12Ce1PtAl. Assim, parte das partículas da platina tem uma forte interação com o suporte, e assim uma maior temperatura de redução.

Verificando o comportamento de redução com a o aumento do teor de platina, para um mesmo teor de céria, nota-se uma tendência de aumento da temperatura na região de HT (12Ce03PtAl=330°C, 12Ce05PtAl=425°C, 12Ce1PtAl=380°C e 12Ce2PtAl=390°C), provavelmente, devido a redução de vacâncias com o aumento do tamanho de partícula de Pt, que assim dificultam a o *spillover* de H entre as espécies Pt<sup>0</sup>, assim como entre as espécies de Pt e CeO<sub>x</sub>. Enquanto que, na região de redução LT, há um decréscimo na temperatura, com o teor de Pt (12Ce03PtAl=411°C, 12Ce05PtAl=280°C, 12Ce1PtAl=288°C e 12Ce2PtAl=260°C). Isto indica que também há frações de espécies de platina com uma menor interação com o suporte, garantindo, possivelmente, uma maior transferência de H entre as espécies de Pt e Ce favorecendo a redução. Um pico de redução a 550°C na amostra 12Ce2PtAl pode ser assimilada à redução de óxido de cério bulk [186], o qual tem uma forte interação com o suporte.

Nas amostras com Cl, com baixo teor de Pt (Figura 17 A e Figura 17 B), o aumento da céria conduz à unificação do pico de redução traduzindo uma maior uniformidade das espécies. O aumento do teor de Pt e Ce na amostras yCexPtAl\_Cl pode levar à formação de espécies CeOCl [187] ou Ce(OH)<sub>2</sub>Cl [188] pela substituição de íons oxigênio da rede da céria pelo cloro em atmosfera redutora, o que pode levar a uma redução da quimissorção de H na céria [186],[189], devido ao bloqueio das vacâncias, inibindo o processo de *spillover* [185] A maior facilidade de redução na região LT para as amostras 12Ce2PtAl\_Cl (210°C) em relação à 6Ce2PtAl\_Cl (250°C), indicam uma possível interferência do cloro na interação metal-suporte, contudo, o aumento do teor de cério pode diluir este efeito e amenizar essa interferência, aumentando a temperatura de redução na região de LT para a amostra 20Ce2PtAl\_Cl (260°C). Logo, o cloro pode mudar a reatividade da céria com a alumina e assim modificar a redução das espécies PtO<sub>x</sub> e CeO<sub>x</sub> superficiais.

Picos de redução a 700°C na amostra 20Ce2PtAl indicam a redução da céria bulk [184] ou a redução de espécies CeOAl<sub>3</sub> formadas com céria dispersa na alumina [190]. Logo, a redução das espécies nesse complexo sistema CeO<sub>2</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende do teor de céria e da força de interação entre as espécies de platina suportadas e o suporte, que por sua vez é pode modificado pelo teor de cloro.

Em geral, há um maior consumo de hidrogênio para as amostras cloradas (yCexPtAl\_Cl), conforme é indicado pela Tabela 16. Este fato sugere, que cloro modifica a interação da céria com a alumina, e conseqüentemente a adsorção de hidrogênio nos sítios de Pt/Ce [186].

Tabela 16: Quantificação do consumo de hidrogênio para os catalisadores yCexPtAl\_Cl e yCexPtAl.

<b>Amostras Cloradas</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub> (μmols.g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>)</b>	<b>Amostras não cloradas</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub> (μmols.g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>)</b>
<b>03PtAl_Cl</b>	76	<b>03PtAl</b>	95
<b>6Ce03PtAl_Cl</b>	163	<b>6Ce03PtAl</b>	75
<b>12Ce03PtAl_Cl</b>	186	<b>12Ce03PtAl</b>	111
<b>20Ce03PtAl_Cl</b>	199	-	-
<b>05PtAl_Cl</b>	78	<b>05PtAl</b>	162
<b>12Ce05PtAl_Cl</b>	195	<b>12Ce05PtAl</b>	276
<b>1PtAl_Cl</b>	167	<b>1PtAl</b>	180
<b>6Ce1PtAl_Cl</b>	176	<b>6Ce1PtAl</b>	208
<b>12Ce1PtAl_Cl</b>	252	<b>12Ce1PtAl</b>	229
<b>2PtAl_Cl</b>	240	<b>2PtAl</b>	380
<b>6Ce2PtAl_Cl</b>	349	-	-
<b>12Ce2PtAl_Cl</b>	352	<b>12Ce2PtAl</b>	297
<b>20Ce2PtAl_Cl</b>	364	-	-

#### **5.2.1.5. Espectroscopia de transmissão na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Adsorção de CO (FTIR-CO)**

Para analisar o efeito da adição de céria na densidade eletrônica superficial das espécies de platina, os espectros de infravermelho com CO adsorvido para as amostras 03PtAl/03PtAl\_Cl, 05PtAl/05PtAl\_Cl, 1PtAl/1PtAl\_Cl e 2PtAl/2PtAl\_Cl promovidas com céria são mostrados na Figura 18 (A-D). Bandas em região de alta frequência (em 2084, 2068, 2051 e 2025 cm<sup>-1</sup>), e baixa frequência (1807cm<sup>-1</sup>) são indicadas nos espectros.

Nas amostras livres de Cl, a adição de céria sob catalisadores com baixo teor de Pt, acarretam em deslocamento dentro do erro experimental (4cm<sup>-1</sup>), sugerindo que não há mudanças significativas de densidade eletrônica nas espécies que adsorvem o CO. Porém, o efeito da céria nas amostras com alto teor de Pt, especificamente na amostra 1PtAl, leva a um

deslocamento do pico principal de  $2051\text{ cm}^{-1}$ , na amostra não promovida, para  $2068\text{ cm}^{-1}$  na amostra  $12\text{Ce}1\text{PtAl}$ , acompanhando uma redução da banda em  $2025\text{ cm}^{-1}$  e em baixa frequência ( $1807\text{ cm}^{-1}$ ), além de um aumento na banda de maior frequência  $2084\text{ cm}^{-1}$ . Este último fato também ocorre nas amostras com  $2\text{PtAl}$ . As bandas em  $2068\text{--}2025\text{ cm}^{-1}$  são assimiladas à adsorção do CO *on-top* (linear) nos sítios  $\text{Pt}^0$  [25], onde menores frequências são associadas a sítios de defeitos, com maior densidade eletrônica. A banda em  $2084\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao CO ligado linearmente a platina deficiente de elétron como  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $1 > \delta$ ) [159]. Assim, a adição de céria leva a um aumento da adsorção de CO sob sítios de  $\text{Pt}^0$  de maior coordenação ( $2068\text{ cm}^{-1}$ ), bem como uma maior adsorção sob sítios de menor densidade eletrônica  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $1 > \delta$ ) ( $2084\text{ cm}^{-1}$ ). Isto sugere que há uma menor retro-doação de elétrons do orbital d da platina para o orbital  $2\pi^*$  antiligante do CO [191],[192], enfraquecendo a ligação metal-CO.

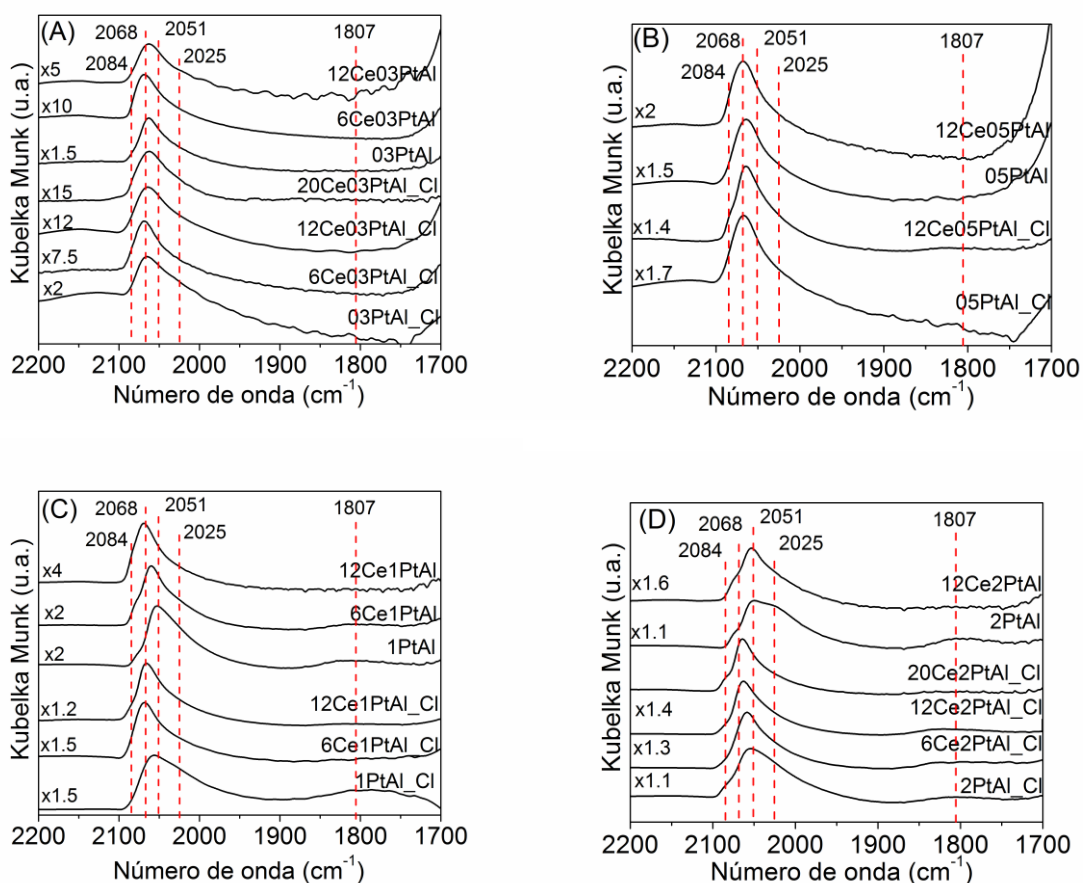


Figura 18: Espectro de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores (A)  $\gamma\text{Ce}03\text{PtAl\_Cl}$  e  $\gamma\text{Ce}03\text{PtAl}$ ; (B)  $\gamma\text{Ce}05\text{PtAl\_Cl}$  e  $\gamma\text{Ce}05\text{PtAl}$ ; (C)  $\gamma\text{Ce}1\text{PtAl\_Cl}$  e  $\gamma\text{Ce}1\text{PtAl}$ ; (D)  $\gamma\text{Ce}2\text{PtAl\_Cl}$  e  $\gamma\text{Ce}2\text{PtAl}$  reduzidos.

Conforme discutido nos dados de TPR, pode-se formar vacâncias na superfície da céria após a redução a  $500^\circ\text{C}$ , devido à interação platina – céria. Por conseguinte, pode-se propor uma interação entre o oxigênio da céria e a platina, como  $\text{Pt-O-Ce}$ , que dificultaria a

redução da platina próxima à carga negativa do oxigênio, ou seja, o oxigênio da céria retiraria densidade eletrônica da platina [193]. Ou que ainda, há uma transferência eletrônica espontânea quando nanopartículas de platina estão em contato com a céria nanoestruturada, resultando em partículas positivamente carregadas e gerando centros de  $Ce^{+3}$  vizinhos ao limite da partícula [53]. Assim, as espécies de platina com menor densidade eletrônica levaria a vibrações C-O em maiores frequências [194]. Nos catalisadores com baixo teor de Pt, essa transferência de elétrons não é notável nas frequências vibracionais. Trabalhos mostram uma insensibilidade da vibração do CO quando se trata de clusters pequenos com grande quantidade de CO adsorvido, onde há a uma transferência eletrônica reversa, retrodoação de elétrons da céria para a platina, e assim, o *spillover* de oxigênio da céria para os clusters pequenos é pouco notável [194].

O aumento do teor de céria também reduz as frequências na região de baixo número de onda ( $1807\text{ cm}^{-1}$ ), o qual pode estar relacionado ao bloqueio de partículas de platina com alta densidade eletrônica pela céria [158], dificultando a adsorção em ponte [18]. A ausência de bandas associadas ao CO adsorvido na interface Pt-Ce ( $1740\text{ cm}^{-1}$  [195],[196]), ou CO em sítios Ce (IV) e Ce(III) ( $2120\text{ cm}^{-1}$ ) [195],[197],[198] indicam a preferência de adsorção do CO em sítios de Pt [199].

Nas amostras cloradas, observa-se este mesmo comportamento. Todavia, as amostras cloradas apresentam um deslocamento do pico principal para maiores número de onda em relação as não-cloradas, que pode ser relacionado ao decréscimo da densidade eletrônica da Pt, na presença dos íons  $Cl^-$  (acceptor de elétrons) [158].

A quantificação de sítios de  $Pt^0$  na superfície disponíveis ao CO é mostrada na Tabela 17. A quantidade de sítios diminui com o aumento do teor de céria, sugerindo uma obstrução geométrica dos sítios pela céria. Trabalhos relatam que a forte interação entre a platina e a  $CeO_2$  pode favorecer a migração de espécies de céria para a superfície da platina, perdendo a sua propriedade de quimissorção [158]. Esta redução da quantidade de sítios adsorvidos ao CO também pode ser uma consequência do aumento de sítios óxidos de Pt, os quais podem reduzir a área devido ao menor coeficiente de extinção em relação aos sítios reduzidos [161]. Assim, uma maior quantidade de sítios disponíveis ao CO para as amostras  $yCexPtAl_{-Cl}$  em relação às  $yCexPtAl$  sugerem que o cloro modifica o grau de oxidação da platina, e/ou que este modifica a interação da céria - alumina ocasionando alterações na geometria da céria, e propiciando, talvez, uma maior disponibilidade de sítios  $Pt^0$ .



Tabela 17: Quantificação dos sítios Pt<sup>0</sup> superficiais ( $\Theta_{Pt^0}$ ), para os catalisadores  $\gamma$ CexPtAl<sub>2</sub>Cl e  $\gamma$ CexPtAl, obtido pelas medidas de FTIR-CO.

<b>Amostra</b> <b>Clorada</b>	<b><math>\Theta_{Pt^0}</math></b> <b>(mol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)x10<sup>6</sup></b>	<b>Amostra</b> <b>não-clorada</b>	<b><math>\Theta_{Pt^0}</math></b> <b>(mol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)x10<sup>6</sup></b>
<b>03PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	4,0	<b>03PtAl</b>	4,9
<b>6Ce03PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	3,7	<b>6Ce03PtAl</b>	2,4
<b>12Ce03PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	3,9	<b>12Ce03PtAl</b>	2,2
<b>20Ce03PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	4,3	-	-
<b>05PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	4,8	<b>05PtAl</b>	4,9
<b>12Ce05PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	5,6	<b>12Ce05PtAl</b>	3,8
<b>1PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	15,6	<b>1PtAl</b>	18,8
<b>6Ce1PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	14,6	<b>6Ce1PtAl</b>	16,2
<b>12Ce1PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	11,9	<b>12Ce1PtAl</b>	8,8
<b>2PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	28,7	<b>2PtAl</b>	34,4
<b>6Ce2PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	29,2	-	-
<b>12Ce2PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	20,9	<b>12Ce2PtAl</b>	23,6
<b>20Ce2PtAl<sub>2</sub>Cl</b>	18,6	-	-

#### 5.2.1.6. *Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) - Borda LIII Pt*

A fim de investigar o efeito do Ce na estrutura da platina, a técnica de XAS foi realizada na borda LIII da Pt. Os parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste dos dados de EXAFS das amostras  $\gamma$ CexPtAl<sub>2</sub>Cl e  $\gamma$ CexPtAl a temperatura ambiente sob H<sub>2</sub>, após a redução, são apresentados na Tabela 18. As oscilações de EXAFS no espaço K e a magnitude da transformada de Fourier (espaço R) são ilustrados junto aos ajustes na Figura 4A - 6A, no Apêndice. A primeira esfera de coordenação foi ajustada com os espalhamentos Pt-Pt e Pt-O. A partir do número de coordenação Pt-Pt e distância de ligação, considerando um modelo octaédrico da partícula [144], calculou-se ao tamanho de partícula (Equação 29 e 30) , e o diâmetro de partícula (D) é apresentado junto à Tabela 18.

Tabela 18 : Parâmetros estruturais dos catalisadores  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}$ , e  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}_{-}\text{Cl}$  obtidos por EXAFS após a redução a temperatura ambiente

Amostra	$N_{\text{Pt-Pt}}$	$R_{\text{Pt-Pt}}$	$N_{\text{Pt-O}}$	$R_{\text{Pt-O}}$	$\sigma_{\text{Pt-Pt}} (\times 10^{-3})$	$\sigma_{\text{Pt-O}} (\times 10^{-3})$	$D^{(a)}$ (nm)
03PtAl <sub>-</sub> Cl	8,10±0,002	2,75± 0,001	0,73±0,07	1,99±0,01	5,51±0,12	8,23±1,57	1,3
6Ce03PtAl <sub>-</sub> Cl	7,99±0,35	2,74±0,003	1,04±0,12	2,01±0,01	7,95±0,35	8,23±1,57	1,3
12Ce03PtAl <sub>-</sub> Cl	6,21±0,42	2,74±0,004	1,26±0,16	2,01±0,01	7,64±0,50	8,23±1,57	0,9
05PtAl <sub>-</sub> Cl	8,23±0,002	2,75±0,002	0,56±0,07	2,02±0,02	5,89±0,32	8,23±1,57	1,4
12Ce05PtAl <sub>-</sub> Cl	7,28±0,53	2,75±0,004	1,19±0,18	2,01±0,01	8,14±0,56	8,23±1,57	1,1
1PtAl <sub>-</sub> Cl	8,35±0,04	2,75±0,002	0,45±0,09	2,02±0,02	6,56±0,20	8,23±1,57	1,4
6Ce1PtAl <sub>-</sub> Cl	7,08±0,36	2,74±0,003	1,20±0,16	2,00±0,01	5,71±0,35	8,23±1,57	1,1
12Ce1PAI <sub>-</sub> Cl	5,56±0,32	2,74±0,004	1,16±0,11	2,01±0,01	5,71±0,40	8,23±1,57	0,9
2PtAl <sub>-</sub> Cl	8,40±0,09	2,75±0,001	0,18±0,04	2,04±0,02	5,08±0,15	8,23±1,57	1,4
6Ce2PtAl <sub>-</sub> Cl	7,38±0,22	2,74±0,00	0,55±0,09	2,02±0,02	6,09±0,21	8,23±1,57	1,1
12Ce2PtAl <sub>-</sub> Cl	7,04±0,22	2,74±0,002	0,48±0,07	2,00±0,02	7,93±0,25	8,23±1,57	1,1
20Ce2PtAl <sub>-</sub> Cl	5,54±0,43	2,73±0,006	1,04±0,13	2,01±0,01	9,72±0,68	8,23±1,57	0,8
03PtAl	4,40±0,03	2,75±0,004	1,78±0,13	1,99±0,01	4,65±0,45	3,72±0,92	0,7
6Ce03PtAl	4,15±0,48	2,75±0,01	2,06±0,14	2,00±0,01	6,55±0,83	3,72±0,92	0,7
1PtAl	4,51± 0,31	2,75± 0,004	1,67± 0,12	2,01± 0,01	5,50±0,46	3,72±0,92	0,7
6Ce1PtAl	3,65± 0,44	2,75±0,01	2,13±0,14	2,01±0,01	6,33±0,87	3,72±0,92	0,7
12Ce1PtAl	3,60±0,07	2,75±0,01	2,17±0,42	2,00±0,02	7,24±2,37	3,72±0,92	0,7
2PtAl	4,62±0,39	2,75±0,001	1,24±0,13	1,99±0,01	6,29±0,61	3,72±0,92	0,8
12Ce2PtAl	4,60± 0,04	2,74±0,004	1,41±0,12	2,00± 0,01	7,48±0,72	3,72±0,92	0,7

(a) Diâmetro médio de partícula de Pt de acordo com a correlação de EXAFS [144].

