

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

Nanopartículas de Pt suportadas em Al_2O_3 e CeO_2 -
 Al_2O_3 : Síntese, caracterização e propriedades catalíticas
para reforma do metano.

Paulo Juliano dos Santos Prieto

Orientador: José Maria Correa Bueno

São Carlos- SP

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nanopartículas de Pt suportadas em Al_2O_3 e CeO_2 - Al_2O_3 : Síntese, caracterização e propriedades catalíticas para reforma do metano.

Paulo Juliano dos Santos Prieto

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: José Maria Correa Bueno

São Carlos – SP

2007

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

P949np

Prieto, Paulo Juliano dos Santos.

Nanopartículas de Pt suportadas em Al_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: síntese, caracterização e propriedades catalíticas para reforma do metano / Paulo Juliano dos Santos Prieto. -- São Carlos : UFSCar, 2007.
67 f.

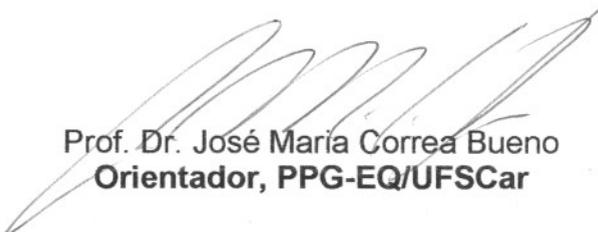
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Catalisadores. 2. Reforma - metano. 3. Platina. 4. Nanopartículas. 5. Sol-Gel – método. 6. Óxido de cério. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PAULO JULIANO DOS SANTOS PIETRO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS, EM 16 DE MARÇO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Maria Correa Bueno
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Profª. Drª. Daniela Zanchet
LNLS



Profª. Drª. Carla Eponina Hori
UFU

Eu aprendi que não importa quanta seriedade a vida exija de você, cada um de nós precisa de um amigo brincalhão para se divertir junto.

Willian Shakespeare

Dedico este trabalho a meus pais Paulo e Amélia pelo apoio e carinho, e a meus queridos irmãos, cunhados e sobrinhos, pelo carinho, apoio e incentivo.

Agradecimentos

A Deus por iluminar meu caminho e me alimentar com perseverança;

Aos meus pais Paulo e Amélia pelo amor, carinho e confiança com que me ensinaram sobre a vida;

Aos meus irmãos e familiares pelo incentivo e pensamentos positivos;

Ao meu orientador José Maria Corrêa Bueno pela orientação, paciência e apoio;

A Prof. Dra Clélia Mara de Paula Marques do departamento de Química- UFSCar pela amizade, conselhos e por permitir o uso do laboratório;

A Prof. Dra. Carla E. Hori pelas medidas de dispersão em desidrogenação do cicloexano

A Prof. Dra. Daniela Zanchet pelas análises de TEM ;

Ao doutorando Welligton pelas medidas de FTIR-CO;

A amizade crescente das minhas queridas Renata e Patrícia que me ajudaram pelo conforto da palavra em momentos de desgaste físico e emocional;

Aos amigos e colegas do laboratório, Adriana, Alcinéia, Alexandre, André, Camila, Cássia, Demian, Espanol, Ivana, Janete, Joseane, Karina, Karla, Karol, Kleper, Lílian, Natalia, Romilda e Vanessa;

A você que torce pelo meu sucesso, vibra com minhas conquistas e que me ensinou que é amor é para sempre;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – INTRODUÇÃO	3
2.2 – REAÇÕES PARA OBTENÇÃO DE H ₂ E DO GÁS DE SÍNTESE.....	3
2.2.1 - <i>Reação de Reforma a Vapor do Metano</i>	3
2.2.2 – <i>Reação do Metano com CO₂</i>	4
2.2.3 – <i>Reação Oxidação Parcial do Metano</i>	6
2.3 – CATALISADORES PARA AS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO	6
2.4 - ESTRUTURA DOS METAIS: CATALISE HETEROGÊNEA	7
2.5 - NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	8
2.5.1 - <i>Nanopartículas metálicas: Métodos de síntese</i>	9
2.5.2 - <i>Método poliol</i>	11
2.5.2.1 - <i>Adição de passivante</i>	11
2.5.2.2 – <i>Quantidade PVP presente na síntese</i>	12
2.5.2.3 – <i>Álcool</i>	13
2.5.2.4 – <i>Vantagens do método poliol</i>	13
2.6 - EFEITO DO SUPORTE.....	14
2.6.1 - <i>Utilização da Al₂O₃ como suporte, e o método sol gel</i>	15
2.6.2 - <i>Utilização da céria como promotor e suporte para catalisadores</i>	16
OBJETIVOS	18
MATERIAIS E MÉTODOS.....	19