Dados dos padrões:  $E_0(\text{Pt-Pt}) = 8$ ;  $S_0(\text{Pt-Pt}) = 0,8$ ;  $R_{\text{Pt}}^0 = 2,77 \pm 0,004$ .  $E_0(\text{Pt-O}) = 11,5$ ,  
 $S_0(\text{Pt-O}) = 0,9$ ;  $R_{\text{Pt-O}} = 2,01 \pm 0,03$ .

O número de coordenação Pt-Pt ( $N_{\text{Pt-Pt}}$ ) diminui com o teor de cério, enquanto que o número de coordenação Pt-O ( $N_{\text{Pt-O}}$ ) aumenta, por exemplo  $N_{\text{Pt-Pt}}$  é igual a  $4,51 \pm 0,31$ ,  $3,65 \pm 0,44$ ,  $3,60 \pm 0,07$  e  $N_{\text{Pt-O}}$  corresponde a  $1,67 \pm 0,12$ ,  $2,13 \pm 0,14$ ,  $2,17 \pm 0,42$  para as amostras

1PtAl, 6Ce1PtAl e 12Ce1PtAl. Este comportamento se estende a todos os teores de platina e céria, para as séries com os precursores clorados e não clorados. Logo, a adição da céria provoca a redução do tamanho de partícula, indicando que a interação da platina com a céria dificulta a mobilidade das partículas e assim a aglomeração, garantindo, portanto uma maior estabilização das nanopartículas [59].

O aumento da coordenação com o oxigênio com o teor de céria, sugere que, diferentemente dos catalisadores  $x\text{PtAl}$  e  $x\text{PtAl}_{\text{Cl}}$ , onde se observou uma interação com o oxigênio da superfície da nanopartícula e/ou suporte via Pt-O-Pt, nos promovidos há a interação Pt-O-Ce, onde a céria interage com a platina por meio de oxigênios da superfície. Desta forma, nas amostras não promovidas (via interação Pt-O-Pt), um átomo de oxigênio ( $\text{O}^{\cdot}$ ) na superfície neutraliza 2 cargas de platina, enquanto que nas promovidas com céria (via interação Pt-O-Ce), um oxigênio ( $\text{O}^{\cdot}$ ) neutraliza 1 carga de platina, provocando assim um aumento da densidade de oxigênio para cada platina, nas amostras com céria. A redução do tamanho e o aumento do grau de cobertura de oxigênio também está em concordância com o fato de que a energia livre para a reação  $\text{Pt} + \text{O}_x \leftrightarrow \text{PtO}_x$  aumenta com a curvatura da superfície, tornando as pequenas partículas mais reativas ao oxigênio [14]. Pode-se afirmar, que as nanopartículas de Pt, por sua vez, são altamente sensíveis à interação metal - suporte.

Comparando o efeito da adição de céria sob as amostras  $y\text{CexPtAl}$  e  $y\text{CexPtAl}_{\text{Cl}}$ , nota-se que a redução do tamanho e o aumento da cobertura de oxigênio é menor nas primeiras, visto que o  $N_{\text{Pt-Pt}}$  para a amostra  $2\text{PtAl}_{\text{Cl}} = 8,40 \pm 0,09$ ; e para  $12\text{Ce}2\text{PtAl}_{\text{Cl}} = 7,04 \pm 0,22$ . Enquanto que no catalisador  $2\text{PtAl} = 4,62 \pm 0,39$  e  $12\text{Ce}2\text{PtAl} = 4,60 \pm 0,04$ . Isto deve-se ao fato de que as amostras não promovidas sem cloro,  $x\text{PtAl}$ , já estão bem dispersas, já que correlações da Literatura indicam que  $N_{\text{Pt-Pt}} = 4.0$  corresponde a praticamente 100% de dispersão [79]. Logo, nas amostras já bem dispersas não se tem um efeito significativo da estabilização das partículas de platina pela céria.

Observa-se que, mesmo com a adição de céria aos catalisadores de platina sintetizados com precursor clorado, estes ainda apresentam maior número de coordenação Pt-Pt e menor número de coordenação Pt-O que as amostras  $y\text{CexPtAl}$ , conforme foi discutido para as amostras de platina-alumina. Sugerindo, a primeiro instante menores partículas nas amostras sem cloro, contudo, pode-se tratar de partículas com morfologias diferentes.

Excepcionalmente, nas amostras cloradas, com maior teor de Pt, há uma redução no número de coordenação Pt-O com o teor de céria ( $N_{\text{Pt-O}}$  para  $6\text{Ce}1\text{PtAl}_{\text{Cl}} = 1,20 \pm 0,16$  e  $6\text{Ce}2\text{PtAl}_{\text{Cl}} = 0,55 \pm 0,09$  enquanto que  $12\text{Ce}1\text{PtAl}_{\text{Cl}} = 1,16 \pm 0,11$  e  $12\text{Ce}2\text{PtAl}_{\text{Cl}} = 0,48 \pm 0,07$ ), mesmo com a redução do número de coordenação Pt-Pt ( $N_{\text{Pt-Pt}}$  para

$6\text{Ce}1\text{PtAl\_Cl} = 7,08 \pm 0,36$  e  $6\text{Ce}2\text{PtAl\_Cl} = 7,38 \pm 0,22$  enquanto que  $12\text{Ce}1\text{PtAl\_Cl} = 5,56 \pm 0,32$  e  $12\text{Ce}2\text{PtAl\_Cl} = 7,04 \pm 0,22$ ). Assim, as amostras com uma alta razão Cl/Ce apresentam uma maior dificuldade em interagir com o oxigênio, sugerindo uma menor interação com a céria (Pt-O-Ce).

O grau de redução da platina também pode ser analisado pelos dados de XANES. A distribuição das espécies  $\text{Pt}^0$  e Pt-O obtido por combinação linear (LCA) é mostrado na Tabela 19. Conforme foi observado pelos dados de EXAFS, o grau de redução diminui com o aumento do teor de céria, tanto para as amostras  $y\text{CexPtAl\_Cl}$  quanto  $y\text{CexPtAl}$ . Por exemplo, o teor de  $\text{Pt}^0$  para os catalisadores 1PtAl, 6Ce1PtAl e 12Ce1PtAl são 78,3, 72,5 e 66,5%, respectivamente. Para amostras com mesmo teor de céria, conforme o esperado, o grau de redução aumenta com o teor de platina nas amostras  $y\text{CexPtAl}$  (68,2 e 72,5%  $\text{Pt}^0$  para 6Ce03PtAl e 6Ce1PtAl). O que acontece também nas amostras cloradas,  $y\text{CexPtAl\_Cl}$  (92,0, 90,3 e 96,6%  $\text{Pt}^0$  para 6Ce03PtAl\_Cl, 6Ce1PtAl\_Cl e 6Ce2PtAl\_Cl).

Tabela 19: Percentual de platina reduzida ( $\text{Pt}^0$ ) e platina oxidada (Pt-O) dos catalisadores  $x\text{PtAl\_Cl}/x\text{PtAl}$  e  $y\text{CexPtAl\_Cl}/y\text{CexPtAl}$  reduzidos obtida pela análise de combinação linear do espectro de XANES e a razão mássica de Ce/Pt e Cl/Ce obtida por XRF.

Amostra Clorada	%Pt <sup>0</sup>	%Pt <sup>+4</sup>	Ce/Pt	Cl/Ce x(10 <sup>2</sup> )	Amostra Não-Clorada	%Pt <sup>0</sup>	%Pt <sup>+4</sup>	Ce/Pt
03PtAl_Cl	91,6	8,4	-	8,9	03PtAl	73,4	26,6	-
6Ce03PtAl_Cl	92,0	8,0	16	4,7	6Ce03PtAl	68,2	31,8	16
12Ce03PtAl_Cl	88,9	11,1	36	1,8	12Ce03PtAl	-	-	36
05PtAl_Cl	97,5	2,5	-	-	05PtAl	-	-	-
12Ce05PtAl_Cl	89,2	10,8	24	6,1	12Ce05PtAl	-	-	14
1PtAl_Cl	96,2	3,8	-	-	1PtAl	78,3	21,7	-
6Ce1PtAl_Cl	90,3	9,7	5	28,5	6Ce1PtAl	72,5	27,5	5
12Ce1PtAl_Cl	88,2	11,8	12	12,1	12Ce1PtAl	66,5	34,5	10
2PtAl_Cl	97,7	2,3	-	-	2PtAl	87,0	13,0	-
6Ce2PtAl_Cl	96,6	2,4	3	28,6	-	-	-	-
12Ce2PtAl_Cl	98,5	1,5	6	20,3	12Ce2PtAl	85,2	14,8	6
20Ce2PtAl_Cl	92,3	7,7	10	10,1	-	-	-	-

Assim como colocado em discussão das amostras de platina alumina, os dados de infravermelho indicam: a ausência das bandas respectivas à platina oxidada ( $\text{Pt}^{+4}$ ) sugerindo que espécies mais oxidadas podem estar inacessíveis ao CO [22] ou são altamente reativas levando a formação de  $\text{CO}_2$  [164], mas que há interação com o oxigênio, conforme é indicado por bandas de platina eletropositiva [159], uma vez que o oxigênio modifica a superfície da platina [165]. Isto posto junto aos dados de XAS, os quais indicam a presença de espalhamentos Pt-Pt referentes à folha metálica e Pt-O referente ao padrão  $\text{PtO}_2$ , e a ausência de espalhamento Pt-Pt referente ao óxido, sugere-se um modelo de partícula onde esta é composta no seu interior por sítios  $\text{Pt}^0$  e em sua superfície por sítios  $\text{Pt}^0$  e  $\text{Pt}^{+4}$ , onde este último indicaria a interação da platina com oxigênio da superfície e/ou do suporte (alumina) e/ou da céria. Logo, pode-se afirmar que a céria afeta a reatividade da nanopartícula de Pt com o oxigênio, a qual está correlacionada ao tamanho de partícula e à morfologia das nanopartículas. Um aumento do teor de céria provoca a tamanhos de partícula menores e mais reativas ao oxigênio.

Assim como nas amostras não promovidas, a distância de ligação Pt-Pt e Pt-O reflete a densidade eletrônica do interior e da superfície da nanopartícula promovida com Ce. As distâncias de ligação são apresentadas na Tabela 18. Nas amostras  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}_{-}\text{Cl}$ , há uma ligeira contração da distância de ligação Pt-Pt com o teor de céria ( $03\text{PtAl}_{-}\text{Cl}=2,75\pm 0,001$  e  $12\text{Ce}03\text{PtAl}_{-}\text{Cl}=2,74\pm 0,004$ ;  $2\text{PtAl}_{-}\text{Cl}=2,75\pm 0,001$ ;  $20\text{Ce}2\text{PtAl}_{-}\text{Cl}=2,73\pm 0,006\text{Å}$ ), o que está relacionado ao decréscimo do tamanho de partícula, conforme foi mostrado pelos dados de DFT para os clusters  $\text{Pt}_{10}$ ,  $\text{Pt}_{13}$  e  $\text{Pt}_{19}$ , em concordância com a Literatura [169], [167]. Nas amostras  $y\text{Ce}_x\text{PtAl}$  essa contração não é observada para os teores de 0.3 a 1%Pt, onde a distância é mantida em 2.75 Å, devido à compensação do efeito com o alongamento provocado pela aumento da interação com o oxigênio ( $N_{\text{Pt-O}} = 1,67\pm 0,12$  e  $2,16\pm 0,22$  para  $1\text{PtAl}$  e  $12\text{Ce}1\text{PtAl}$ , respectivamente).

Um trabalho recente mostra a relaxação da distância de ligação  $R_{\text{Cu-O}}$  em nanopartículas de cobre quando estas são promovidas com céria, e a expansão aumenta com o decréscimo do teor de céria, mantendo o número de coordenação Cu-Cu e Cu-O constantes [26]. Diferentemente, os dados deste presente trabalho indicam que a promoção da céria leva a uma redução na coordenação Pt-Pt e um aumento da coordenação Pt-O, mas a distância  $R_{\text{Pt-O}}$  é mantida, dentro das variações do erro do parâmetro, ou seja, esta não é afetada pela interação Pt-O-Ce. Por exemplo,  $R_{\text{Pt-O}} = 2,02\pm 0,02/ 2,01\pm 0,01$  para  $1\text{PtAl}_{-}\text{Cl}/1\text{PtAl}$  e  $2,01\pm 0,01$  para  $12\text{Ce}1\text{PtAl}_{-}\text{Cl}$  e  $12\text{Ce}1\text{PtAl}$ . Isto mostra a similaridade de densidade eletrônica da superfície das partículas de platina suportadas em alumina promovidas com céria.

### 5.2.1.7. *Microscopia Eletrônica de varredura por transmissão (STEM)*

O tamanho das partículas de platina nas amostras promovidas com céria também foi obtido por imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão. O pequeno contraste entre as partículas de platina e céria nas imagens, indica uma dificuldade em diferenciá-las.

O mapeamento de uma imagem da amostra  $12\text{Ce}03\text{PtAl}$  com energia dispersiva de raios X permitiu localizar os diferentes elementos (Pt, Ce, Al, O) presentes no catalisador, conforme mostra a Figura 19. Nota-se que há uma dificuldade da localização das partículas de platina, uma vez que a partícula é muito instável e muito pequena ( $<2\text{nm}$ ), não tendo resolução para determiná-las com o escaneamento pontual. Logo, a localização da platina obtida pelo mapeamento é apenas ruído. Contudo, é razoável sugerir que as que partículas maiores ( $>4\text{ nm}$ ) sejam referentes à céria, e portando, sem incluir estas na contagem, estimou-se o tamanho médio das partículas de platina. A contagem do diâmetro das partículas de platina nas imagens STEM permitiu o cálculo do tamanho médio e sua distribuição, conforme é mostrado na Figura 20 e 21, com os respectivos histogramas.

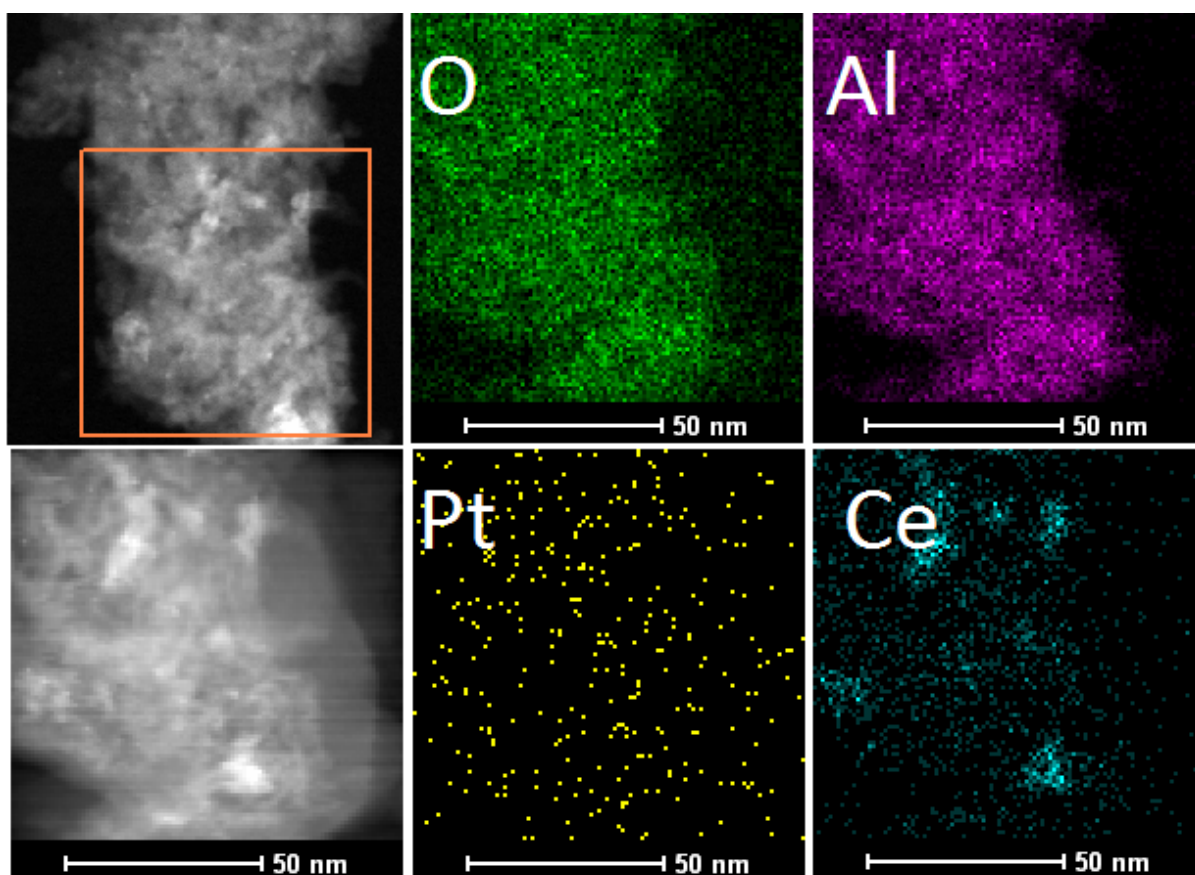


Figura 19: Mapeamento EDX da imagem HAADF-STEM para o catalisador  $12\text{Ce}03\text{PtAl}$  reduzido com a localização pontual dos elementos: oxigênio (O), alumínio (Al), platina (Pt) e cério (Ce).

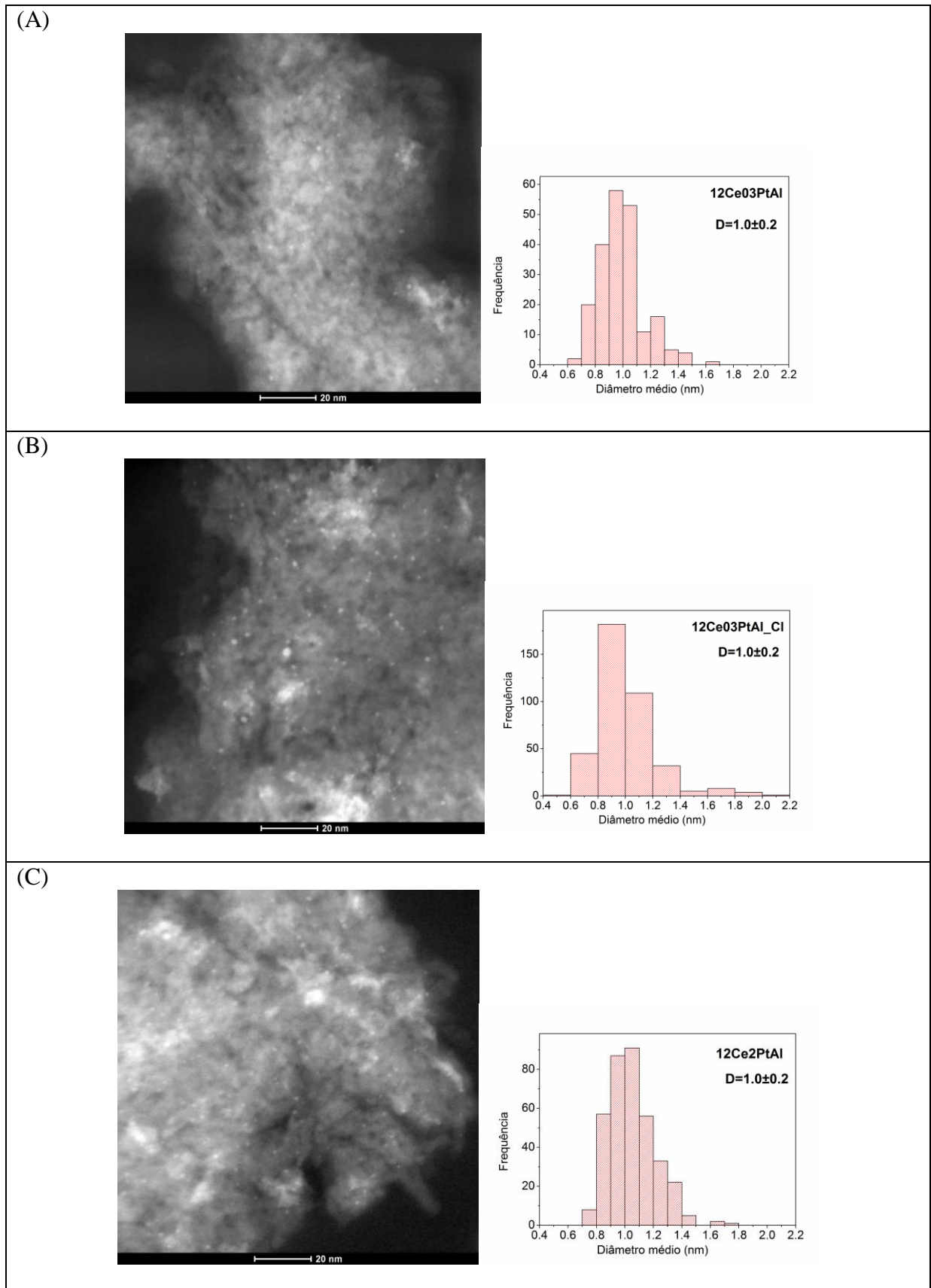


Figura 20: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (A) 12Ce03PtAl (B) 12Ce03PtAl\_Cl, (C) 12Ce2PtAl e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina (D).