4.1 – REAGENTES UTILIZADOS	19
4.2 - <i>Preparação das amostras</i>	19
4.2.1 – <i>Preparação das Partículas de Pt</i>	19
4.2.2 - <i>Preparação do gel Al₂O₃, CeO₂- Al₂O₃</i>	21
4.2.3 - <i>Preparação dos catalisadores</i>	21
4.3 – <i>Caracterização das amostras</i>	21
4.3.1 - <i>Análise Química</i>	22
4.3.2 – <i>Fisissorção de N₂: Área Superficial Específica (S_{BET}), Diâmetro Médio e Volume total de Poros (V_P)</i>	22
4.3.2 – <i>Difração de Raios X</i>	23
4.3.3 – <i>Espectroscopia na região do UV-Vis</i>	24
4.3.4 - <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier do CO adsorvido sobre os catalisadores</i>	24
4.3.4 – <i>Reação de desidrogenação do cicloexano</i>	25
4.4 – <i>Testes de atividade catalítica</i>	25
4.4.1 - <i>Equipamentos utilizados</i>	25
4.4.2 – <i>Redução das amostras</i>	28
4.4.3 – <i>Reforma a Vapor do metano</i>	28
4.4.4 - <i>Oxidação parcial do metano</i>	29
RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 – <i>FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PLATINA</i>	31
5.2 - <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	32
5.3 – <i>ANÁLISE QUÍMICA</i>	36
5.3 – <i>FISISSORÇÃO DE N₂: ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DIÂMETRO MÉDIO E VOLUME TOTAL DE POROS</i>	36
5.4 – <i>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</i>	39
5.5 – <i>ENSAIOS DRIFTS DO CO ADSORVIDO</i>	42
5.5.1 – <i>Adsorção de CO sobre as amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃</i>	42
5.5.1 – <i>Estudos da dessorção do CO adsorvido sobre as amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃</i>	44
5.6 – <i>DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO</i>	45
5.7 – <i>TESTES CATALÍTICOS</i>	46
5.7.1 – <i>Velocidade da reação de reforma a vapor do metano</i>	46

5.7.2 – Oxidação parcial do CH_4	49
5.7.3 – Alterações dos catalisadores durante a reação.	56
CONCLUSÕES.....	60
5.1 – CONCLUSÕES	60
SUGESTÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Arranjo dos átomos nos plano Pt(100), Pt(110) e Pt(111) dos monocristais dos metais com estrutura tipo cúbica de face centrada [20].....	8
Figura 2.2 - Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais [26-29]: (a) estabilização de partículas por carga; (b) estabilização por efeito estérico.	11
Figura 2.3 - Representação da estrutura química do PVP.....	12
Figura 2.4 - Célula unitária cúbica de face centrada do CeO ₂ com estrutura fluorita [4].	17
Figura 4.1 – Esquema de preparação das Nanopartículas de Pt.....	20
Figura 4.2 - a) Esquema do reator utilizado para os testes catalíticos..... b) Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.....	26
Figura 4.3 - Esquema da válvula de amostragem [59].....	27
Figura 5.1 – Espectro de absorção em UV- Visível, durante a síntese das partículas PVP/Pt=10.....	31
Figura 5.2 – Imagem de TEM das partículas sintetizadas estabilizadas pelo PVP.....	33
Figura 5.3 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt estabilizadas pelo PVP.....	34
Figura 5.4 - Imagens de TEM dos catalisadores fresco: (A) Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; (B) HRTEM de Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; (C) Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (as seta indicam regiões com partículas); (D) HRTEM de Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ . Calcinaados em ar a 773 K por 4 horas.....	35
Figura 5.5 – Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂ a 77K, para os suportes: (A) Al ₂ O ₃ ; (B) CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (12% de cério em massa) calcinadas em ar a (—◆—) 823K e (—◇—) 1223K) ; (C) Calcinadas em mistura de He:H ₂ (5:1) para Al ₂ O ₃ —★— 823K , e CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (12% de cério em massa) (—◆—) 823K e (—◇—) 1223K.....	38
Figura 5.6 - Difrátogramas de raios X das amostras de Al ₂ O ₃ obtidas pelo método sol-gel, seca ao ar (boemita) e tratadas em ar sintético a 823 e 1223K.....	39
Figura 5.7 – Difrátograma das amostras (a) CeO ₂ ; (b) Al ₂ O ₃ -773K-4h; (c) Al ₂ O ₃ -1073K-24h; (d) Pt-NPs/Al ₂ O ₃ -773K-4h; (e) Pt-NPs /Al ₂ O ₃ -1073K-24h; (f) Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -773K-4h; (g) Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -1073K-24h. (h) Pt-NPs/-Al ₂ O ₃ -1073-8h*; (i) Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -1073K-8h*; *Tratadas em H ₂	41
Figura 5.8 – Espectro DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores: (a) Pt-NPs/Al ₂ O ₃ (b) Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ . Reduzido a 500°C: P _{CO} de 10 torr.....	43

Figura 5.9 - Espectros DRIFTS-CO da dessorção do CO sobre as amostras: (A) Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; (B) Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃ . Nas temperaturas de: (a) TA- temperatura ambiente; (b) 323K; (c) 373K; (d) 423K; (e) 473K; (f) 523K.	44
Figure 5.10 – Gráfico de Arrhenius para a reforma a vapor do CH ₄ para os catalisadores: ● Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; ■ Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	47
Figura 5.11 - Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H ₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; ▲ Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	53
Figura 5.12 - Seletividade para CO em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H ₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; ▲ Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	54
Figura 5.13 - Seletividade para CO ₂ em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H ₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; ▲ Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	55
Figura 5.14 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H ₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; ▲ Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	56
Figura 5.15 – Imagens de TEM comparativas para catalisador Pt-NPs/Al ₂ O ₃ ; (A) Antes do uso em reação; (B) Após uso em reação; (C) HRTEM antes do uso em reação; (D) HRTEM após uso em reação.	57
Figura 5.16 – Imagens de TEM comparativas para catalisador Pt-NPs/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (A) Antes do uso em reação; (B) Após uso em reação.	58

Lista de Tabelas

Tabela 4.1- Condições de operação dos cromatógrafos	28
Tabela 5.1 – Resultados de análise química.....	36
Tabela 5.2 – Área superficial (SBET), Volume de poro (Vp), diâmetro médio de poro (Dp), Diâmetro médio de partícula de CeO ₂ (D _{DRX}).....	37
Tabela 5.3 – Resultados obtidos para taxa de reação em desidrogenação do cicloexano e valores de dispersão.....	45
Tabela 5.4 – Dispersão de Pt calculadas com base a desidrogenação do cicloexano, dispersão de Pt com base nas análises de TEM, diâmetro médio de cristais de Pt, medidos por TEM, Eenergia de ativação aparente (E _{aap}), TOF _{CH₄} e velocidade de reação (r _{CH₄}) para reforma a vapor do metano.....	49

Resumo

Um novo método de preparação para catalisadores com nanopartículas de Pt (NPs), dispersas em Al_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é descrito nesse trabalho. As nanopartículas de Pt foram previamente obtidas por redução do H_2PtCl_6 em solução de metanol em um sistema de refluxo por 180 minutos na presença do polímero polivinilpirrolidona (PVP), que atua como agente protetor e estabilizante controlando o tamanho das partículas durante a síntese. Os suportes Al_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram pelo método sol gel. Os catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pela adição de alíquotas da dispersão coloidal contendo as nanopartículas aos géis Al_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a síntese sol gel.