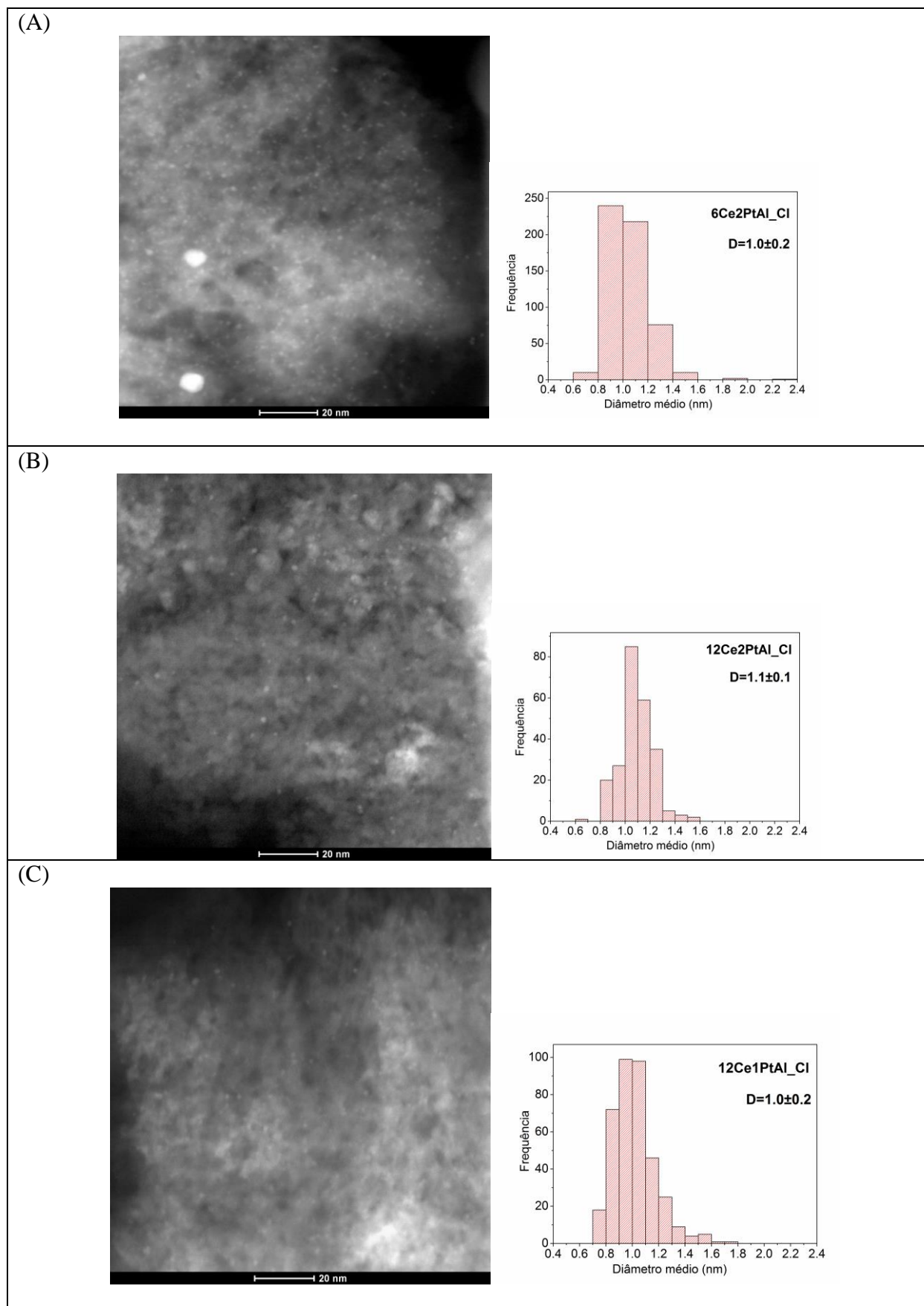


Figura 21: Imagem HAADF-STEM para os catalisadores reduzidos (A) 6Ce<sub>2</sub>PtAl\_Cl, (B) 12Ce<sub>2</sub>PtAl\_Cl e (C) 12Ce<sub>1</sub>PtAl\_Cl e seus correspondentes histogramas com a distribuição de tamanho e tamanho médio da partícula de platina (D).



Na Tabela 20, apresentam-se os diâmetros médios segundo as imagens ( $D_{STEM}$ ) e segundo as correlações de EXAFS ( $D_{EXAFS}$ ). Assim como os dados de EXAFS, os dados de STEM indicam uma redução no tamanho da partícula com o teor de céria (por exemplo,  $1,4\pm 0,6$  nm,  $1,0\pm 0,2$  nm e  $1,1\pm 0,1$  nm para as amostras 2PtAl\_Cl, 6Ce2PtAl\_Cl e 12Ce2PtAl\_Cl, respectivamente). Para amostras com o mesmo teor de céria, o aumento do teor de platina provoca um ligeiro aumento do tamanho médio das nanopartículas (12Ce03PtAl\_Cl =  $1,0\pm 0,2$ ; 12Ce1PtAl\_Cl =  $1,0\pm 0,2$ , 12Ce2PtAl\_Cl =  $1,1\pm 0,1$  nm), conferindo o papel do cério na estabilidade das partículas.

Tabela 20: Diâmetro médio da partícula de platina obtido por microscopia ( $D_{STEM}$ ) e pela correlação de EXAFS ( $D_{EXAFS}$ ) para os catalisadores  $yCexPtAl$ , e  $yCexPtAl\_Cl$

Amostra	$D_{STEM}$ (nm)	$D_{EXAFS}$ (nm)
12Ce03PtAl_Cl	$1,0\pm 0,2$	0,9
1PtAl_Cl	$1,3\pm 0,4$	1,4
12Ce1PtAl_Cl	$1,0\pm 0,2$	0,9
2PtAl_Cl	$1,4\pm 0,6$	1,4
6Ce2PtAl_Cl	$1,0\pm 0,2$	1,1
12Ce2PtAl_Cl	$1,1\pm 0,1$	1,1
12Ce03PtAl	$1,0\pm 0,2$	-
2PtAl	$1,2\pm 0,2$	0,8
12Ce2PtAl	$1,0\pm 0,2$	0,7

Uma maior diferença entre os resultados de EXAFS e STEM para a amostra 12Ce2PtAl (0,74 e  $1,0\pm 0,2$  nm, respectivamente) pode sugerir, assim como nas amostras  $xPtAl$ , uma mudança de morfologia causada pela alta cobertura de oxigênio (alto número de coordenação Pt-O,  $N_{Pt-O} = 1.4$ ). Sugerindo uma morfologia das partículas de Pt do tipo “flat” com uma maior interação com o suporte [110]. Logo, uma reconfiguração entre os átomos criando uma camada desorganizada como Pt-O-Pt e Pt-O-Ce-O-Pt, onde o oxigênio referente à interação com o suporte ou com a céria interage com espécies de platina do interior da partícula, diminuindo os vizinhos Pt-Pt do interior/número de coordenação, e assim sugerindo um menor tamanho de partícula na análise de EXAFS, onde o número de coordenação Pt-Pt se estenderia apenas ao espalhamento no interior da partícula, e não abrangeria à superfície.

Portanto, pode-se afirmar que os valores de diâmetro médio da partícula de platina são plausíveis, uma vez que uma técnica pontual (STEM) e *bulk* (EXAFS) obtiveram valores muito próximos, mesmo em uma escala muito pequena.

#### 5.2.1.8. *Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) – Borda da Ce*

Para entender melhor a modificação na estrutura dos catalisadores de platina com a adição de céria, é importante investigar o estado de oxidação das partículas de céria. O experimento foi realizado para as amostras 12Ce03PtAl e 12Ce2PtAl cloradas e não cloradas, com as amostras frescas (calcinadas) e após a redução. A análise dos espectros de XANES pelo método de ajuste de picos permitiu estimar a distribuição de espécies  $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$ , conforme é mostrado na Tabela 21. Os espectros das amostras reduzidas são mostrados na Figura 22.

Nas amostras calcinadas, as amostras são compostas majoritariamente pelo óxido  $CeO_2$ . Após a redução, há uma redução parcial das espécies  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$ , conforme sugerido pelas análises de TPR, onde haveria a redução da céria em temperaturas abaixo de  $500^\circ C$ .

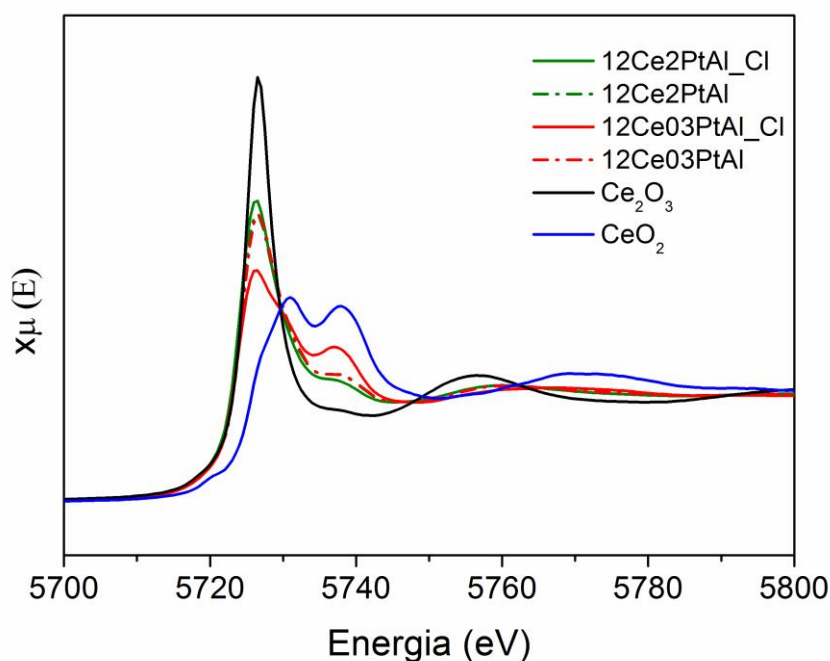


Figura 22: Espectro de XANES na borda LIII Ce dos catalisadores 12CexPtAl\_Cl e 12CexPtAl reduzidos.

De acordo com a Literatura, a formação de  $Ce^{+3}$  se dá concomitantemente com a depleção de oxigênio e formação de vacâncias ( $2CeO_2 \leftrightarrow Ce_2O_3 + 1/2 O_2$ ), onde uma menor

energia de formação é relacionada a menores tamanhos de partícula de céria [200], e também à interação metal – suporte [200] [53]. A interação Pt-O-Ce pode permitir a redução da céria pela transferência de elétrons da platina para a céria, bem como a transferência do oxigênio da céria para a platina [53]. Esta última transferência vai depender do contato entre o oxigênio removido e a platina [201],[18].

Tabela 21: Percentual de  $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$  obtida pela análise do espectro de XANES dos catalisadores 12Ce03PtAl, 12Ce03PtAl\_Cl, 12Ce2PtAl e 12Ce2PtAl\_Cl calcinados e reduzidos.

Condição	Amostras cloradas		Amostras não cloradas			
		%Ce <sup>+3</sup>	%Ce <sup>+4</sup>		%Ce <sup>+3</sup>	%Ce <sup>+4</sup>
<b>Calcinados</b>	12Ce03PtAl_Cl	0	100	12Ce03PtAl	0	100
	12Ce2PtAl_Cl	2	98	12Ce2PtAl	1	99
<b>Reduzidos</b>	12Ce03PtAl_Cl	41	59	12Ce03PtAl	65	35
	12Ce2PtAl_Cl	71	29	12Ce2PtAl	66	54

Diante destes fatores, os resultados da análise de DRX indicam que as amostras 12Ce03PtAl e 12Ce2PtAl apresentam praticamente o mesmo tamanho de cristalito de céria (em torno de 7nm), e a análise de XANES na borda da Ce indica uma mesma percentagem de céria reduzida (65%Ce<sup>+3</sup>) (Tabela 21), sugerindo que o grau de redução da céria pode estar relacionado ao tamanho do cristalito.

Nas amostras cloradas, o teor de  $Ce^{+3}$  aumenta com o teor de Pt, o que pode estar diretamente relacionado ao aumento do teor de cloro do precursor de Pt. Na Literatura, reporta-se que catalisadores Pt-Zn/CeO<sub>2</sub> (2%Pt m/m) sintetizados com os precursores H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> e Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> indicam que após a redução a 500°C há um maior percentual de espécies  $Ce^{+3}$ , obtido por XPS, sob os catalisadores preparados com o sal clorado (30%) em relação ao sal não clorado (20%) [185]. Os autores afirmam que apesar da razão molar Ce/Cl ser menor que 1 (0.2), pode-se afirmar que isto se deve à formação de microfases CeOCl em uma pequena fração da superfície, uma vez que se tem baixo teor de platina/cloro. Assim, os íons cloreto aumentam a redutibilidade da céria, mas diminuem seu efeito promotor na reação de hidrogenação do crotonaldeído devido à formação de espécies Ce-O-Cl na superfície. O estado de oxidação da céria em catalisadores Pd-Ce co-impregnado em alumina também foi estudado em trabalhos mais antigos [202]. Estes verificaram que a céria reage com cloro provindo do precursor formando espécies oxigeno-cloradas Ce<sup>III</sup> OCl ou hidroxí-cloradas Ce<sup>III</sup> (OH)<sub>2</sub> Cl, estabilizando o metal de terra rara no seu estado reduzido. Assim o aumento do teor

de platina/íons Cl incrementa a redução da céria [185],[202], onde os íons Cl<sup>-</sup> podem substituir os íons O<sup>-2</sup> da rede da céria CeO<sub>2</sub>, durante tratamento redutor, formando espécies como CeOCl, estabilizando as espécies Ce<sup>+3</sup>.

Desta forma, nos catalisadores clorados, o grau de redução da céria não permite avaliar sua capacidade de estocagem de oxigênio, uma vez que apesar de apresentar mais vacâncias, estas são estabilizadas, impedindo a interconversão entre os estados Ce<sup>+3</sup> e Ce<sup>+4</sup>, comprometendo sua capacidade redox.

#### **5.2.1.9. Espectroscopia de reflectância difusa na região de infravermelho com Transformada de Fourier – Reação deslocamento gás-água (DRIFT in situ)**

Um consenso geral sobre o mecanismo atuante na reação deslocamento gás água ainda não foi alcançado. A fim de estudar os possíveis mecanismos vigentes nas amostras aqui sintetizadas, realizou-se experimento de infravermelho durante as reações deslocamento gás água para os catalisadores 12Ce03PtAl\_Cl e 12Ce1PtAl\_Cl, conforme apresentado na Figura 23. Apresenta-se também, os espectros das amostras não promovidas junto aos promovidos na temperatura de 300°C sob WGS.

Observa-se que nas amostras com Ce, uma banda adicional em (2200-2000cm<sup>-1</sup>) poderia estar inclusa no espectro, a qual está relacionada com a adsorção de CO em átomos metálicos interagindo com íons Ce<sup>+3</sup> do suporte, esta banda é reportada em trabalhos com Pd/CeO<sub>2</sub> [136], Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> [203] indicando a formação de vacâncias na superfície da céria. Como estas bandas coincidem com a região do CO gasoso, e não foi observado nos experimentos de FTIR-CO, sugere-se que não há adsorção de CO em sítios de céria durante a reação WGS.

Os espectros mostram, assim como nas amostras não promovidas, a adsorção do CO sobre sítios de Pt<sup>0</sup> no modo linear (2050-2056 cm<sup>-1</sup>), e adsorção sobre sítios de Pt<sup>0</sup> de maior densidade eletrônica na forma bidentada (1800 cm<sup>-1</sup>) sob os catalisadores com maior teor de Pt, promovidos ou não. Diferentemente do que foi observado nos experimentos de FTIR-CO, na amostra 12Ce1PtAl\_Cl sob reação a baixa temperatura (200 e 250°C), esses sítios de maior densidade eletrônica estão mais disponíveis ao CO, sugerindo uma menor cobertura da céria sob condição reacional.

Além disso, há um aumento significativo da formação de carbonatos com a adição da céria às amostras PtAl, indicado pelo aumento da intensidade das bandas 3000, 2900, 1590, 1394 e 1372cm<sup>-1</sup>, sugerindo uma maior formação de formiatos/carboxilatos/carbonatos. Nas amostras 03PtAl\_Cl, estas espécies eram formadas apenas em 350°C, quando promovidas

estas são observadas desde 200°C. Assim, pode-se sugerir que a céria promove a formação de formiatos, pela ligação do CO com grupos hidroxil (OH) sob a superfície da Ce parcialmente reduzida [119]. Estas espécies são estáveis e não se decompõem em temperaturas menores que 350°C.

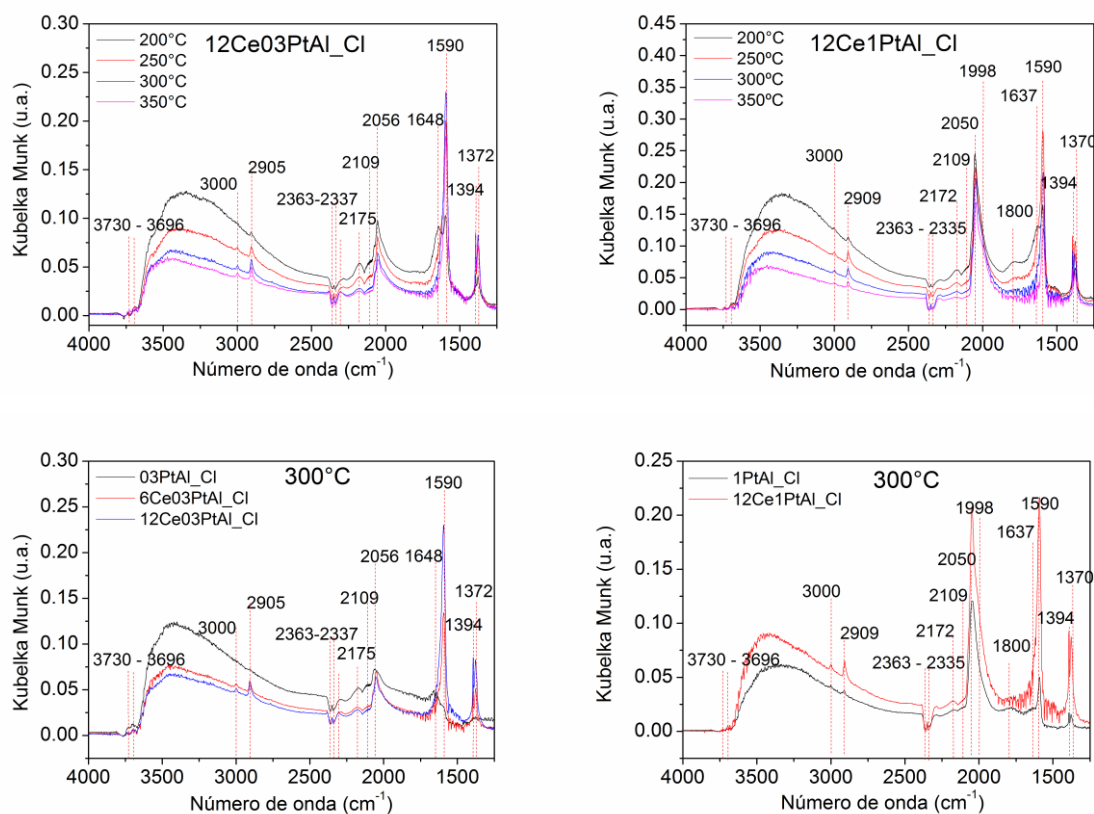


Figura 23: Espectros de DRIFT in situ durante a reação deslocamento gás-água dos catalisadores (A) 12Ce03PtAl\_Cl, (B) 12Ce1PtAl\_Cl (C) 03PtAl\_Cl, 6Ce03PtAl\_Cl e 12Ce03PtAl\_Cl a 300°C (D) 1PtAl\_Cl e 12Ce1PtAl\_Cl a 300°C.

Na Literatura, propõem-se mecanismos com formiatos como intermediários para descrever a reação WGS sobre metal promovido com Ce [119]. Trabalhos com catalisadores Pt/Ce afirma que a etapa limitante é a quebra da ligação C-H do formiato da superfície [204]. Enquanto que, cálculos de densidade teórica funcional (DFT) [122] mostram que a reação deslocamento gás água na Pt(111) procede via o intermediário carboxil, e que espécies de formiato são observadas experimentalmente, porém são apenas espectadores. Cálculos teóricos mostram a larga barreira de ativação existente para decompor os formiatos, fazendo com que o mecanismo com esses intermediários seja dificultado [205]. Informações concretas sobre a participação de intermediários no mecanismo são obtidas com estudos de modulação do espectro de infravermelho [203], onde as resoluções em fase de cada banda indicam a

participação ou não de cada espécie durante a reação. Estudos com catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> indicam a presença de bandas de formiato e carboxilato prevalecem sob o espectro resolvido, sugerindo que estes sejam intermediários da reação[203], e que carbonatos (1500-1400 cm<sup>-1</sup>) e formiatos bidentados (1550, 1370 cm<sup>-1</sup>) são espectadores.

Estudos de modulação de espectros de DRIFTS com ciclos de CO + H<sub>2</sub>O/CO, avaliam as variações da ligação do CO com os diferentes sítios de platina, na presença de água [175]. Os resultados mostram que para catalisadores Pt/SiO<sub>2</sub> as bandas referentes ao formiato/carbonato desaparecem nos espectros resolvidos no domínio de fase, sugerindo que estes são apenas espectadores da reação deslocamento gás – água. Ou que, estas espécies respondem rapidamente à modulação dos reagentes levando à formação de produtos, participando da reação, e que estas são menores que o tempo de resolução da medida. Logo, os autores não descartam a hipótese da participação dos formiatos como intermediários. Enquanto que para os catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> sinais de carboxilato (1620 cm<sup>-1</sup>) e formiatos (1590 cm<sup>-1</sup>) prevaleceram sob o espectro resolvido, indicando que são intermediários ativos. Os resultados também mostram que todos os sítios de maior e menor coordenação ( 2080, 2060 e 2042 cm<sup>-1</sup>) participam da reação na amostra Pt/CeO<sub>2</sub>, mas que os de menor coordenação respondem mais rapidamente à modulação, sugerindo uma maior participação destes na cinética da reação. Enquanto que nas amostras em sílica o sinal em 2042 cm<sup>-1</sup>, referente à adsorção de CO em sítios de baixa coordenação, não é bem definido, sugerindo que este sítio não participa da reação, e que provavelmente se liga formetente ao CO, permanecendo adsorvidas durante a reação.

Este fato relatado sobre as amostras Pt/SiO<sub>2</sub> [175] corrobora com os dados de platina – alumina reportados neste presente trabalho, onde pelos dados de atividade (TOF) foi sugerido que os sítios de menor coordenação não participam da reação devido à forte adsorção de CO presente nas amostras com maior de metálico. Diferentemente, para os catalisadores promovidos com céria, espera-se que a interface com a céria pode favorecer a oxidação destes sítios por meio da transferência de oxigênio [206], a qual, supostamente, não ocorre sobre a alumina, assim como pode diminuir a força de ligação Pt-CO [207],[206].

Contudo, conforme afirmado por Ribeiro [16], o mecanismo de reação WGS em catalisadores suportados por Ce pode ser uma função da condição reacional. Portanto, apesar de notar um aumento de carbonatos, carboxilatos e formiatos com a adição da céria, não se pode afirmar, com as caracterizações até então obtidas, sobre o mecanismo da reação sob as amostras promovidas em relação às não promovidas  $xPtAl$  e  $xPtAl\_Cl$ .

### 5.2.2. Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados nas temperaturas de 200 a 400°C e as conversões são apresentadas na Figura 24, sendo agrupadas por teor de Pt. Em geral, há um aumento da conversão de CO com o aumento do teor de Pt e com o teor de céria. Para melhor avaliar a atividade catalítica, calculou-se o TOF a 300°C, considerando a quantidade de  $Pt^0$  na superfície das partículas conforme obtido pelos dados de FTIR-CO (Equação 33 e 34). Os valores de TOF são apresentados na Tabela 22, com a razão mássica de Ce/Pt obtida por XRF e o diâmetro médio da partícula de platina obtida por EXAFS.

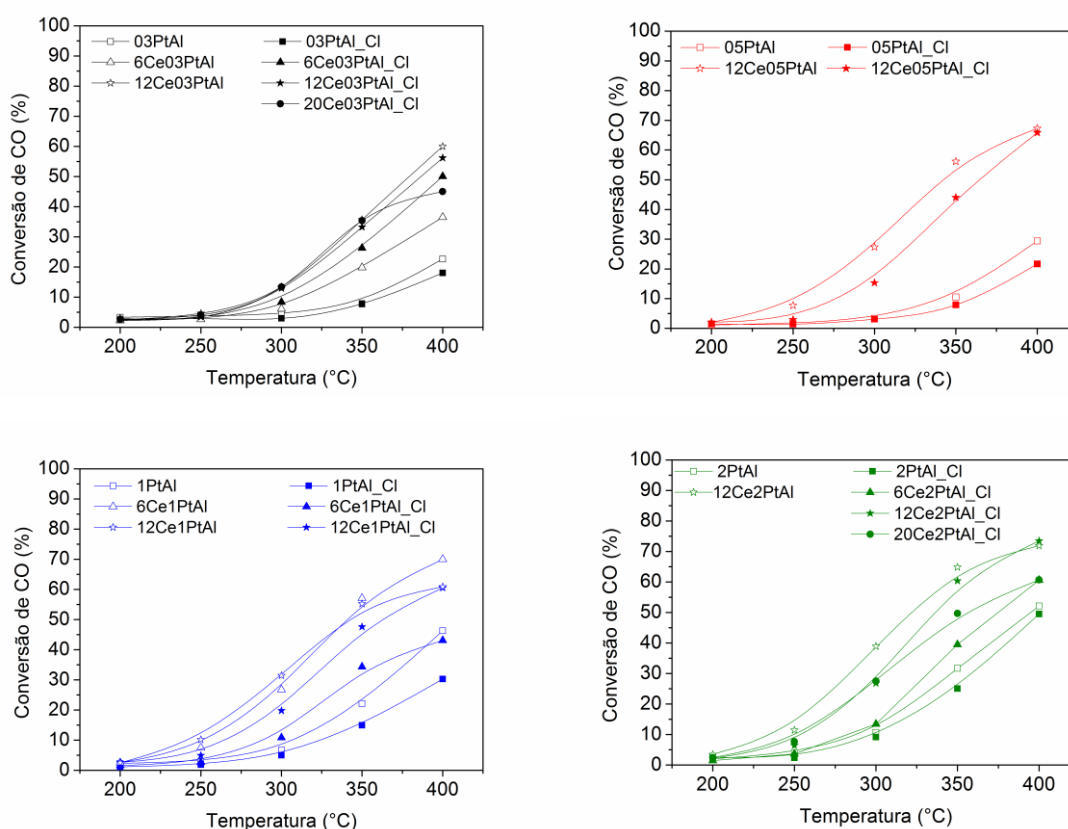


Figura 24: Conversão de CO para a reação deslocamento gás-água para os catalisadores  $yCe_xPtAl$  e  $yCe_xPtAl_{CI}$ .

A adição de céria sob os catalisadores  $xPtAl_{CI}$  leva a um aumento na atividade (TOF) de 2 a 5 vezes ( $03PtAl_{CI} = 0,46 s^{-1}$ ;  $6Ce03PtAl_{CI} = 1,42 s^{-1}$ ;  $12Ce03PtAl_{CI} = 2,10 s^{-1}$ ). A primeiro instante, pode – se sugerir que o aumento da atividade pode estar relacionado à redução do tamanho,  $N_{Pt-Pt}$   $03PtAl_{CI} = 8,10 \pm 0,002$ ;  $6Ce03PtAl_{CI} = 7,99 \pm 0,35$ ;  $12Ce03PtAl_{CI} = 6,21 \pm 0,42$ ) e aumento da cobertura de oxigênio ( $03PtAl_{CI} = 0,73 \pm 0,07$ ;  $6Ce03PtAl_{CI} = 1,04 \pm 0,12$ ;  $12Ce03PtAl_{CI} = 1,26 \pm 0,16$ ). Relata-se que a reação WGS pode ser favorecida com o aumento da cobertura de oxigênio sobre partículas metálicas devido à

maior facilidade na quebra da ligação O-H da água [124], além de favorecer processos de oxidação-redução. Assim como a redução do tamanho de partículas de platina pode aumentar o contato com a céria, a qual pode modificar fortemente a densidade eletrônica da platina e favorecer a ativação da água [21]. Desta forma, as modificações estruturais, o aumento da densidade de oxigênio sob a superfície da platina ( $N_{Pt-O}$ ) concomitantemente com a redução do tamanho podem acarretar no aumento do TOF. A correlação da atividade a 300°C (TOF) com o parâmetro estrutural  $N_{Pt-O}$  é apresentado na Figura 25.

Tabela 22: Frequência de reação (TOF) e Frequência de reação baseado no perímetro das partículas de Pt ( $TOF^p$ ) e taxa de reação  $r$ , a 300°C, dos catalisadores  $\gamma$ CePtAl-Cl e  $\gamma$ CePtAl e a razão mássica de Ce/Pt, obtido por XRF e diâmetro médio da nanopartícula de Pt (D), obtido por EXAFS.

Amostras Cloradas	TOF (s <sup>-1</sup> )	TOF <sup>p</sup> x10 <sup>-11(a)</sup>	r(x10 <sup>6</sup> ) (mol.s <sup>-1</sup> . g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Ce/Pt	D (nm)	Amostras não cloradas	TOF (s <sup>-1</sup> )	TOF <sup>p</sup> x10 <sup>11(a)</sup>	r(x10 <sup>6</sup> ) (mol.s <sup>-1</sup> . g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Ce/Pt	D (nm)
03PtAl-Cl	0,46	4,73	1,87	-	1,3	03PtAl	0,55	1,69	2,68	-	0,7
6Ce03PtAl-Cl	1,42	13,75	5,25	16	1,4	6Ce03PtAl	1,61	4,11	3,82	16	0,7
12Ce03PtAl-Cl	2,10	10,60	8,10	36	0,9	12Ce03PtAl	3,88	-	8,43	36	-
20Ce03PtAl-Cl	1,96	-	8,40	63	-	-	-	-	-	-	-
05PtAl-Cl	0,40	4,35	1,92	-	1,4	05PtAl	0,43	1,37	2,10	-	-
12Ce05PtAl-Cl	1,70	12,30	9,58	24	1,1	12Ce05PtAl	4,48	-	17,12	14	-
1PtAl-Cl	0,20	2,30	3,12	-	1,4	1PtAl	0,22	0,71	4,23	-	0,7
6Ce1PtAl-Cl	0,46	3,13	6,80	5	1,1	6Ce1PtAl	1,03	2,61	16,74	5	0,7
12Ce1PtAl-Cl	1,04	4,30	12,39	12	0,9	12Ce1PtAl	2,22	5,49	19,67	10	0,7
2PtAl-Cl	0,20	2,37	5,73	-	1,4	2PtAl	0,19	0,63	6,68	-	0,8
6Ce2PtAl-Cl	0,29	2,17	8,40	3	1,1	-	-	-	-	-	-
12Ce2PtAl-Cl	0,80	5,33	16,76	6	1,1	12Ce2PtAl	1,03	2,96	24,31	6	0,7
20Ce2PtAl-Cl	0,92	3,80	17,18	10	0,8	-	-	-	-	-	-

(a)  $\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Conforme discutido, frações de sítios com uma deficiência eletrônica na superfície da platina com o aumento do teor de céria é indicada pelos resultados de FTIR – CO. Além disso, os dados de EXAFS indicaram pelo aumento do número de coordenação Pt-O. e uma redução da coordenação Pt-Pt, onde parte da densidade de oxigênio refere-se à interação de interface Pt-O-Ce. Tais fatos corroboram para a construção do modelo, onde as nanopartículas seriam compostas de um núcleo metálico interagindo com oxigênio sob a superfície, e que a céria interage com esse oxigênio pela interação Pt-O-Ce. Contudo, a densidade eletrônica



global ( $R_{Pt-O}$ ) da superfície não é modificada, sendo mantida em torno de  $2,01 \pm 0,01$  e a densidade interna é ligeiramente aumentada conforme indicado pela pequena contração ( $0,01 \text{ \AA}$ ) na distância  $R_{Pt-Pt}$ . Logo, as modificações locais na estrutura eletrônica da platina não afetam a densidade global da superfície. Assim, se esta densidade eletrônica da superfície interfere na reatividade da nanopartícula metálica, conforme reportado em nanopartículas de Cu promovidas com Ce [26], pode-se afirmar que as modificações estruturais das nanopartículas de platina provocadas pela céria não afetam a densidade eletrônica da superfície, portanto estas não são responsáveis pelas alterações na atividade.

Interessantemente, as amostras com o mesmo teor de Ce, e diferentes teores de Pt, apresentam praticamente a mesma densidade de oxigênio (por exemplo,  $N_{Pt-O} = 1,26 \pm 0,16$  e  $1,16 \pm 0,11$  para as amostras 12Ce03PtAl\_Cl e 12Ce1PtAl\_Cl, respectivamente) e tamanho de partícula relativamente próximos ( $D = 0,93$  e  $0,84 \text{ nm}$ ), mas as suas atividades catalíticas são muito diferentes ( $TOF = 1,42$  e  $0,46 \text{ s}^{-1}$ ). Tal fato confirma que o incremento na atividade causada pela presença da céria não está correlacionado às modificações estruturais das nanopartículas de platina, mas que provavelmente está ligado à formação de sítios na interface Pt – Ce.

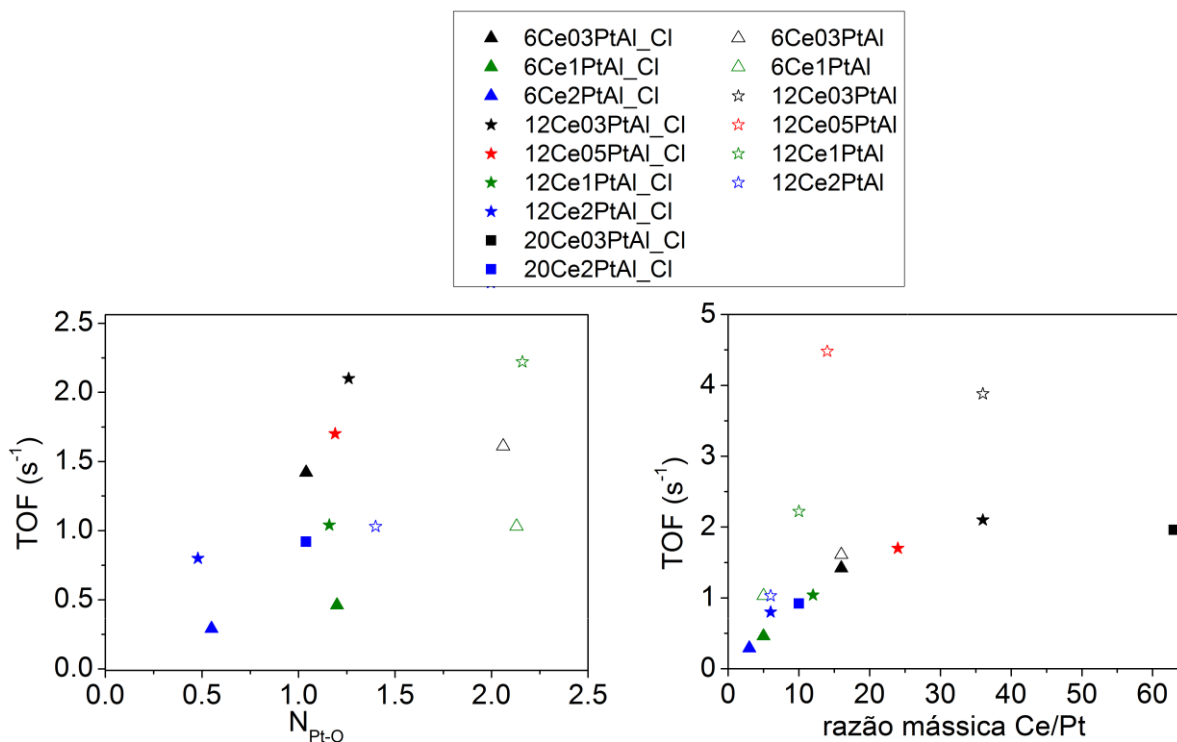


Figura 25: Relação entre o parâmetro estrutural número de coordenação Pt-O ( $N_{Pt-O}$ ) e a razão mássica Ce/Pt com o TOF a  $300^\circ\text{C}$  para as amostras  $y\text{Ce}x\text{PtAl}$  e  $y\text{Ce}x\text{PtAl}_\text{Cl}$ .

Na Literatura, estudos com DFT e modelos microcinéticos, atribuem a alta atividade de catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> (111) ao aumento do número de vacâncias de oxigênio interfaciais que facilitam a ativação e dissociação da água [135]. Modelos microcinéticos para catalisadores Pt<sub>10</sub>/CeO<sub>2</sub> (111) sugerem que por meio do mecanismo associativo com regeneração redox, onde os sítios ativos seriam compostos por sítios de oxigênio sob a interface platina – céria, com sítios vizinhos de platina adsorvidos de CO (representado por CO<sub>Pt</sub><sup>-\*</sup> - O<sub>int</sub><sup>-\*</sup><sub>Ce</sub>) [134]. Neste, há a formação de vacâncias durante o ciclo catalítico, as quais estabilizam espécies CO<sub>2</sub> e carboxil (COOH), decrescendo sua barreira de dissociação e assim, aumentando a taxa de reação, além de facilitar a dissociação da água. Assim, o oxigênio removido da rede da céria participa da reação.