Os catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram caracterizados por técnicas de medida de área superficial (BET), difração de raios X (DRX), transformada de Fourier do espectros de adsorção de CO na região do infravermelho (DRIFT de CO), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e reação de desidrogenação do cicloexano.

As análises de TEM indicaram que a síntese das partículas de Pt levou à formação de partículas com tamanho médio de 3,2 nm e os resultados de TEM dos catalisadores indicam que as partículas de Pt estão bem distribuídas no suporte, ocupando provavelmente os poros do suporte. A comparação entre os resultados DRIFT de CO para os catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ indicaram que as partículas presentes nos diferentes catalisadores apresentam mesma densidade eletrônica superficial e apontaram para uma modificação geométrica na superfície das partículas presentes no catalisador Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, provocadas pela presença de CeOx na superfície das partículas.

Os nanocatalisadores exibiram uma elevada atividade e estabilidade para reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano. O TOF_{CH_4} para o catalisador Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou magnitude duas vezes maior para a reforma a vapor no metano quando comparado ao catalisador Pt-NPs/ Al_2O_3 . A alta atividade do catalisador contendo Ce está associada a maior acessibilidade da molécula de metano aos sítios de Pt. A alta estabilidade dos catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial do metano está associada à alta interação metal-suporte que foi causada pelo método preparação que resulta em uma maior acessibilidade da molécula de metano aos sítios da Pt.

Abstract

A new method to prepare Pt nanoparticles (NPs) dispersed on Al_2O_3 and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ is described in this work. The Pt-NPs were used to prepare $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported Pt nanocatalysts (Pt-NPs/ Al_2O_3 and Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). The catalysts were characterized by BET surface area (S_{BET}), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) reaction of dehydrogenation of cyclohexane to measure Pt dispersion and transmission electronic microscopy (TEM). The Pt-NPs were obtained from solution of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) and methanol. The Al_2O_3 and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports were obtained by sol-gel methods. The Pt-NPs/ Al_2O_3 and Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were obtained by addition of Pt-NPs sol during sol-gel synthesis Al_2O_3 and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

TEM analysis show that the synthesis of the Pt-NPs resulted in particles with average size of 3.2 nm and the results of TEM of the catalysts indicate that Pt particles, finely dispersed on the support occupying probably the interior of the pores of the support. The comparison between FTIR-CO results of Pt-NPs/ Al_2O_3 and Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts indicated that the particles in the different catalysts show the same electronic density superficial and that there is a geometric modification on the surface of the particles of the Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst provoked by presence of CeO_x on the surface of particles.

The nanocatalysts Pt-NPs/ Al_2O_3 and Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibited a high catalytic activity and stability for the steam reforming of methane and for the partial oxidation of methane. The CH_4 turnover rate of Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the steam reforming of methane is around two orders of magnitude higher compared to that of Pt-NPs/ Al_2O_3 catalyst. The high activity for Ce-containing catalysts is assigned to higher accessibility of the Pt sites to CH_4 . The high stability of Pt-NPs/ Al_2O_3 and Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalysts in partial oxidation of methane is assigned to the high contact metal-support, which can be caused by preparation method that improves the accessibility of methane to Pt sites.

CAPÍTULO 1

Introdução

Diante da crescente produção de gás natural, nos últimos anos pesquisas vêm sendo realizadas para o aproveitamento desse gás como fonte de energia alternativa ao petróleo a curto prazo [1,2].

O gás natural é composto aproximadamente de 90% de metano. Para o uso do metano como fonte de energia, são necessárias transformações químicas, dentre as quais duas passam a ser bastante importantes do ponto de vista econômico e ambiental.

A primeira delas é a produção de H_2 , a partir do metano, para geração de energia elétrica em células a combustíveis. O H_2 é um composto com grande capacidade para armazenar energia, e por esse motivo o seu aproveitamento para a produção de energia elétrica vem sendo amplamente pesquisado [3,7].

A segunda se refere ao aproveitamento do metano para a produção de combustíveis líquidos, isentos de S e N, via a produção de gás de síntese (mistura de H_2 e CO) e hidrogenação do CO (Fischer-Tropsch). O gás de síntese para ser empregado neste processo deve apresentar uma razão H_2/CO entre 1 e 2.

As tecnologias para a produção de H_2 ou gás de síntese a partir do metano são baseadas nas reações de reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial e reforma autotérmica. Dentre esses processos, a reforma a vapor do metano oferece a mais alta razão H_2/CO , próximo a 3, sendo portanto, de grande importância para processos que requerem alimentação rica em H_2 , porém é grande a demanda energética para a reação de reforma a vapor. Em virtude disso, atualmente vem sendo grande o interesse no processo de oxidação parcial e reforma autotérmica, que são processos que requerem menos energia, e oferecem razão H_2/CO entre 1 e 2.

Nessas reações são empregados catalisadores:

Metais não nobres (Ni): Apresentam elevada atividade, porém podem sofrer desativação devido à deposição de carbono filamentosos.

Metais nobres (Pd, Rh, Pt): Apresentam elevada atividade e estabilidade nessas reações, sendo menos susceptíveis à deposição de carbono.

Os catalisadores de metais nobres suportados em óxidos mistos, contendo CeO_2 têm revelado importantes propriedades em inúmeros processos químicos comerciais. O uso do CeO_2 como suporte, ou como promotores para diferentes catalisadores comerciais é devido principalmente as suas propriedades ácido-base e redox [8,9]. O seu uso como suporte tem como principais vantagens:

- Promover a dispersão metálica dos metais suportados;
- Aumento da estabilidade térmica do suporte;
- Redução e oxidação dos metais nobres;
- Elevada capacidade para estocagem de oxigênio.

De acordo com VAZQUEZ [10], a preparação de suportes compostos por óxidos mistos ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) pelo método sol-gel melhora as propriedades catalíticas da fase metálica.

O desenvolvimento e estudo de catalisadores de platina suportada em óxidos mistos têm sido realizados para investigar o efeito do teor de céria e propriedades do suporte ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) nas propriedades catalíticas para reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica.

A interface metal/molécula adsorvida é de grande importância nesses processos, uma vez que as reações empregadas são sensíveis à estrutura da superfície metálica. Dessa forma, torna-se interessante encontrar processos que permitam o controle na síntese desses catalisadores.

Atualmente, se dispõe de métodos químicos e físicos que permitem sintetizar partículas metálicas com controle de forma, tamanho, em escala nano-métricas, e conseqüentemente propriedades superficiais, numa precisão de átomo a átomo.

A proposta do presente trabalho é sintetizar partículas de Pt (monodispersas), de dimensões nano-métricas e preparar catalisadores pela adição dessas nanopartículas a suportes compostos por óxidos mistos ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), obtidos através do método sol gel, e avaliar seu comportamento em reações de reforma do metano.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Introdução

Nesta sessão, será apresentada uma breve discussão a cerca de conceitos que envolvem esse trabalho, levando em consideração o contexto: a obtenção de H₂ e gás de síntese a partir do gás natural. Sabe-se que essa transformação envolve reações químicas catalisadas por fases metálicas suportadas, e que algumas dessas principais reações são sensíveis à estrutura dessa superfície metálica.

No presente trabalho é apresentada uma nova rota para preparação de catalisadores de Platina (Pt), através da síntese de partículas de Pt, com controle na distribuição de tamanho, e a adição dessas nanopartículas a suportes composto por óxidos mistos (CeO₂-Al₂O₃), obtidos através do método sol gel. Dessa forma, aplicando o conceito de nanociência e nanotecnologia à catalise, pretende-se avaliar o comportamento catalítico dessa fase metálica cristalina, suportada, em reações de reforma do CH₄.

2.2 – Reações para obtenção de H₂ e do gás de síntese

2.2.1 - Reação de Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano é amplamente utilizada para a produção de H₂ [11], e consiste na reação química entre o gás metano com a água no estado gasoso. Essa reação é seguida pela reação de deslocamento gás-água, ou reação de Shift, levando à formação de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono. E pode ser descrita pelas reações apresentadas abaixo.



A reforma a vapor é o principal processo industrial para a produção de hidrogênio e gás de síntese. A reação 2.1 é altamente endotérmica e pode ser realizada na ausência de catalisadores, porém em temperaturas altas (superiores a 1073K), por isso são necessários catalisadores que a promova.

Utilizando uma alimentação com relação H_2O/CH_4 estequiométrica (reação 2.1), ocorre deposição de carbono na superfície do catalisador, devido à reações paralelas, descritas a seguir:



No entanto, utilizando-se um excesso de vapor em relação ao metano, evita-se a deposição de carbono. Em plantas industriais uma razão vapor/metano entre 2,5 e 3 é comumente usada. [2]

O mecanismo proposto para a reação de reforma a vapor catalisada por metal (M) foi citada por QIN e colaboradores [12] é o seguinte:

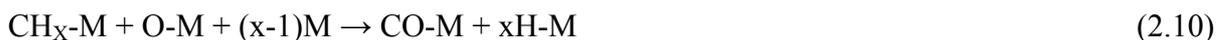
1. Ativação do metano pela superfície metálica (M)



2. Decomposição do H_2O



3. Reações das espécies adsorvidas e produção de CO e H_2



2.2.2 – Reação do Metano com CO_2

FISCHER e TROPSCH foram os primeiros a estudarem a reação de reforma do metano com o CO₂, em 1928, utilizando catalisadores de níquel e cobalto [2].

A reforma do metano com o CO₂ (2.13), também conhecida como reforma seca, apresenta, além de uma rota para a produção de H₂ e gás de síntese, um importante papel ambiental, pois reutiliza o CO₂ e utiliza o CH₄ (presentes no gás natural), que são os gases responsáveis pelo efeito estufa. Além disso, possui uma relação H₂/CO =1, apropriada para a produção de metanol, ácido acético e formaldeído.



Para essa reação tem se empregado catalisadores de metais não nobres, como Ni [13, 14], e metais nobres como o Ru [4], Pt [3,5], e Rh [6,7].

Dependendo de uma ampla faixa de condições de operação para a reação, reações paralelas podem ocorrer juntamente com a reforma seca do metano [15]. Dessa forma, a formação de carbono pode ocorrer devido à reação de craqueamento do metano, reação (2.14) e pela reação de Boudouard, reação (2.15):



Outras reações como a (2.16), denominada reação reversa do deslocamento gás-água (reversa da *shift*), e a (2.17) podem também ocorrer de forma a influenciar no produto final:



NAKAMURA e colaboradores [16] estudaram a influência do suporte na atividade catalítica para a reação de reforma com CO₂ utilizando misturas de Rh/SiO₂ com MgO, Al₂O₃, TiO₂ e K/SiO₂. Eles concluíram que a atividade específica foi significativamente influenciada pela natureza do suporte. Neste caso, o papel do suporte na atividade foi acelerar a dissociação do CO₂.