Nota-se que atividade (TOF), dos catalisadores  $\gamma$ Ce<sub>x</sub>PtAl<sub>1</sub>Cl está correlacionada com razão mássica Ce/Pt, conforme é apresentado na Figura 25 e Tabela 22. Uma correlação direta entre essa razão e o TOF, é indicada pelo aumento da razão mássica Ce/Pt (3 < 5 < 6 < 10 < 12 < 16 < 24 < 36) com o aumento do TOF (0,29 s<sup>-1</sup> < 0,46 s<sup>-1</sup> < 0,80 s<sup>-1</sup> < 0,92 s<sup>-1</sup> < 1,04 s<sup>-1</sup> < 1,42 s<sup>-1</sup> < 1,70 s<sup>-1</sup> < 2,10 s<sup>-1</sup>) para os catalisadores 6Ce2PtAl<sub>1</sub>Cl, 6Ce1PtAl<sub>1</sub>Cl, 12Ce2PtAl<sub>1</sub>Cl, 20Ce2PtAl<sub>1</sub>Cl, 12Ce1PtAl<sub>1</sub>Cl, 6Ce03PtAl<sub>1</sub>Cl, 12Ce05PtAl<sub>1</sub>Cl e 12Ce03PtAl<sub>1</sub>Cl, respectivamente. Quando a razão é Ce/Pt é muito alta, (20Ce03PtAl<sub>1</sub>Cl, Ce/Pt =63) o aumento da atividade não é significativo (TOF = 1.96 s<sup>-1</sup>), sugerindo uma estabilização da atividade com a razão Ce/Pt. Assim, sugere-se que a atividade está relacionada à formação de sítios interfaciais, e que estes estão correlacionados pela razão Ce/Pt, que traduz o contato entre os domínios de céria e espécies de platina. É possível sugerir também que há uma razão limite, ou seja, que há uma quantidade máxima de domínios de espécies CeO<sub>x</sub> envolta de Pt<sup>0</sup> que contribuem para a promoção da atividade.

Cálculos de TOF baseados no perímetro das nanopartículas de Pt mostram que o número de sítios ativos Pt-O-Ce controlam a transferência de carga entre átomos de Pt e O dentro de zona estreita da periferia da interface Pt-Ce favorecendo a dissociação da água [24]. A fim de confirmar a participação destes sítios interfaciais na atividade, calculou-se o TOF baseado no perímetro das nanopartículas de Pt (TOF<sup>’</sup>), e os valores são apresentados na Tabela 22. Observa-se que há, novamente, uma ligeira tendência diretamente proporcional entre TOF<sup>’</sup> e a razão Ce/Pt, confirmando a influência do domínio de espécies de céria ao redor das nanopartículas de Pt na atividade.

Analisando a atividade das amostras  $\gamma$ Ce<sub>x</sub>PtAl, observa-se um aumento de atividade com a adição de céria em relação às amostras não promovidas (1PtAl, 6Ce1PtAl e 12Ce1PtAl correspondem ao TOF de 0,22 s<sup>-1</sup>, 1,03 s<sup>-1</sup> e 2,22 s<sup>-1</sup>). Apesar da maior coordenação Pt-O

( $N_{Pt-O}$ ) e menor coordenação Pt-Pt ( $N_{Pt-Pt}$ ) nas amostras 6Ce1PtAl ( $N_{Pt-O} = 2,13 \pm 0,14 / N_{Pt-Pt} = 3,65 \pm 0,44$ ) e 12Ce1PtAl ( $N_{Pt-O} = 2,17 \pm 0,42 / N_{Pt-Pt} = 3,60 \pm 0,07$ ) em relação às amostras não promovidas 1PtAl ( $N_{Pt-O} = 1,67 \pm 0,12 / N_{Pt-Pt} = 4,51 \pm 0,31$ ). A presença da céria não afeta a distância de ligação Pt-O (1PtAl:  $2,01 \pm 0,01$ ; 6Ce1PtAl:  $2,01 \pm 0,01$  e 12Ce1PtAl:  $2,00 \pm 0,02$ ). Sugerindo novamente, que apesar das mudanças estruturais, não há modificação da densidade eletrônica das partículas de platina e que estas não devem ser responsáveis pelo aumento da atividade.

A similaridade da atividade das amostras 6Ce1PtAl e 12Ce2PtAl ( $1,03 \text{ s}^{-1}$ ), as quais apresentam número de coordenação Pt-Pt e Pt-O diferentes, (6Ce1PtAl:  $N_{Pt-Pt} = 3,65 \pm 0,44$  e  $N_{Pt-O} = 2,13 \pm 0,14$ ; 12Ce2PtAl:  $N_{Pt-Pt} = 4,60 \pm 0,04$  e  $N_{Pt-O} = 1,41 \pm 0,12$ ) confirmam que as alterações nas propriedades estruturais não alteram a atividade catalítica. As razões Ce/Pt similares para estes catalisadores sugerem, um mesmo domínio de céria ao redor dos sítios de platina que por sua vez comandam a atividade.

Assim como nas amostras  $yCexPtAl_{-Cl}$ , nas amostras há uma correlação entre TOF ( $1,03 = 1,03 < 2,22 < 4,48 \text{ s}^{-1}$ ) e razão mássica Ce/Pt ( $5 < 6 < 10 < 14$ ) para as amostras 6Ce1PtAl, 12Ce2PtAl, 12Ce1PtAl, 12Ce05PtAl, respectivamente. Contudo, as amostras 12Ce03PtAl e 6Ce03PtAl, conferem uma descontinuidade ao comportamento, onde o TOF correspondente é de  $1,61$  e  $3,88 \text{ s}^{-1}$  e as razões Ce/Pt iguais a 16 e 36, respectivamente. Sugerindo um ponto ótimo de domínio de céria e platina para a promoção da atividade. Entretanto, para investigar melhor tal comportamento, mais medidas com catalisadores com razões Ce/Pt maiores que 16 precisam ser realizadas. O aumento do TOF da interface ( $TOF^i$ ) com a razão Ce/Pt nas amostras  $yCexPtAl$  sugerem o controle do domínio das espécies de Ce-Pt na atividade da interface.

A princípio, a quantidade de vacâncias de oxigênio na céria, pode ser representada pela quantidade de espécies  $Ce^{+3}$ , a qual pode indicar sua capacidade redox, e assim a potencialidade dos sítios de interface [98]. Os dados de XANES na borda da céria, das amostras reduzidas indicam que as 12Ce03PtAl e 12Ce2PtAl apresentam uma mesma quantidade de céria reduzida (65%), porém há uma diferença de atividade (TOF) de mais de 3 vezes da primeira em relação à segunda. Tal fato indica que o potencial redox da céria não é representado pelo percentual de espécies reduzidas, uma vez que a interconversão entre as espécies reduzidas e oxidadas é dinâmica durante a reação deslocamento gás - água, e que pode ser afetada pelas condições experimentais [183]. A independência das mudanças da estrutura e morfologia da céria na atividade catalítica de nanopartículas de Pt dispersas já

foram relatadas [208], onde a taxa de reação específica depende apenas da natureza do suporte.

O efeito promotor da céria sobre as amostras não cloradas é o dobro em relação às cloradas ( $1\text{PtAl} = 0,22 \text{ s}^{-1}$ ,  $6\text{Ce}1\text{PtAl} = 1,03 \text{ s}^{-1}$ , e  $12\text{Ce}1\text{PtAl} = 2,22 \text{ s}^{-1}$ ;  $1\text{PtAl\_Cl} = 0,20 \text{ s}^{-1}$ ,  $6\text{Ce}1\text{PtAl\_Cl} = 0,46 \text{ s}^{-1}$  e  $12\text{Ce}1\text{PtAl\_Cl} = 1,04 \text{ s}^{-1}$ ). Pode-se sugerir que a presença de íons cloro influenciam nas propriedades redox da céria, pela formação de microfases ( $\text{O}^{2-}\text{Ce}^{3+}\text{Cl}^-$ ) [209], onde as vacâncias são bloqueadas por espécies  $\text{Cl}^-$  [44], modificando o equilíbrio da superfície. Desta forma, as espécies de céria são estabilizadas no seu estado reduzido [188], o que dificulta sua capacidade de oxi-redução, ou seja, a capacidade de interconversão entre os estados  $\text{Ce}^{+3}$  e  $\text{Ce}^{+4}$ . Logo, com a presença de  $\text{Cl}^-$ , a efetividade das vacâncias da céria são comprometidas.

Visto que para ambas as séries de catalisadores, a presença da céria aumenta o TOF em até 10 vezes, pode-se afirmar que o efeito promotor da céria ocorre pela modificação do caminho reacional. Enquanto que nas amostras de platina – alumina a reação ocorre sobre a superfície da platina, nas promovidas, a reação ocorre sobre a superfície da platina, sobre a interface platina – céria, ou sobre a superfície da céria. Desta forma, torna-se mais conveniente o cálculo da atividade em termos de taxa de reação ( $r$ ) por grama de catalisador, como é mostrado na Tabela 22, e não por sítio de  $\text{Pt}^0$  sob a superfície, como é considerado no cálculo do TOF. Diferentemente do TOF, a taxa de reação aumenta com o teor de Pt e o teor de Ce. Por exemplo, para os catalisadores com 12%Ce, a taxa de reação é 8,43; 17,12; 19,67 e 24,31  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  para as amostras 12Ce03PtAl, 12Ce05PtAl, 12Ce1PtAl e 12Ce2PtAl, respectivamente. Enquanto que para os não promovidos (03PtAl, 05PtAl, 1PtAl e 2PtAl), as taxas são 2,68; 2,10; 4,23; 6,68  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente. Assim, se a contribuição da céria for representada pela diferença da taxa de reação do não promovido ( $x\text{PtAl}$ ) com o promovido ( $12\text{CexPtAl}$ ), a contribuição será de 5,75; 15,02; 15,44; 17,62  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Logo, o efeito promotor da céria aumenta com o teor de platina, e não diminui conforme verificado pela dependência dos valores de TOF com a razão Ce/Pt. Desta forma, as diferenças de atividade não podem ser explicadas pela variação de dispersão, mas pela presença da interface da platina com a céria (Pt-O-Ce), a qual pode modificar as etapas da reação (lenta), uma vez que a superfície Ce-Al não é ativa para a reação WGS.

Conforme relatado em vários trabalhos, o mecanismo de reação redox [135], ou associativo com regeneração redox [134], podem operar sobre catalisadores com céria. Nestes mecanismos, as vacâncias da céria facilitam o *spillover* de espécies, diminuindo a barreira da ativação da água [24],[130], [135], [134], dita muitas vezes como etapa limitante da reação

WGS, e/ ou estabilizando intermediários [134], bem como podem facilitar a oxidação do CO [206]. Desta forma, o comprometimento da propriedade redox da céria pelo cloro remanescente nas amostras  $\gamma\text{Ce}_x\text{PtAl\_Cl}$  afeta claramente sua capacidade de promoção da atividade catalítica, conforme é mostrado pelo menor TOF ou taxa de reação dos catalisadores  $\gamma\text{Ce}_x\text{PtAl\_Cl}$  em relação aos catalisadores  $\gamma\text{Ce}_x\text{PtAl}$ .

Por fim, o óxido de cério não promove a reação WGS modificando eletronicamente as partículas do metal suportado conforme reportado por Bruix e colaboradores [21] para catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, e por Caldas et al com catalisadores Ce/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26], mas criando sítios na interface metal – óxido (Pt-O-Ce), os quais são mais ativos que sítios de superfície e que modificam as rotas da reação/ etapa limitante. A presença do cloro afeta a capacidade redox da céria [56], e assim modifica a dinâmica de formação de intermediários e/ou ativação da água, e conseqüentemente afeta a promoção da atividade.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanopartículas metálicas de platina foram sintetizadas via impregnação convencional com diferentes parâmetros estruturais em função do precursor de Pt (clorado  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e não clorado  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ) teor de Pt (0.3 a 2% Pt m/m) e teor de Ce (6 a 20% Ce m/m). Um modelo estrutural foi construído para as amostras preparadas, com auxílio das técnicas de XAS e FTIR-CO. As amostras são compostas de nanopartículas de Pt metálica, com oxigênio sob a superfície e/ou sob a interface metal-suporte. Os números de coordenação referentes aos espalhamentos Pt-Pt e Pt-O, na primeira esfera de coordenação, indicaram diferentes tamanhos de nanopartículas (0,7 a 1,4nm) e diferentes grau de cobertura de oxigênio ( $N_{\text{Pt-O}} = 0,18 \pm 0,04$  a  $2,17 \pm 0,13$ ). Contudo, estas não representaram variações na densidade eletrônica no interior e na superfície da partícula, indicado pelas distâncias de ligações metal – metal (2.75 Å) e metal – oxigênio (2.00 Å). As quais sugerem que provavelmente há uma re-estabilização do equilíbrio da superfície, onde há a compensação dos efeitos de alongamento e contração nas distâncias, e assim uma densidade eletrônica “global” tanto da superfície como do interior da partícula é mantida constante.

Os dados de EXAFS mostraram que nanopartículas suportadas em alumina da ordem de 1.4 nm ( $N_{\text{Pt-Pt}}=8$ ) foram sintetizadas com precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , enquanto que, com a impregnação com o precursor não-clorado obteve-se nanopartículas da ordem de 0.7nm ( $N_{\text{Pt-Pt}}=4.5$ ), onde a redução da partícula acompanhou um aumento da coordenação com o oxigênio. Contudo, os cálculos teóricos (DFT) e a microscopia eletrônica por transmissão (STEM) sugerem que as nanopartículas de Pt presentes em ambas as séries (cloradas e não cloradas) tenham um diâmetro médio em torno de 1.1nm, sugerindo uma mudança na morfologia das partículas de acordo com tipo de precursor de Pt empregado. O cloro remanescente sob as amostras preparadas com o precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  interfere na estrutura e na morfologia das nanopartículas de platina, a qual sugere uma menor interação com o suporte, com um formato mais esférico. Apesar da densidade eletrônica da superfície da partícula de platina ser mantida constante, a influência da força de adsorção do CO sob sítios de defeito (baixa coordenação) conduz à correlação da atividade WGS com o teor de platina. Catalisadores com alto teor de Pt (2%Pt m/m) possuem bandas de adsorção de CO em baixas frequências (1800 e 2025  $\text{cm}^{-1}$ ), as quais são mais estáveis termicamente. Logo, estes sítios adsorvem fortemente o CO, o que dificulta a sua oxidação do CO e/ou formação de carbonatos. Logo, há uma redução ‘aparente’ da atividade sob os catalisadores com alto teor de Pt, independentemente da morfologia, uma vez que a atividade foi calculada considerando

que todos os sítios de adsorção de CO são ativos, através da quantificação por FTIR-CO por transmissão.

A impregnação da céria sobre os catalisadores de platina – alumina causou modificações nos parâmetros estruturais tanto nas amostras cloradas quanto não – cloradas, sendo nestas últimas em menor grau. Houve uma redução do número de coordenação Pt-Pt e um aumento do número de coordenação Pt-O com o aumento do teor de céria. Isto sugere uma maior estabilização das partículas devido à uma interação Pt-O-Ce. Esta interação não modifica a densidade eletrônica da superfície da platina, visto que as distâncias de ligação Pt-O não é modificadas. Mas, a adição de céria provoca um aumento da atividade (TOF) de até 5 vezes para as amostras cloradas (05PtAl\_Cl:  $0,4s^{-1}$  e 12Ce05PtAl\_Cl:  $1,7 s^{-1}$ ) e de até 10 vezes para as amostras não cloradas (05PtAl:  $0,4s^{-1}$  e 12Ce05PtAl:  $4.5 s^{-1}$ ). Tal promoção deve-se à formação de novos sítios de interface (Pt-O-Ce), os quais modificam a velocidade da reação através de alterações nas rotas catalíticas e assim na etapa lenta da reação. A menor promoção nas amostras cloradas deve-se à espécies de Cl que modificam a capacidade redox da céria, alterando assim a capacidade de promoção na atividade catalítica.

A investigação aprofundada da estrutura metálica em diferentes naturezas de metal-suporte, permitiu verificar que distância de ligação Pt – O reflete a densidade eletrônica da superfície da nanopartícula de platina, servindo como sonda para atividade catalítica da nanopartícula. Contudo, quando se trata de óxidos redutíveis como a céria, a interface da nanopartícula metálica de platina propicia a formação de sítios de interface extremamente ativos, os quais modificam o caminho reacional.

Por fim, conclui-se que os sítios ativos da reação deslocamento gás-água são independentes do tamanho de partícula, e morfologias, e dependentes da força de adsorção dos reagentes, bem como da interação metal-suporte e esta da natureza da interface, que é função do método de preparação dos catalisadores. O trabalho abre novas perspectivas sobre a sensibilidade da atividade WGS ao tamanho e à densidade eletrônica superficial da nanopartícula de platina.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A importância dos sítios interfaciais sob os catalisadores com séria propõe como trabalhos futuros a otimização do teor e da reatividade, que pode ser alcançada com sínteses de metais atômicamente dispersos, com uma alta estabilidade.
- Síntese controlada de nanopartículas metálicas e das superfícies óxidas, a fim de verificar estudar com mais acurácia a influência do tamanho e morfologia da partícula nas propriedades catalíticas.
- Cálculos teóricos utilizando modelos mais próximos aos dados experimentais, para estudar os efeitos nas distâncias de ligação; e investigar as etapas do mecanismo de reação.
- Estudos *in situ/operando* para estudar as mudanças de estrutura sob diferentes atmosferas e temperaturas, em condições mais próximas às medições de atividade.
- Estudos de modulação – DRIFTS a fim de designar os sítios ativos e fornecer informações sobre os mecanismos reacionais, e assim entender melhor o processo catalítico que conseqüentemente facilitará a formação de sistemas mais eficientes.



## 8. REFERÊNCIAS

- [1] CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Weinheim: Copyright, 2003.
- [2] AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**. Marcel D. ed. New York: CRC Press, 1996. v. XV
- [3] NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis**. Weinheim ed. [s.l.: s.n.].
- [4] BUNLUESIN, T.; GOTTEA, R. J.; GRAHAMB, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 107–114, 1998.
- [5] LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 179–191, Aug. 2000.
- [6] CLAY, J. P. et al. DFT comparison of intrinsic WGS kinetics over Pd and Pt. **Journal of Catalysis**, v. 320, p. 106–117, 2014.
- [7] YANG, M. et al. A Common Single-Site Pt(II)–O(OH)<sub>x</sub>– Species Stabilized by Sodium on “Active” and “Inert” Supports Catalyzes the Water-Gas Shift Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 3470–3473, 2015.
- [8] FU, Q.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. **Science (New York, N.Y.)**, v. 301, n. 5635, p. 935–8, 15 Aug. 2003.
- [9] KWAK, J. H. et al. Coordinatively unsaturated Al<sup>3+</sup> centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Science (New York, N.Y.)**, v. 325, n. 3, p. 1670–1673, 2009.
- [10] RIBEIRO, R. U. et al. Applied Catalysis A: General Probing the stability of Pt nanoparticles encapsulated in sol – gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using in situ and ex situ characterization techniques. **“Applied Catalysis A, General,”** v. 485, p. 108–117, 2014.
- [11] FOGER, K.; JAEGER, H. The effect of chlorine treatment on the dispersion of platinum metal particles supported on silica and gamma-alumina. **Journal of Catalysis**, v. 92, n. 1, p. 64–78, 1985.
- [12] COLOMA, F.; SEPU, A.; RODRI, F. Effect of the presence of chlorine in bimetallic PtZn/CeO<sub>2</sub> catalysts for the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde. **Applied Catalysis A, General**, v. 304, p. 159–167, 2006.
- [13] JARDIM, E. O. et al. Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt / Ceria catalysts in the preferential oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> (PROX). **Journal of**

**Colloid and Interface Science**, v. 443, p. 45–55, 2015.

[14] LAI, X.; GOODMAN, D. W. Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: New perspectives from STM. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, p. 33–50, 2000.

[15] SHINJOH, H. et al. Suppression of noble metal sintering based on the support anchoring effect and its application in automotive three-way catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 13–20, p. 1967–1971, 2009.

[16] PHATAK, A. A. et al. Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria. **Catalysis Today**, v. 123, n. 1–4, p. 224–234, May 2007.