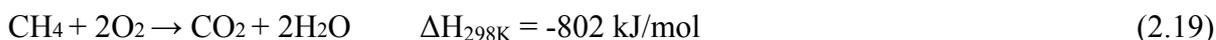
2.2.3 – Reação Oxidação Parcial do Metano

A reação de oxidação parcial do metano (reação 2.18) tem como principais características ser uma reação exotérmica e fornecer uma razão H₂/CO igual a dois, mais adequada nos processos de produção de metanol e para a síntese de Fischer-Tropsch [17].



A natureza exotérmica da oxidação parcial faz este processo mais barato do ponto de vista energético, e do custo para formação da corrente de vapor necessário para a reforma.

Na literatura, é sugerido que essa reação ocorre em duas etapas. Pelo mecanismo proposto, na primeira etapa ocorre a reação de combustão total do CH₄ produzindo CO₂ e H₂O (reação 2.19) enquanto que na segunda etapa, CH₄ não reagido produz gás de síntese através das reações de reforma com CO₂ (reação 2.20) e H₂O (reação 2.21).



Uma vez que a reação de reforma a vapor do CH₄ é fortemente influenciada pela reação do deslocamento gás-água (shift), esta reação também pode ocorrer:



Há a possibilidade da reação de oxidação parcial do metano ocorrer em uma única etapa. Entretanto, uma temperatura maior que 1073K é necessária para se obter uma alta seletividade a H₂ e CO devido às limitações termodinâmicas do equilíbrio da reação a baixas temperaturas.

2.3 – Catalisadores para as reações de reforma do metano

Industrialmente, os catalisadores empregados nas reações de reforma são os catalisadores de níquel, isso se deve à sua alta atividade e ao menor custo quando comparado

a um metal nobre [18]. Porém nesse processo ocorre grande deposição de carbono na superfície desses catalisadores levando a uma grande queda na conversão do metano. Uma alternativa a esse problema é utilizar catalisadores de metais nobres, que além de apresentarem elevada atividade nessas reações, são também menos suscetíveis a deposição de carbono, e conseqüentemente mais estáveis. [3-7]

Entre os metais nobres Platina (Pt) e Paládio (Pd) são os mais estudados. É conhecido da literatura que Pd e Pt, na presença de O_2 , apresentam diferença de atividade [19]. Quando há presença de O_2 , as espécies PdO e PtO_2 são formadas. O PdO é formado na temperatura entre 573K e 673K e se apresenta estável até a temperatura de 973K na pressão atmosférica, acima dessa temperatura a espécie mais estável é a forma metálica do Pd. Já o PtO_2 se decompõe em temperaturas menores que 673K, e além disso é um composto bastante volátil, propriedade frequentemente considerada para explicar a reconstrução da Pt superficial na presença de oxigênio, levando ao seu estado metálico [19].

2.4 - Estrutura dos metais: catalise heterogênea

Em catalise heterogênea, a interface entre moléculas adsorvidas e superfície metálica é um importante detalhe para o processo. Na superfície do sólido, a maioria das interações químicas entre uma molécula adsorvida e o adsorvente ocorre em uma pequena fração do sólido. Sendo assim, as reações químicas dependem fortemente das estruturas e arranjo espacial do sólido.

O controle de diferentes tipos de sítios é muito importante, uma vez que a adsorção, a ativação e a reatividade química dos adsorventes são influenciadas pela interação entre os orbitais de valência das moléculas reagentes e os elétrons dos orbitais d do metal.

O efeito eletrônico é relacionado à morfologia das partículas metálicas e à estrutura da superfície metálica exposta. A estrutura e as propriedades catalíticas dos catalisadores estão diretamente relacionadas com a quantidade de átomos ao redor de um dado átomo na superfície. Desta maneira, a forma, o tamanho e a morfologia das partículas metálicas são importantes variáveis que afetam o comportamento do catalisador e conseqüentemente a interação entre a superfície metálica e as moléculas adsorvidas.

A Pt possui um empacotamento cúbico de face centrada e número de coordenação igual a 12, o plano (111) apresenta um empacotamento mais denso dos átomos e esta face exposta pode se relacionar a um sítio do tipo terraço. Já o plano (110) apresenta um

empacotamento menos denso dos átomos. A ilustração dos arranjos dos átomos nesses planos citados para a Pt está apresentada na Figura 2.1.

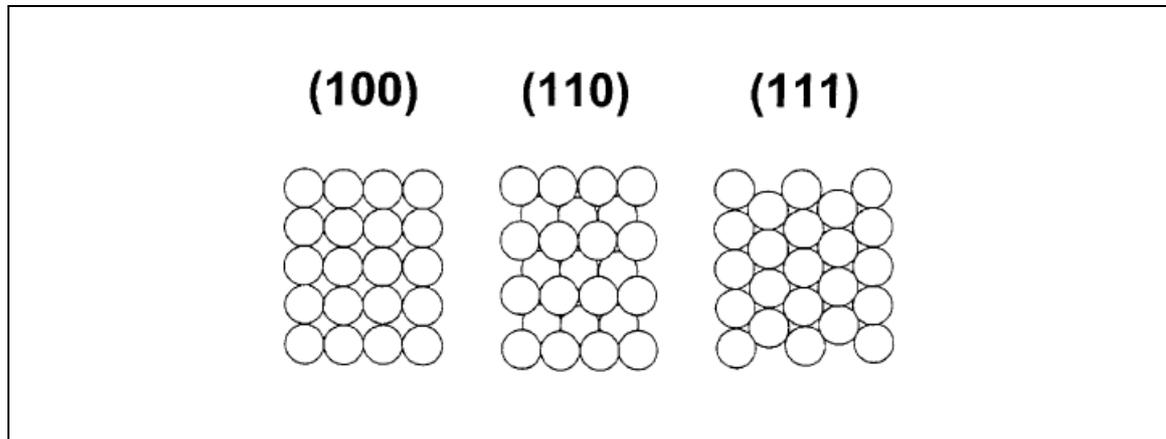


Figura 2.1 - Arranjo dos átomos nos plano Pt(100), Pt(110) e Pt(111) dos monocristais dos metais com estrutura tipo cúbica de face centrada [20].

O avanço da ciência rumo à manipulação da matéria átomo a átomo, passa a permitir o controle cada vez maior na manufatura de materiais com controle de suas propriedade. Atualmente, é conhecida uma gama imensa de métodos, tanto físicos como químicos que permitem a manufatura de partículas metálicas com controle de forma, tamanhos, e propriedades superficiais.

2.5 - Nanociência e Nanotecnologia

Nanociência, dito de forma simples, é uma ciência relacionada à manipulação da matéria ao nível de dimensões nanométricas, visando à criação de materiais, substâncias e produtos com novas propriedades, com uma precisão de átomo a átomo.

Nanotecnologia é, portanto, projeto, caracterização, produção e aplicação de estruturas, artefatos e sistemas pelo controle de sua forma e tamanho em escala nano. Não se trata de uma descontinuidade tecnológica ou de uma tecnologia radicalmente nova, mas sim de uma acelerada evolução do conhecimento e do domínio humano sobre a matéria.

A síntese, a caracterização, e a exploração dos materiais baseados no conjunto de nanopartículas é um campo de pesquisa excepcionalmente promissor e em expansão.

Publicações recentes mostram que em escala nanométricas, as propriedades dos catalisadores podem ser drasticamente mudadas quando o chamado estado contínuo é alcançado. Esse estado contínuo seria caracterizado por uma uniformidade na distribuição de

tamanhos, formas e composição dessas nanopartículas, garantindo assim propriedades mais homogêneas. Essas propriedades levantam-se da fração grande dos átomos que residem na superfície da nanopartícula, com o tamanho reduzido se tem uma maior densidade eletrônica superficial e, portanto uma elevada atividade e seletividade catalítica.

As partículas metálicas são de grande importância industrial e uma compreensão de suas propriedades em escala nanométrica é essencial.

Os catalisadores de platina têm se mostrado de grande importância em muitas reações o que justifica os esforços para encontrar uma técnica para obtenção de partículas de platina de nanodimensões, com distribuição de tamanhos estreita e uniforme visando um aumento de atividade em diversas reações.

2.5.1 - Nanopartículas metálicas: Métodos de síntese.

Nanopartículas metálicas são aglomerados de átomos de metal, que formam arranjos de tamanho reduzido com dimensões inferiores a um décimo de micron (cem nanômetros), e com as seguintes características: alta área superficial, grande plasticidade, pouco espalhamento da luz, pouca sedimentação [21].

As propriedades físicas e químicas de uma nanopartícula diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (*bulk*), com potencial aplicação em vários campos tecnológicos tais como:

- Computação Quântica;
- Biologia;
- Química;
- Petroquímica;
- Física;
- Medicina;
- Catálise.

Após duas décadas de estudo, grande foi o progresso e hoje são conhecidos diferentes métodos de sínteses de nanopartículas, a partir dos quais é possível obter materiais de estrutura bem definida, com tamanho, forma e composição controlável [22]. Porém, é bastante difícil a obtenção de nanopartículas próximas a amostras ideais, tornando assim a síntese desses materiais a etapa fundamental nesse estudo [21-23].

Os métodos para obtenção de nanopartículas podem ser divididos em dois grandes grupos:

- Métodos Físicos (top down) – que partem da manipulação da matéria em escala macro, e a matéria é dividida, fisicamente, até a escala nanométrica. Dentro desse grupo se destacam os métodos Litografia e Sonólise [24].
- Métodos Químicos (bottom up) – Esses métodos partem de precursores moleculares ou atômicos e através de reações químicas obtêm as nanopartículas desejadas [25]. Dentro desse grupo se destacam co-precipitação na fase aquosa, usando micelas reversas ou dendrímeros como moldes e redução em líquido poliol.

Os métodos químicos são mais simples e apresentam grande controle sobre o processo. Nesse processo, em fase líquida, a formação das partículas se dá em duas etapas: nucleação e crescimento.

Na etapa de nucleação é formado grande número de pequenos núcleos de partículas com elevada energia superficial. Com isso, a tendência natural do sistema é a aglomeração desses núcleos, a fim de diminuir a energia total do sistema, levando a etapa de crescimento. Assim, para evitar o crescimento descontrolado das partículas, torna-se necessário, a estabilização das mesmas, o que pode ser feito por efeito eletrostático ou estérico. [26-29].

No primeiro caso, o efeito eletrostático ocorre devido ao fato de que as partículas apresentarem a superfície eletricamente carregada (Figura 2.2 a), por causa da presença de íons aderidos. Desta forma, a repulsão eletrostática evita a aglomeração das partículas e assim o seu crescimento.

Já estabilização se dá pela adição de um agente protetor ao sistema, que adere a superfície da partícula, diminuindo assim sua energia superficial (Figura 2.2 b), evitando, portanto, a sua aglomeração e crescimento. Esse agente protetor é conhecido como passivante e pode ser um surfactante, ou moléculas orgânicas com grupos polares polímeros.