[17] BUNLUESIN, T.; PUTNA, E. S.; GORTE, R. J. A comparison of CO oxidation on ceria-supported Pt, Pd, and Rh. **Catalysis Letters**, v. 41, p. 1–5, 1996.

[18] MEIRA, D. M. et al. Complex interplay of structural and surface properties of ceria on platinum supported catalyst under water gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 73–85, 2016.

[19] ZHENG, T. et al. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 2, p. 97–107, 2014.

[20] FARMER, J. A.; CAMPBELL, C. T. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding. **Science (New York, N.Y.)**, v. 329, n. 5994, p. 933–936, 2010.

[21] BRUIX, A. et al. A new type of strong metal-support interaction and the production of H<sub>2</sub> through the transformation of water on Pt/CeO<sub>2</sub>(111) and Pt/CeO<sub>(x)</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 21, p. 8968–74, 2012.

[22] LIU, H. H. et al. Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: A reaction at Pt–CeO<sub>2</sub> interface. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 725–734, 2014.

[23] SHEKHAR, M. et al. Size and Support Effects for the Water – Gas Shift Catalysis over Gold. **Journal of American Chemical Society**, v. 134, p. 4700–4708, 2012.

[24] KALAMARAS, C. M.; AMERICANOU, S.; EFSTATHIOU, A. M. “Redox” vs “associative formate with -OH group regeneration” WGS reaction mechanism on Pt/CeO<sub>2</sub>: Effect of platinum particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 11595–11610, 2011.

[25] ALLIAN, A. D. et al. Chemisorption of CO and Mechanism of CO Oxidation on Supported Platinum Nanoclusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 4498–4517, 2011.

[26] CALDAS, P. C. P. et al. The structure of the Cu–CuO sites determines the catalytic activity of Cu nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 2419–2424, 2017.

- [27] CARGNELLO, M. et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role. **Science (New York, N.Y.)**, v. 341, n. 6147, p. 771–3, 2013.
- [28] GRAAF, J. DE et al. Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 2, p. 307–321, 2001.
- [29] SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges , and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, p. 17–49, 2002.
- [30] RUETTINGER, W.; ILINICH, O.; FARRAUTO, R. J. A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 118, p. 61–65, 2003.
- [31] PETROLEUM, B. BP Statistical Review of World Energy June 2017. n. June, p. 52, 2017.
- [32] FAUR GHENCIU, A. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 5, p. 389–399, Oct. 2002.
- [33] TRIMM, D. Natural Gas: Conventional Steam-Reforming. **Fuels - Hydrogen Production**, p. 293–299, 2009.
- [34] TAYLOR, P.; TRIMM, D. L.; ÖNSAN, Z. I. ONBOARD FUEL CONVERSION FOR HYDROGEN-FUEL- CELL-DRIVEN VEHICLES. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 43, p. 31–84, 2001.
- [35] WAGNER, C. R. AND J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51, n. 3, p. 325–440, Sep. 2009.
- [36] TAYLOR, P.; GIROUX, T. Precious Metal Catalysts Supported on Ceramic and Metal Monolithic Structures for the Hydrogen Economy. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 49, p. 141–196, 2007.
- [37] DAI, Y. et al. A Sinter-Resistant Catalytic System Based on Platinum Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub> Nanofibers and Covered by Porous Silica. **Angewandte Chemie International Edition**, p. 8165–8168, 2010.
- [38] IVANOVA, A. S. et al. Metal-support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1–2, p. 57–71, 2010.
- [39] WISCHERT, R. et al.  $\gamma$ -Alumina: The essential and unexpected role of water for the structure, stability, and reactivity of “defect” sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 35, p. 14430–14449, 2012.

- [40] COOPER, V. R. et al. Supported metal electronic structure : Implications for molecular adsorption. **Physical Review**, v. 72, p. 081409–R, 2005.
- [41] STAKHEEV, A. Y. et al. Separation of geometric and electronic effects of the support on the CO and H<sub>2</sub> chemisorption properties of supported Pt particles: The effect of ionicity in modified alumina supports. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 10, p. 3938–3948, 2007.
- [42] RAMAKER, D. E. et al. Nature of the Metal–Support Interaction in Supported Pt Catalysts: Shift in Pt Valence Orbital Energy and Charge Rearrangement. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 7–17, 2001.
- [43] VILA, F. et al. Dynamic structure in supported Pt nanoclusters: Real-time density functional theory and x-ray spectroscopy simulations. **Physical Review B**, v. 78, n. 12, p. 121404, Sep. 2008.
- [44] GRACIA, F. J. et al. Kinetics, FTIR, and Controlled Atmosphere EXAFS Study of the Effect of Chlorine on Pt-Supported Catalysts during Oxidation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 341–354, 2002.
- [45] IMANAKA, N. et al. Carbon monoxide oxidation at room temperature on Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **ChemComm**, v. 47, p. 11032–11034, 2011.
- [46] ZHANG, C.; HE, H. A comparative study of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature. **Catalysis Today**, v. 126, p. 345–350, 2007.
- [47] PANAGIOTOPOULOU, P. et al. Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 240, n. 2, p. 114–125, 2006.
- [48] JERRATSCH, J. et al. Electron Localization in Defective Ceria Films : A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 246801, n. JUNE, p. 1–4, 2011.
- [49] CAFUN, J. et al. Absence of Ce<sup>+3</sup> Sites in Chemically active colloidal ceria nanoparticles. **ACS Nano**, n. 12, p. 10726–10732, 2013.
- [50] SINGHANIA, N. et al. Influence of CeO<sub>2</sub> morphology on the catalytic activity of CeO<sub>2</sub>-Pt hybrids for CO oxidation. **Dalton Transactions**, p. 15343–15354, 2013.
- [51] SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials : synthesis , properties , and applications. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8475–8505, 2012.
- [52] YANG, Z. et al. Structural and electronic properties of NM-doped ceria (NM = Pt, Rh): a first-principles study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 3, p. 35210, 2008.
- [53] VAYSSILOV, G. N. et al. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically

- active platinum nanoparticles. **Nature materials**, v. 10, n. 4, p. 310–315, 2011.
- [54] BRUIX, A. et al. Effects of deposited Pt particles on the reducibility of CeO<sub>2</sub>(111). **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, n. 23, p. 11384–11392, 2011.
- [55] PANAGIOTOPOULOU, P. et al. Water-gas shift activity of doped Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 16–22, 2007.
- [56] GONZÁLEZ-CASTAÑO, M. IVANOVA, S. IOANNIDES, T. CENTENO, M. A. AND J. A. O. Deep insight into Zr/Fe combination for successful Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> WGS catalyst doping. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, p. 1556–1564, 2017.
- [57] MURRELL, L. L.; TAUSTER, S. J.; ANDERSON, D. R. Laser Raman Characterization of Surface Phase Precious Metal Oxides Formed on CeO<sub>2</sub> Micro Domains Generated Within an Alumina Host by Sol Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 75, n. C, p. 681–690, 1993.
- [58] NAGAI, Y. et al. In situ redispersion of platinum autoexhaust catalysts: An on-line approach to increasing catalyst lifetimes? **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 48, p. 9303–9306, 2008.
- [59] NAGAI, Y. et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction. **Journal of Catalysis**, v. 242, n. 1, p. 103–109, 2006.
- [60] WYNBLATT, P. Particle growth in model supported metal catalysts-II. Comparison of experiment with theory. **Acta Metallurgica**, v. 24, n. 12, p. 1175–1182, 1976.
- [61] PLESSOW, P. N.; ABILD-PEDERSEN, F. Sintering of Pt Nanoparticles via Volatile PtO<sub>2</sub>: Simulation and Comparison with Experiments. 2016.
- [62] HALPERIN, W. P. Quantsize effects in metal particles. **The American Physical Society**, v. 58, n. 3, p. 533–603, 1986.
- [63] VOLOKITIN, Y. et al. Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles. **Nature**, v. 384, p. 19–26, 1996.
- [64] KLEIS, J. et al. Finite size effects in chemical bonding: From small clusters to solids. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 8, p. 1067–1071, 2011.
- [65] MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 811, n. 13, p. 2819–2822, 1998.
- [66] HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Theoretical Surface Science and Catalysis — Calculations and Concepts. In: **Advances in Catalysis**. [s.l: s.n.]. v. 45p. 71–128.
- [67] LOPEZ-ACEVEDO, O. et al. Quantum size effects in ambient CO oxidation catalysed by ligand-protected gold clusters. **Nature chemistry**, v. 2, n. 4, p. 329–334, 2010.
- [68] TERANISHI, T.; MIYAKE, M. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their

- Crystal Structures. **Chem. Matter**, v. 4756, n. 23, p. 594–600, 1998.
- [69] CALDAS, P. C. P. et al. The Structure of the Cu – CuO Sites Determines the Catalytic Activity of Cu Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 2419–2424, 2017.
- [70] LIU, X.; KOROTKIKH, O.; FARRAUTO, R. Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: structural study of Fe oxide-promoted Pt / alumina catalyst. **Applied Catalysis A, General**, v. 226, p. 293–303, 2002.
- [71] PINO, L. et al. A comparative study of Pt / CeO<sub>2</sub> catalysts for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, p. 135–146, 2003.
- [72] YOO, J. W.; HATHCOCK, D. J.; EL-SAYED, M. A. Propene hydrogenation over truncated octahedral Pt nanoparticles supported on alumina. **Journal of Catalysis**, v. 214, p. 1–7, 2003.
- [73] ROLDAN CUENYA, B. et al. Thermodynamic properties of Pt nanoparticles: Size, shape, support, and adsorbate effects. **Physical Review B**, v. 84, n. 24, p. 245438, 2011.
- [74] WANG, Z. L.; AHMAD, T. S.; E-SAYED, M. A. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. **Surface Science**, v. 380, p. 302–310, 1997.
- [75] GRACIA, F. J. et al. In situ FTIR, EXAFS, and activity studies of the effect of crystallite size on silica-supported Pt oxidation catalysts. v. 220, p. 382–391, 2003.
- [76] MAVRIKAKIS, M.; STOLTZE, P. Making gold less noble. **Catalysis Letters**, v. 64, p. 101–106, 2000.
- [77] TURNER, M. et al. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. **Nature**, p. 981–984, 2008.
- [78] HERZING, A. A. Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation. **Science**, v. 1331, n. 2008, p. 1331–1335, 2013.
- [79] MILLER, J. T. et al. The effect of gold particle size on Au{single bond}Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 240, n. 2, p. 222–234, 2006.
- [80] LAI, X.; GOODMAN, D. W.; VALDEN, M. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. **Science**, v. 281, n. 5383, p. 1647–1650, 1998.
- [81] LI, Y. et al. Complex structural dynamics of nanocatalysts revealed in Operando conditions by correlated imaging and spectroscopy probes. **Nature Communications**, v. 6:7583, p. 1–6, 2015.

- [82] SUCHORSKI, Y. et al. Visualizing catalyst heterogeneity by a multifrequential oscillating reaction. **Nature Communications**, n. 2018, p. 3–8, 2018.
- [83] TSUD, N. et al. Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 53, p. 1–7, 2014.
- [84] FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; GATES, B. C. Atomically dispersed supported metal catalysts. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 3, p. 545–574, Jan. 2012.
- [85] JONES, J. et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. **Science**, v. 353, n. 6295, p. 150–154, 2016.
- [86] KWAK, J. H. et al. Coordinatively Unsaturated Al<sup>3+</sup> Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Science**, v. 5208, n. 3, p. 1670–1674, 2009.
- [87] ZHAI, Y. et al. Alkali-stabilized Pt-OH<sub>x</sub> species catalyze low-temperature water-gas shift reactions. **Science (New York, N.Y.)**, v. 329, n. 5999, p. 1633–6, 24 Sep. 2010.
- [88] PETERSON, E. J. et al. Low-temperature carbon monoxide oxidation catalysed by regenerable atomically dispersed palladium on alumina. **Nature communications**, v. 5, p. 4885, 2014.
- [89] YANG, M.; ALLARD, L. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Atomically Dispersed Au-(OH)<sub>x</sub> Species Bound on Titania Catalyse the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 3768–3771, 2013.
- [90] QIAO, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. **Nature chemistry**, v. 3, n. 8, p. 634–41, Aug. 2011.
- [91] MOSES-DEBUSK, M. et al. CO Oxidation on Supported Single Pt Atoms: Experimental and ab Initio Density Functional Studies of CO Interaction with Pt Atom on  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010) Surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 12634–12645, 2013.
- [92] XIE, P. et al. Nanoceria-Supported Single-Atom Platinum Catalysts for Direct Methane Conversion. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 4044–4048, 2018.
- [93] DING, K. et al. Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts. **Science**, v. 350, n. 6257, p. 1688–1690, 2015.
- [94] SCHWAB, G. M. Chemical Effects at the Solid/Solid Phase Boundary. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v. 34, n. 3, p. 337–342, 1970.
- [95] TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO<sub>2</sub>. **Journal of American Chemical Society**, v. 100,

n. 1, p. 170–175, 1978.

[96] JIMMY, J. Advanced Electron Microscopy of Metal – Support Interactions in Supported Metal Catalysts. **CHEMCATCHEM**, p. 934–948, 2011.

[97] HU, P. et al. Electronic metal-support interactions in single-atom catalysts. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 53, n. 13, p. 3418–21, 24 Mar. 2014.

[98] KOPELANT, R. et al. Catalytically Active and Spectator Ce<sup>3+</sup> in Ceria-Supported Metal Catalysts. **Angewandte Chemie**, v. 127, p. 8852–8855, 2015.

[99] KE, J. et al. Strong Local Coordination Structure Effects on Subnanometer PtO<sub>x</sub> Clusters over CeO<sub>2</sub> Nanowires Probed by Low-Temperature CO Oxidation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 9, p. 5164–5173, 2015.

[100] ARANIFARD, S.; AMMAL, S. C.; HEYDEN, A. On the Importance of the Associative Carboxyl Mechanism for the Water-Gas Shift Reaction at Pt/CeO<sub>2</sub> Interface Sites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 6314–6323, 2014.

[101] EVANS, J. et al. High Water - Gas Shift Activity in TiO<sub>2</sub> ( 110 ) Supported Cu and Au Nanoparticles : Role of the Oxide and Metal Particle Size. **J. Phys. Chem**, v. 113, p. 7364–7370, 2009.

[102] ZHOU, Y.; PERKET, J. M.; ZHOU, J. Growth of Pt nanoparticles on reducible CeO<sub>2</sub>(111) thin films: Effect of nanostructures and redox properties of Ceria. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 27, p. 11853–11860, 2010.

[103] HARDACRE, C.; ORMEROD, R. M.; LAMBERT, R. M. Platinum-Promoted Catalysis by Ceria: A Study of Carbon Monoxide Oxidation over Pt( 111)/CeO<sub>2</sub>. **J. Phys. Chem**, v. 98, p. 10901–10905, 1994.

[104] FRENKEL, A. I.; HILLS, C. W.; NUZZO, R. G. A view from the inside: Complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 51, p. 12689–12703, 2001.

[105] ZANCHET, D. Nanopartículas de Ouro Passivadas com Tiois : Caracterização Estrutural e Formação de Super cristais Auto-Organizados. **Tese**, 1999.

[106] GUO, N. et al. Determination of CO, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> coverage by XANES and EXAFS on Pt and Au during water gas shift reaction. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 12, n. 21, p. 5678–5693, 2010.

[107] TANG, W. et al. Methane complete and partial oxidation catalyzed by Pt-doped CeO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 273, n. 2, p. 125–137, 28 Jul. 2010.

[108] S. GATLA, D. AUBERT, G. AGOSTINI, O. MATHON, S. PASCARELLI, T. LUNKENBEIN, W. PAULUS, B. PENKALA, M. WILLINGER, H. K. Room-temperature CO



oxidation catalyst: low temperature metal-support interaction between platinum nanoparticles and nanosized Ceria. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 6151–6155, 2016.

[109] VAARKAMP, M. et al. Influence of Hydrogen Pretreatment on the structure of the metal-support interface in Pt/Zeolite Catalysts. **Journal of Catalysis**, p. 611–626, 1993.

[110] VAARKAMP, M. et al. On the Relation between Particle Morphology , Structure of the Metal-Support Interface , and Catalytic Properties of Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 2, p. 294–305, 1996.

[111] KANG, J. H. et al. Unusual non-bulk properties in nanoscale materials: Thermal metal-metal bond contraction of  $\gamma$ -alumina-supported Pt catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 37, p. 12068–12069, 2006.

[112] SANCHEZ, S. I. et al. The Emergence of Nonbulk Properties in Supported Metal Clusters : Negative Thermal Expansion and Atomic Disorder in Pt Nanoclusters Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of American Chemical Society**, n. 11, p. 7040–7054, 2009.

[113] BUS, E.; BOKHOVEN, J. A. VAN. Electronic and Geometric Structures of Supported Platinum, Gold , and Platinum - Gold Catalysts. **J. Phys. Chem**, v. 111, p. 9761–9768, 2007.

[114] JIANG, Q.; LIANG, L. H.; ZHAO, D. S. Lattice Contraction and Surface Stress of fcc Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 27, p. 12–14, 2001.

[115] ELSEN, A. et al. Intracluster Atomic and Electronic Structural Heterogeneities in Supported Nanoscale Metal Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 25615–25627, 2015.

[116] LEI, Y. et al. Adsorbate-Induced Structural Changes in 1-3 nm Platinum Nanoparticles Adsorbate-Induced Structural Changes in 1-3 nm Platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, p. 9320–9326, 2014.

[117] EVANS, J. et al. In Situ and Theoretical Studies for the Dissociation of Water on an Active Ni / CeO<sub>2</sub> Catalyst : Importance of Strong Metal – Support Interactions for the Cleavage of O – H Bonds \*\* Angewandte. **Angew. Chem. Int. Ed.**, n. 54, p. 1–6, 2015.

[118] SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, 1993.

[119] JACOBS, G. et al. Low temperature water-gas shift: Kinetic isotope effect observed for decomposition of surface formates for Pt/ceria catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, n. 1–2, p. 63–73, 2004.

[120] BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, n. 1–2, p. 107–114, 1998.

- [121] OVESEN, C. V. et al. A kinetic model of the water gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v. 134, n. 2, p. 445–468, 1992.
- [122] GRABOW, L. C. et al. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling. **J. Phys. Chem.**, v. 112, p. 4608–4617, 2008.
- [123] VECCHIETTI, J. et al. Understanding the role of oxygen vacancies in the water gas shift reaction on ceria-supported platinum catalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 2088–2096, 2014.
- [124] WANG, G. C.; TAO, S. X.; BU, X. H. A systematic theoretical study of water dissociation on clean and oxygen-preadsorbed transition metals. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 10–16, 2006.
- [125] CAMPBELL, C. T. Catalyst–support interactions: Electronic perturbations. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 8, p. 597–598, 2012.
- [126] LYKHACH, Y. et al. Water chemistry on model ceria and Pt/ceria catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 22, p. 12103–12113, 2012.
- [127] HENDERSON, M. A. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects Revisited The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. **Surface Science Reports**, v. 46, p. 1–308, 2002.
- [128] BURCH, R.; GOGUET, A.; MEUNIER, F. C. A critical analysis of the experimental evidence for and against a formate mechanism for high activity water-gas shift catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 3–12, 2011.
- [129] STAMATAKIS, M.; CHEN, Y.; VLACHOS, D. G. First-Principles-Based Kinetic Monte Carlo Simulation of the Structure Sensitivity of the Water-Gas Shift Reaction on Platinum Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 24750–24762, 2011.
- [130] RODRIGUEZ, J. A. et al. Water gas shift reaction on Cu and Au nanoparticles supported on CeO<sub>2</sub>(111) and ZnO(0001): Intrinsic activity and importance of support interactions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1329–1332, 2007.
- [131] KUNDAKOVIC, L.; MULLINS, D. R.; OVERBURY, S. H. Adsorption and reaction of H<sub>2</sub>O and CO on oxidized and reduced Rh / CeO (111) surfaces. **Surface Science**, v. 457, n. 2000, p. 51–62, 2000.
- [132] HENDERSON, M. A. et al. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO<sub>2</sub> (111). **Surface Science**, v. 526, p. 1–18, 2003.
- [133] PADESTE, C.; CANT, N. W.; DAVID, L. T. The influence of water on the reduction and reoxidation of ceria. **Catalysis Letters**, v. 18, p. 305–316, 1993.