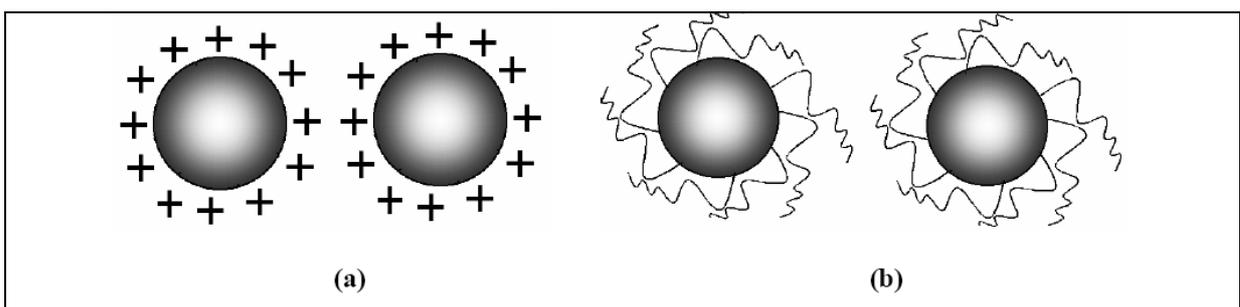


Figura 2.2 - Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais [26-29]: (a) estabilização de partículas por carga; (b) estabilização por efeito estérico.

A camada passivadora desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura), como sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente. Dessa forma, colóides passivados apresentam muitas vantagens, pois geralmente são mais estáveis em “solução”, podem ser precipitados, filtrados, secos, e “redissolvidos” sem perder suas características [26-29].

Um método bastante versátil e eficaz para a obtenção de nanopartículas metálicas, consiste na redução do metal em meio alcoólico. E foi descrito na literatura [39] como método eficiente para a obtenção de nanopartículas de platina com distribuição de tamanho estreita. Esse método será descrito a seguir por se tratar da sistemática adotada nesse trabalho.

2.5.2 - Método poliol

O método poliol já foi bastante discutido na literatura [30-39], e consiste na redução de íons metálicos em meio alcoólico. O álcool atua na síntese como solvente, agente redutor e meio para o crescimento das partículas.

A vantagem do método reside na simplicidade e eficácia para a obtenção das partículas. O processo de formação da partícula pode ser dito em quatro etapas [38]:

- Dissolução do precursor metálico no álcool;
- Redução do metal em solução;
- Nucleação
- Crescimento

Muitas são as variáveis desse método, e mudanças nessas variáveis levam a formação de diferentes materiais. São variáveis desse método:

- A presença do passivante;
- Quantidade de passivante presente na síntese;
- O álcool utilizado;
- Concentração de álcool na síntese;

2.5.2.1 - Adição de passivante

Como já foi discutido anteriormente, a presença de agente passivante na síntese de nanopartículas em solução se faz necessário para estabilizar as partículas, evitando que elas se

agreguem e cresçam descontroladamente. Os passivantes, também conhecidos como agentes protetores, têm a função também de controlar a forma desses materiais.

Polímeros e micelas apresentam grande potencial para a utilização como agente protetor para as partículas. Um material que tem sido bastante estudado como passivante é o polímero poli(vinil)pirrolidona (PVP), cuja estrutura está apresentada na Figura 2.3.

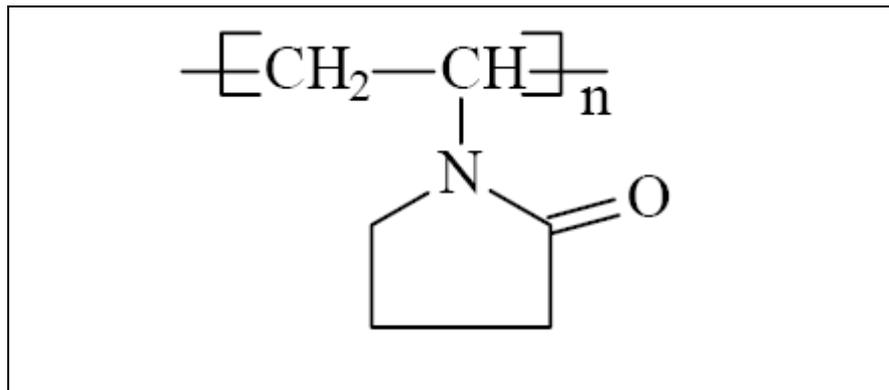


Figura 2.3 - Representação da estrutura química do PVP.

A preparação de nanopartículas de platina através da redução em meio alcoólico, utilizando PVP como agente protetor, foi primeiramente estudada por HIRAI e TOSHIMA [40].

A vantagem de usar este polímero como passivante reside no fato do PVP ter grande afinidade pelo metal, possuir dois pontos de coordenação (O e N), ser solúvel em álcoois e suportar altas temperaturas [41].

2.5.2.2 – Quantidade PVP presente na síntese.

SILVERT e colaboradores [42] produziram nanopartículas de ouro estabilizadas por PVP. Eles estudaram a influência da quantidade de polímero no tamanho da partícula obtida e determinaram uma quantidade crítica de PVP. Os autores notaram que abaixo da quantidade crítica não há PVP suficiente para recobrir toda a superfície das partículas, e acima o PVP passiva todas as partículas formadas, impedindo o crescimento e deixando o material com tamanho menor.

TERANISHI e colaboradores [39], estudaram a síntese de nanopartículas estabilizadas por PVP, variando a razão molar PVP/Pt entre 1 e 10, fazendo assim variar o diâmetro médio das partículas obtidas. As menores partículas foram obtidas com razão PVP/Pt igual a 10, resultando em maior controle do crescimento e menor distribuição de tamanhos das partículas.