- [134] ARANIFARD, S.; AMMAL, S. C.; HEYDEN, A. On the Importance of the Associative Carboxyl Mechanism for the Water-Gas Shift Reaction at Pt/CeO<sub>2</sub> Interface Sites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 6314–6323, 2014.
- [135] ARANIFARD, S.; AMMAL, S. C.; HEYDEN, A. H. On the importance of metal-oxide interface sites for the water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 314–324, 2014.
- [136] VIGNATTI, C. et al. Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7302–7312, 2010.
- [137] LIAN, X. et al. A density functional theory study of the water-gas shift reaction promoted by Pt-based catalysts. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 134, n. 2, 2015.
- [138] MEIRA, D. M.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D. **Compreensão das propriedades estruturais e de superfície de catalisadores de Platina promovidos com céria através de técnicas de caracterização in situ sob a reação deslocamento gás água**. 2014. 125 f. Universidade Federal de São Carlos. 2014.
- [139] VAZQUEZ, A. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt / CeO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol – gel derived catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 167, p. 91–99, 2001.
- [140] BAZIN, P. et al. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO<sub>2</sub>: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, p. 187–194, 2005.
- [141] ZANCHET, D.; HALL, B. D.; UGARTE, D. **Characterization of Nanophase Materials**. [s.l: s.n.]. v. 1
- [142] RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.
- [143] CALVIN, S. et al. Determination of crystallite size in a magnetic nanocomposite using extended x-ray absorption fine structure. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 1, p. 778–783, 2003.
- [144] MARINKOVIC, N.; SASAKI, K.; ADZIC, R. Nanoparticle size evaluation of catalysts by EXAFS: Advantages and limitations. **Zastita materijala**, v. 57, n. 1, p. 101–109, 2016.
- [145] SHAHIN, A. M. et al. Cerium L III -Edge XAS Investigation of the Structure of Crystalline and Amorphous Cerium Oxides. **Chem. Matter**, v. 17, n. 5, p. 315–321, 2005.
- [146] NACHIMUTHU, P. et al. The Study of Nanocrystalline Cerium Oxide by X-Ray Absorption Spectroscopy. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 149, p. 408–413, 2000.

- [147] DOUILLARD, L. et al. Local electronic structure of Ce-doped Y2O3: An XPS and XAS study. **Physical Review B**, v. 49, n. 23, p. 16171–16180, 1994.
- [148] XIAO, L.; WANG, L. Structures of platinum clusters: Planar or spherical? **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 41, p. 8605–8614, 2004.
- [149] CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. F. DA. Structural, Energetics, and Electronic Properties Evolution of the 3d,4d, and 5d Transition-Metal Clusters (30 TMn Systems for n=2-15): A density Functional Theory Investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 15484–15502, 2017.
- [150] W.KOHN; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- [151] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- [152] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648–5652, 1993.
- [153] AHLRICHS, R. et al. Electronic Structure Calculations on workstation computers: The Program System TURBOMOLE. **Chemical Physics Letters**, v. 162, n. 3, p. 165–169, 1989.
- [154] WESTWOOD, W. D.; BENNEWITZ, C. D. Formation of PtO films by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 1974, p. 2313–2315, 1974.
- [155] ROH, H.-S. et al. Single Stage Water–Gas Shift Reaction Over Supported Pt Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 1, p. 95–99, 2010.
- [156] CONNER, W. C.; FALCONER, J. L. Spillover in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 759–788, 1995.
- [157] LIESKE, H. et al. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 81, n. 1, p. 8–16, 1983.
- [158] BUENO, J. M. C. et al. Surface Behavior of Alumina-Supported Pt Catalysts Modified with Cerium as Revealed by X-ray Diffraction , X-ray Photoelectron Spectroscopy , and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of CO Adsorption. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 17, p. 5349–5358, 2004.
- [159] HERZ, K.; SHINOUSKIS, E. J. Transient oxidation and reduction of alumina supported platinum. **Applications of Surface Science**, v. 19, p. 373–397, 1984.
- [160] BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. **The Journal of Physical Chemistry**, n. 1, p. 2722–2777, 1964.

- [161] FANSON, P. T.; DELGASS, W. N.; LAUTERBACH, J. Island Formation during Kinetic Rate Oscillations in the Oxidation of CO over Pt/SiO<sub>2</sub>: A Transient Fourier Transform Infrared Spectrometry Study. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 1, p. 35–52, 2001.
- [162] BRIEGER, C. et al. CO Adsorption on Platinum Nanoparticles - the Importance of Size Distribution Studied with In-Situ DRIFTS and DFT Calculations. **ECS Transactions**, v. 69, n. 17, p. 249–253, 2015.
- [163] TAO, F. et al. Break-Up of Stepped Platinum Catalyst. **Science**, v. 327, n. 2010, p. 850–853, 2014.
- [164] DANIEL, D. W. Infrared Studies of CO and CO<sub>2</sub> Adsorption on Pt/CeO<sub>2</sub>: The Characterization of Active Sites. **J. Phys. Chem.**, n. 4487, p. 3891–3899, 1988.
- [165] STOOP, F.; TOOLENAAR, F. J. C. M.; PONEC, V. Geometric and Ligand Effects in the Infrared Spectra of Adsorbed Carbon Monoxide. **Journal of catalysis**, v. 73, p. 50–56, 1982.
- [166] ALAYON, E. M. C. et al. In situ XAS probes partially oxidized platinum generating high activity for CO oxidation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 190, p. 12152, 2009.
- [167] BUS, E. et al. Analysis of in situ EXAFS data of supported metal catalysts using the third and fourth cumulant. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 8, n. 27, p. 3248–3258, 2006.
- [168] HEINEMANN, K. AND H. P. In situ TEM evidence of lattice expansion of very small supported palladium particles. **Surface Science**, v. 156, p. 265–274, 1985.
- [169] FERNÁNDEZ, E. M. et al. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. **Physical Review B**, v. 165403, p. 1–14, 2004.
- [170] MONTANARI, T. et al. FT-IR study of the surface redox states on platinum-potassium-alumina catalysts. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 105, n. 1–2, p. 15–23, 2011.
- [171] RIBEIRO, R. U. **NANOPARTÍCULAS DE Pt SUPORTADAS EM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**. 2011. 1-178 f. Universidade Federal de São Carlos. 2011.
- [172] BOURANE, A.; DULAURENT, O.; BIANCHI, D. Heats of Adsorption of Linear and Multibound Adsorbed CO Species on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Using in Situ Infrared Spectroscopy under Adsorption Equilibrium. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 1, p. 115–125, 2000.
- [173] XU, J.; HENRIKSEN, P. N.; YATES, J. T. Reflection Infrared Study of the Xe-CO Interaction on Pt(335): A New Method for Site Assignment of Chemisorbed Species.

**Langmuir**, v. 10, p. 3663–3667, 1994.

[174] XU, W. et al. In situ studies of CeO<sub>2</sub>-supported Pt, Ru, and Pt-Ru alloy catalysts for the water-gas shift reaction: Active phases and reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 117–126, 2012.

[175] KOKUMAI, T. M. **CATALISADORES DE PLATINA PARA REAÇÕES DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**. 2018. 132 f. Universidade Estadual de Campinas. 2018.

[176] JACOBS, G. et al. Water-gas shift: in situ spectroscopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications. **Applied Catalysis A: General**, v. 262, p. 177–187, 2004.

[177] GORTE, R. J.; ZHAO, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. **Catalysis Today**, v. 104, n. 1, p. 18–24, 2005.

[178] IIDA, H.; IGARASHI, A. Characterization of a Pt / TiO<sub>2</sub> ( rutile ) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 298, p. 152–160, 2006.

[179] DUPREZ, D. Study of surface reaction mechanisms by <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O and H/D isotopic exchange. **Catalysis Today**, v. 112, n. 1–4, p. 17–22, 2006.

[180] GRENOBLE, D. C.; ESTADT, M. M.; OLLIS, D. F. The Chemistry and Catalysis of the water gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v. 67, p. 90–102, 1981.

[181] BURCH, R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 8, n. 47, p. 5483–5500, 2006.

[182] JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Surface interfaces in low temperature water-gas shift: The metal oxide synergy, the assistance of co-adsorbed water, and alkali doping. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3522–3536, 2010.

[183] TIBILETTI, D. et al. On the importance of steady-state isotopic techniques for the investigation of the mechanism of the reverse water-gas-shift reaction. **ChemComm**, p. 1636–1637, 2004.

[184] JACOBS, G. Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, n. 2, p. 203–214, 20 Feb. 2004.

[185] COLOMA, F.; SEPU, A.; RODRI, F. Effect of the presence of chlorine in bimetallic PtZn/CeO<sub>2</sub> catalysts for the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 304, p. 159–167, 2006.

[186] DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**,

v. 253, p. 135–150, 2003.

[187] JARDIM, E. O. et al. Journal of Colloid and Interface Science Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt / Ceria catalysts in the preferential oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> (PROX). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 443, p. 45–55, 2015.

[188] SALASC, S. et al. Magnetic study of the interaction of hydrogen with a Pt/CeO<sub>2</sub> ± Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst : influence of the presence of chlorine. **Catalysis Today**, v. 50, p. 227–235, 1999.

[189] SANTOS, A. C. S. F. et al. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 123–132, 2005.

[190] J.Z.SHYU; K.OTTO. Characterization of Pt/gamma-Alumina Catalysts Containing Ceria. **Journal of Catalysis**, v. 115, p. 16–23, 1989.

[191] BURCH, R. G. G. AND K. D. Stepped single-crystal surfaces as models for small catalyst particles. **Surface Science**, v. 152, p. 338–345, 1985.

[192] HOLLINS, P.; BOX, P. O.; RG, R. The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species. **Surface Science Reports**, v. 16, n. 2, p. 51–94, 1992.

[193] LEE, J. et al. How Pt Interacts With CeO Under the Reducing and Oxidizing Environments at Elevated Temperature? the Origin of Improved Thermal Stability of Pt / CeO Compared to CeO . **The Journal of Physical Chemistry C**. 2016.

[194] ALEKSANDROV, H. A. et al. Can the state of platinum species be unambiguously determined by the stretching frequency of an adsorbed CO probe molecule? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 22108–22121, 2016.

[195] BADRI, A.; BINET, C.; LAVALLEY, J. Surface-Chlorinated Ceria and Chlorine-Containing Reduced Pd / CeO<sub>2</sub> Catalysts . A FTIR Study. **J. Phys. Chem**, v. 100, n. 20, p. 8363–8368, 1996.

[196] ALEKSEEVAYB, O. S. et al. FTIR studies of CO chemisorption and reactivity on Rh / SiO<sub>2</sub> catalysts promoted by niobium oxide. v. 92, 1994.

[197] JOHÁNEK, V. et al. Adsorption sites, metal-support interactions , and oxygen spillover identified by vibrational spectroscopy of adsorbed CO : A model study on Pt /ceria catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 118–126, 2012.

[198] TABAKOVA, T. et al. CO-free hydrogen production over Au/CeO<sub>2</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Part 2 . Impact of the support composition on the performance in the water-gas shift reaction. **“Applied Catalysis B, Environmental,”** v. 101, n. 3–4, p. 266–274, 2011.

- [199] MANDAPAKA, R.; MADRAS, G. Applied Catalysis B: Environmental Zinc and platinum co-doped ceria for WGS and CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 137–147, 2017.
- [200] MIGANI, A. et al. Dramatic reduction of the oxygen vacancy formation energy in ceria particles : a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 10535–10546, 2010.
- [201] VAYSSILOV, G. N.; MIGANI, A.; NEYMAN, K. Density Functional Modeling of the Interactions of Platinum Clusters with CeO<sub>2</sub> Nanoparticles of Different Size. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 16081–16086, 2011.
- [202] NORMAND, F. LE et al. Oxidation State of Cerium in Cerium-Based Catalysts Investigated by Spectroscopic Probes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 9, p. 2561–2568, 1988.
- [203] VECCHIETTI, J. et al. Understanding the role of oxygen vacancies in the water gas shift reaction on ceria-supported platinum catalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 2088–2096, 2014.
- [204] JACOBS, G. et al. Low-temperature water – gas shift : impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 499–512, 2005.
- [205] RODRIGUEZ, J. A. Gold-based catalysts for the water-gas shift reaction: Active sites and reaction mechanism. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 3–10, 2011.
- [206] AMMAL, S. C.; HEYDEN, A. Origin of the unique activity of Pt / TiO<sub>2</sub> catalysts for the water – gas shift reaction. v. 306, p. 78–90, 2013.
- [207] DUKE, A. S. et al. Understanding Active Sites in the Water-gas Shift Reaction for Pt-Re Catalysts on Titania. **ACS Catalysis**, p. acscatal.7b00086, 2017.
- [208] PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. I. Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water – gas shift reaction. **Catalysis Today**, v. 112, p. 49–52, 2006.
- [209] KE, L.; OKAL, J. Occurrence and Mechanism of Formation of CeOCl in Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 53, p. 48–53, 2000.



## APÊNDICE

Tabela 1A: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS do padrão de Pt<sup>0</sup>

Parâmetros (Constante)			Variáveis			
Caminhos	N	R <sub>eff</sub>	Amp	ΔR	σ <sup>2</sup>	E <sub>0</sub>
1	12	2.772	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>1</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>1(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
2	6	3.920	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>2(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
5	24	4.801	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>3</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>3(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
7	96	5.172	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>4</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>4(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
8	12	5.544	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>5</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>5(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
9	12	5.544	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>6</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>6(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
10	24	5.544	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>7</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>7(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
14	12	5.544	Amp <sub>(Pt)</sub>	ΔR <sub>8</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>8(Pt)</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>

N = número de coordenação; R<sub>eff</sub> = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S<sub>0</sub><sup>2</sup>; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ<sup>2</sup> = fator Debye Waller, E<sub>0</sub> = deslocamento na energia da borda de absorção.

Tabela 2A: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS do padrão de PtO<sub>2</sub>

Parâmetros (Constante)			Variáveis			
Caminhos	N	R <sub>eff</sub>	Amp	ΔR	σ <sup>2</sup>	E <sub>0</sub>
1	6	2,070	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>1</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>1(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>
2	6	3,100	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>2(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>
3	1	3,120	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>1</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>1(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>
4	12	3,442	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>3</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>2(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>
5	3	3,597	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>3</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>3(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>
6	12	3,620	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>3</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>3(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>
8	6	3,728	Amp <sub>(Pt-O)</sub>	ΔR <sub>3</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>3(Pt-O)</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>

N = número de coordenação; R<sub>eff</sub> = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S<sub>0</sub><sup>2</sup>; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ<sup>2</sup> = fator Debye Waller, E<sub>0</sub> = deslocamento na energia da borda de absorção. Range K: 3-12.714; Range R: 1-3.8.

Tabela 3A: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para as amostras

Padrão de Pt <sup>0</sup>						
Caminhos	Parâmetros (cte)			Variáveis		
	N	R <sub>eff</sub>	N	ΔR	σ <sup>2</sup>	E <sub>0</sub>
1	12	2,772	Amp <sub>(Pt)</sub> *N <sub>Pt-Pt</sub>	ΔR	σ <sub>Pt-Pt</sub>	E <sub>0(Pt)</sub>
Padrão de PtO <sub>2</sub>						
Caminhos	Parâmetros (cte)			Variáveis		
	N	R <sub>eff</sub>	N	ΔR	σ <sup>2</sup>	E <sub>0</sub>
1	6	2,070	Amp <sub>(Pt-O)</sub> *N <sub>Pt-O</sub>	ΔR	σ <sub>Pt-O</sub>	E <sub>0(Pt-O)</sub>

N = número de coordenação; R<sub>eff</sub> = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S<sub>0</sub><sup>2</sup>; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ<sup>2</sup> = fator Debye Waller, E<sub>0</sub> = deslocamento na energia da borda de absorção. O número de coordenação Pt-Pt (N<sub>Pt-Pt</sub>) e Pt-O (N<sub>Pt-O</sub>) foram relacionados à amplitude (Amp<sub>(Pt)</sub> e Amp<sub>(Pt-O)</sub>) obtida na medida dos padrões Pt<sup>0</sup> e PtO<sub>2</sub>, respectivamente.

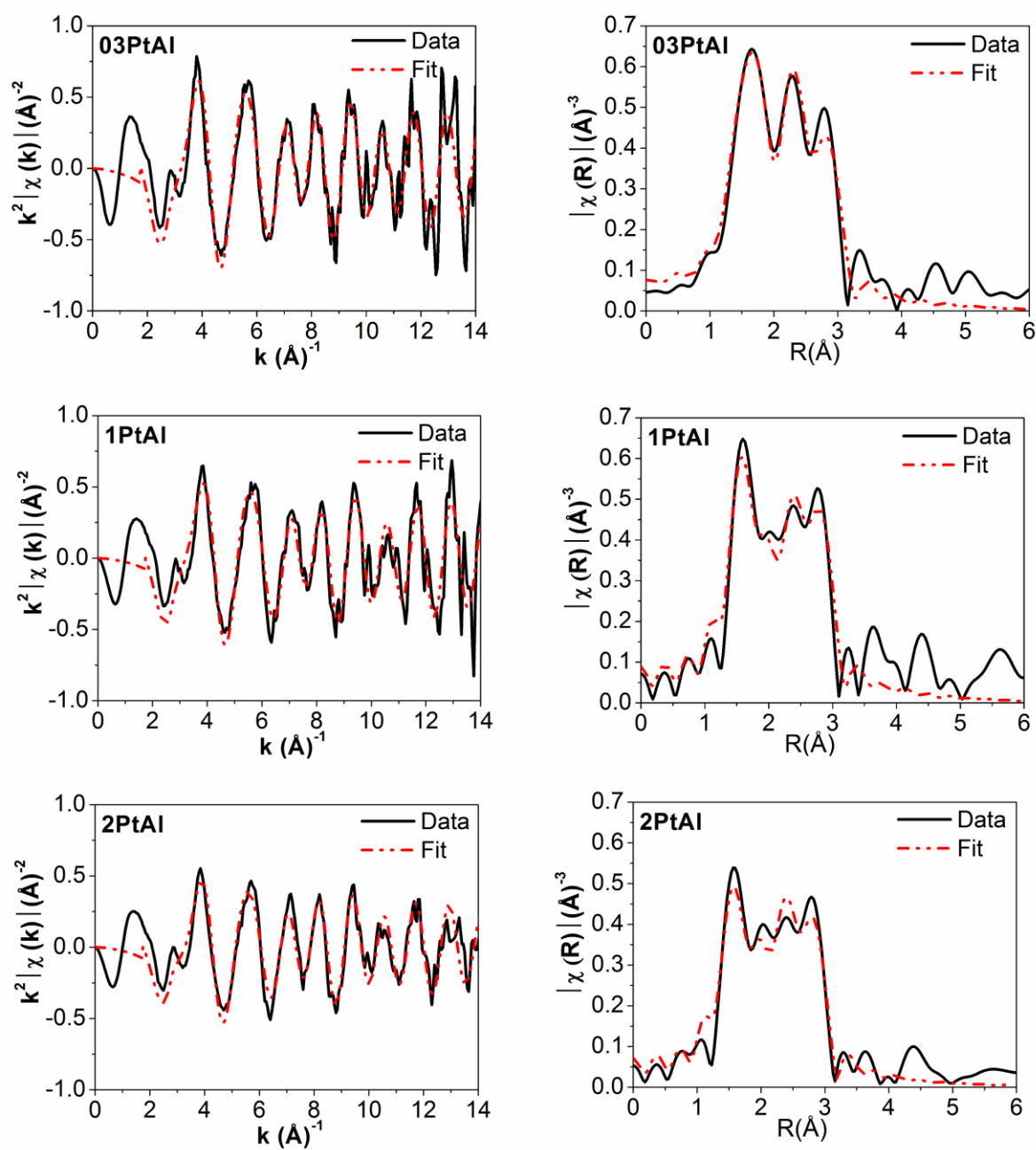


Figura 1A: Dados de EXAFS no espaço  $k$  e  $R$  e seus respectivos ajustes para os catalisadores  $x\text{PtAl}$  após a redução

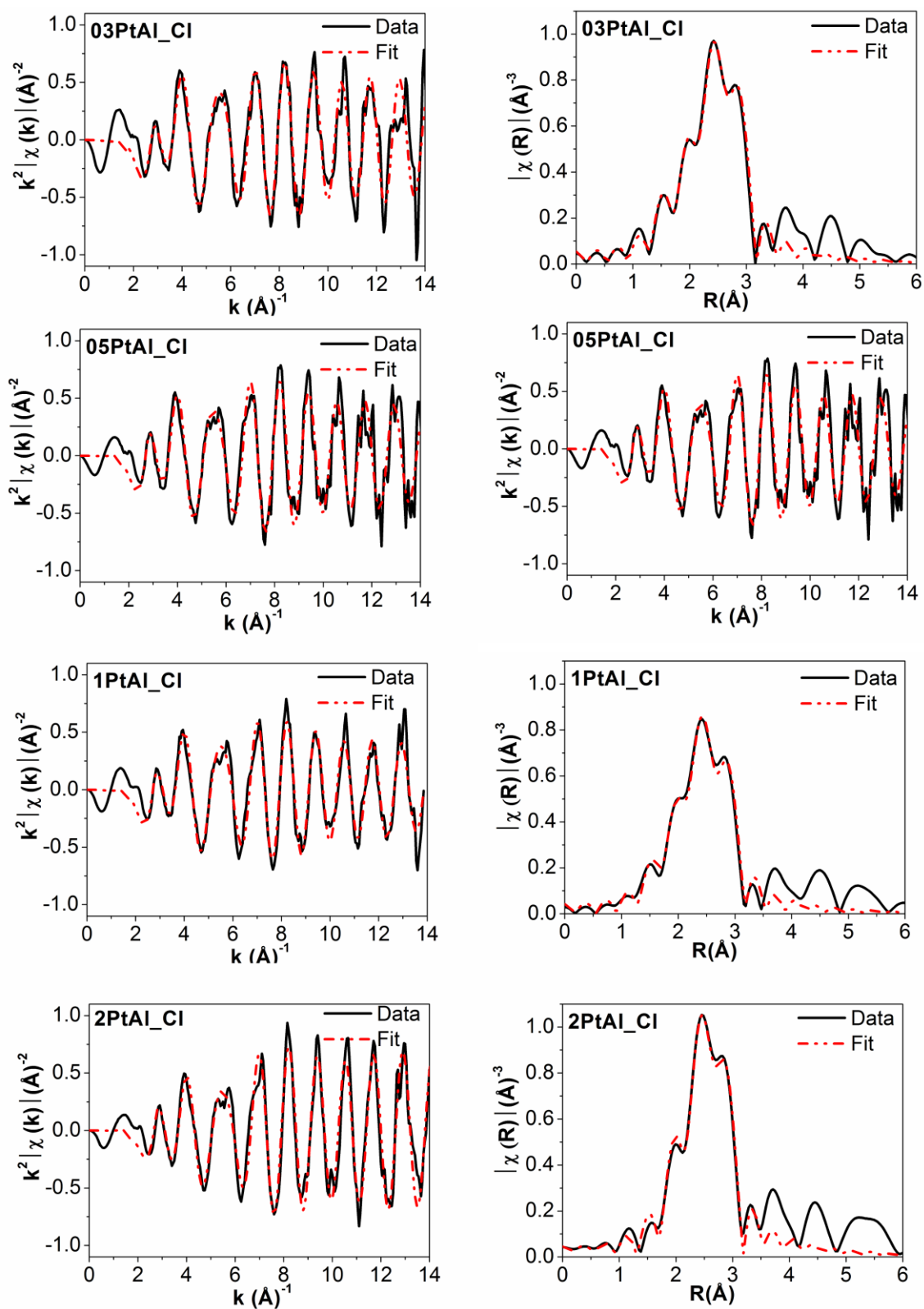


Figura 2A: Dados de EXAFS no espaço  $k$  e  $R$  e seus respectivos ajustes para os catalisadores  $x\text{PtAl\_CI}$  após a redução.

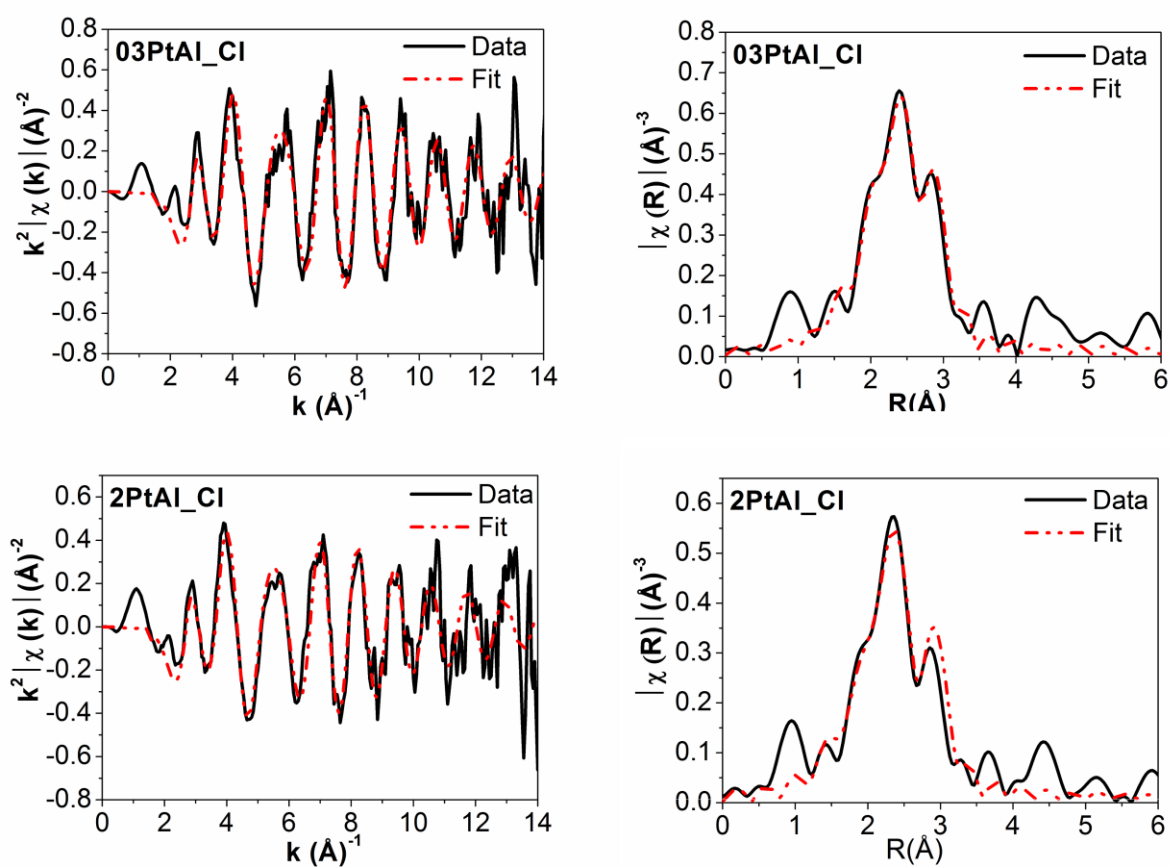


Figura 3A: Dados de EXAFS no espaço k e R e seus respectivos ajustes para os catalisadores xPtAl\_CI durante a reação deslocamento gás-água a 300°C.

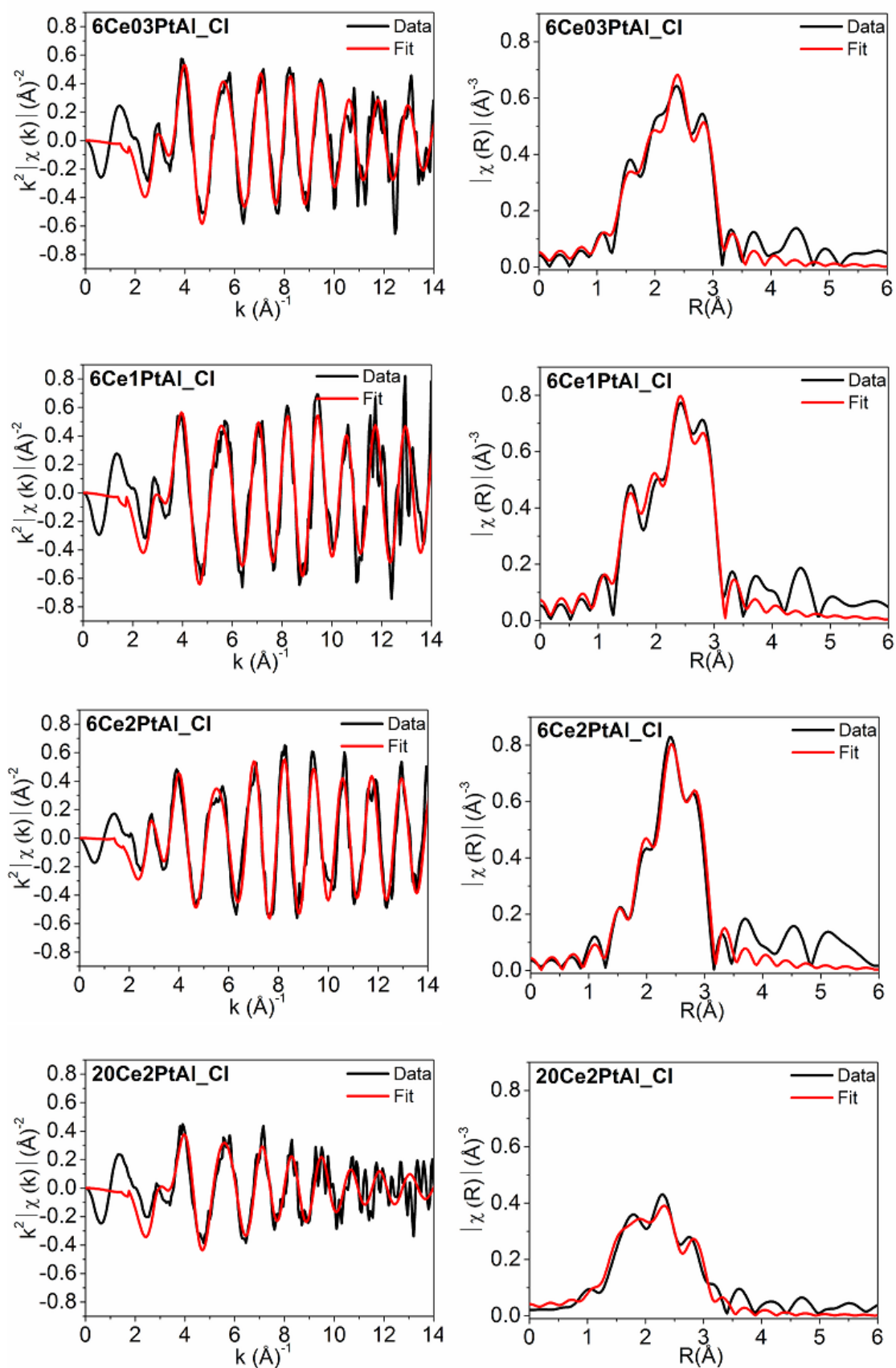


Figura 4A: Dados de EXAFS no espaço  $k$  e  $R$  e seus respectivos ajustes para os catalisadores  $6\text{Ce}_x\text{PtAl\_CI}$  e  $20\text{Ce}_2\text{PtAl\_CI}$  após a redução.

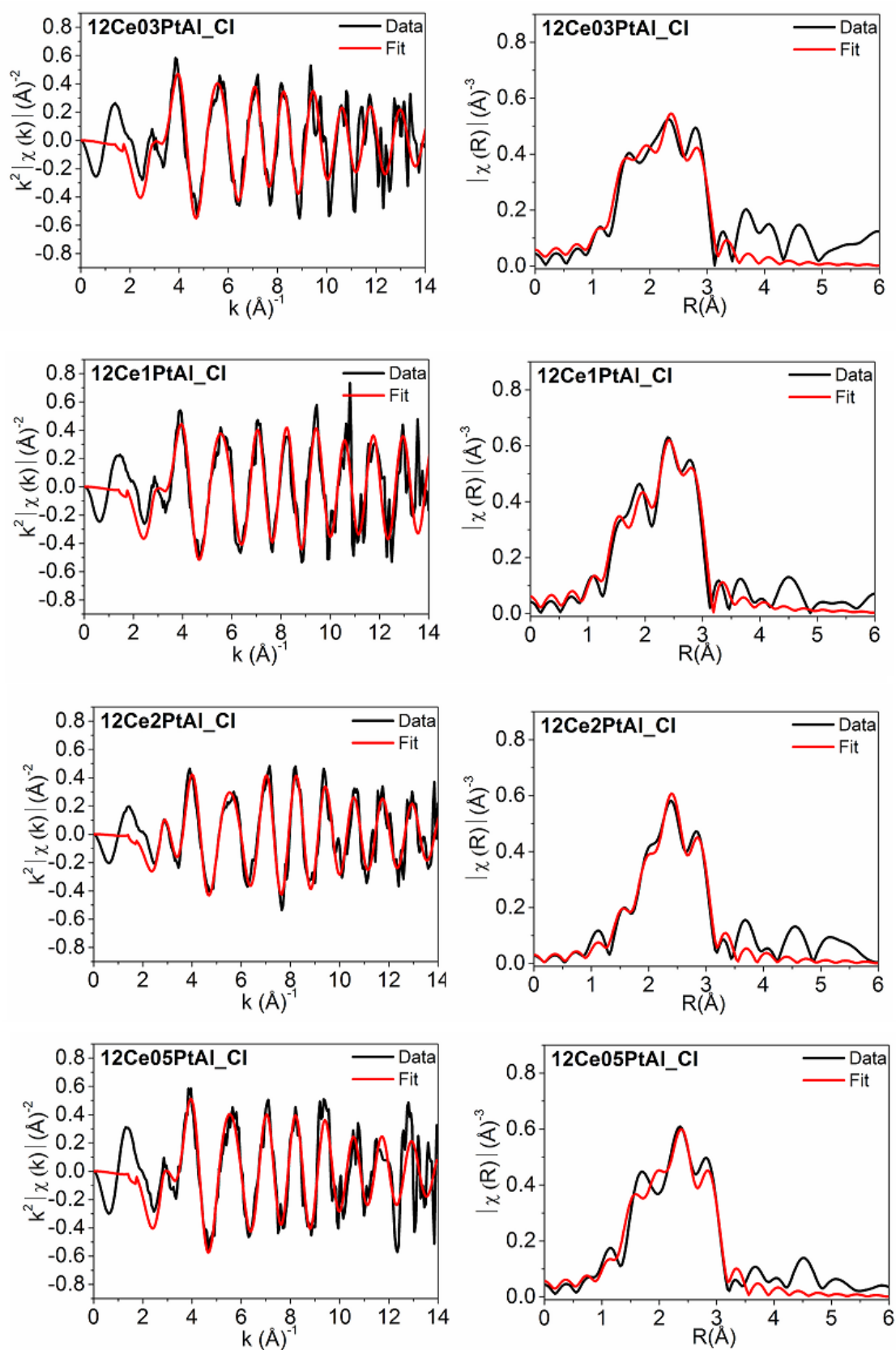


Figura 5A: Dados de EXAFS no espaço  $k$  e  $R$  e seus respectivos ajustes para os catalisadores 12CexPtAl\_CI reduzidos.

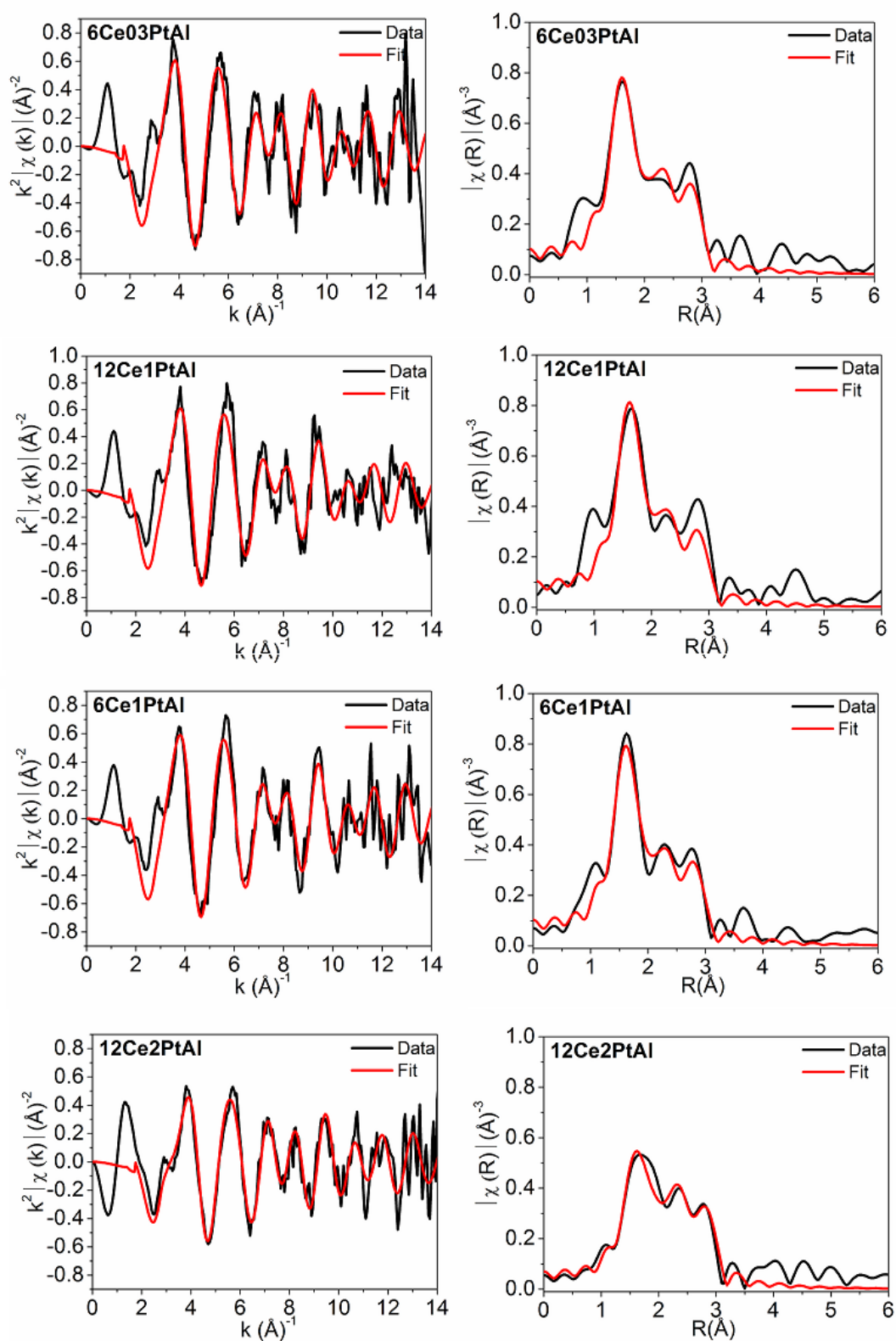


Figura 6A: Dados de EXAFS no espaço  $k$  e  $R$  e seus respectivos ajustes para os catalisadores  $\gamma\text{Ce}_x\text{PtAl}$  após a redução.