Em seus estudos foi também verificado que para a síntese de nanopartículas de Pt, o diâmetro médios das partículas, não é influenciada pelo tamanho da cadeia polimérica do PVP.

2.5.2.3 – Álcool

O álcool atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor e meio para o crescimento da partícula. Assim é uma importante variável da síntese.

TERANISHI e colaboradores [39] estudaram a síntese de nanopartículas de Pt com diferentes álcoois (metanol, etanol e 1-propanol). Eles concluíram que os tamanho das partículas obtidas é fortemente dependente do tipo de álcool utilizado obtendo as menores partículas quando se utiliza metanol como agente redutor, seguido do etanol e do 1-propanol.

Outra variável estudada por eles foi à concentração de álcool na síntese, utilizando a variação entra 30 e 90 % em volume de álcool em água. Pode-se verificar que altas concentrações de álcool levam a um maior controle de tamanho e consequentemente maior reprodutibilidade da síntese.

2.5.2.4 – Vantagens do método poliol

As principais vantagens deste processo são [30-39]:

- Devido à alta polaridade dos álcoois, sais inorgânicos (precursores) são facilmente solubilizados;
- As etapas de nucleação e crescimento normalmente ocorrem no ponto de ebulição do álcool;
- Produção materiais com alta cristalinidade;
- A passivação, pelo PVP, das partículas formadas ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia a prevenir a aglomeração e o crescimento descontrolado das partículas;
- Os álcoois são compostos de baixa massa molecular, portanto podem ser facilmente removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- Variação nas condições de síntese, como razão de PVP/Pt, tipo e concentração de álcool, permitem variar o tamanho da partícula.
- É considerado um método de produção de grande quantidade de material.

2.6 - Efeito do suporte

É conhecido da literatura [43] que catalisadores metálicos, quando aplicados em reações de reforma, podem exibir diferentes valores de atividade quando medidos em função da área metálica exposta. Essa diferença ocorre devido ao fato de que a atividade da fase metálica é fortemente dependente de algumas variáveis, tais como:

- Mecanismo de reação empregada;
- Temperatura da reação;
- Estrutura superficial do catalisador;
- Tipo de suporte empregado;

EGUCHI E ARAI [44], estudaram o efeito do suporte Al_2O_3 -36%NiO, SnO_2 e γ - Al_2O_3 , em catalisadores de paládio (Pd) para reação de combustão total do metano. Os resultados obtidos sugerem que o tamanho da partícula Pd foi afetado pela interação com o suporte, apresentando diferentes graus de dispersão com diferentes suportes.

Muitos catalisadores metálicos, quando submetidos à reação de reforma a vapor, reforma seca e oxidação do metano, sofrem desativação devido a deposição de carbono na superfície, indicando uma dependência uma dos processos que ocorre na superfície do catalisador em relação à natureza do suporte [4,5,43].

BRADFORD E VANNICE [4] estudaram o papel dos suportes (TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , e SiO_2) na atividade catalítica e resistência dos catalisadores à deposição de carbono, em reação de reforma seca do metano para catalisadores de Pt. Os resultados sugerem que o suporte exerce uma grande influência relativa à desativação do catalisador por deposição de carbono na superfície do metal. O catalisador Pt/ TiO_2 apresenta elevada resistência à deposição de carbono.

Apesar de muitos trabalhos da literatura mostrar a importância do suporte na reação de reforma a vapor do metano, a influência do suporte na atividade catalítica tem sido contestada. WEI e IGLESIA [18] mostraram recentemente em seu trabalho que os valores de TOF para as reações de reforma do metano com CO_2 e H_2O são independentes da natureza do suporte e que a ativação da molécula do metano, através da quebra da ligação C – H seria realizada apenas pelo metal, não seria afetada pela presença do CO_2 e H_2O . Desta maneira, os autores verificaram que o aumento da atividade catalítica (TOF_{CH_4}) foi devido apenas ao aumento da dispersão metálica dos metais Ir, Pt, Ru e Rh e não sendo influenciada pelos suportes γ - Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 e ZrO_2 - CeO_2 .

Já trabalhos recentes dentro do nosso grupo, onde foram estudado a influência do teor de CeO_2 em catalisadores de $\text{Pd}/x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [45], e $\text{Pt}/x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [46], verificou-se que o a adição de CeO_2 ao suporte influenciou a atividade e estabilidade dessas catalisadores.

2.6.1 - Utilização da Al_2O_3 como suporte, e o método sol gel

As aluminas além do seu largo emprego em diversos setores da indústria [47], nas últimas décadas assumiram uma importância muito grande em vista de sua utilização em catálise, tanto como suporte como próprio catalisador [48,49].

A alumina é amplamente usada em catálise como suporte inerte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais, por ser mais barata, estável, além de promover alta área superficial para muitas aplicações [50]. As vantagens de sua utilização como suporte reside na alta área superficial e porosidade desse material, o que confere maior dispersão aos catalisadores.

Esse óxido apresenta mais de quinze fases cristalográficas distintas, e a sua fase mais estável é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As transformações entre as fases da alumina dependem dos seus precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a fase mais estável em temperaturas acima de 1473K [50].

Quando se trata de catalisadores metálicos, aplicados em reações de reforma, uma mesmo metal pode apresentar diferentes valores de atividades quando calculados em função da sua área metálica exposta [43]. A interação suporte-metal pode ter um papel significativo na reação.

As propriedades de uma alumina podem variar à medida que se varia o grau de hidratação e as impurezas incorporadas dentro de sua estrutura cristalina.

A alumina pode ser obtida pelo método sol gel, essa via tem sido estudada devido à grande importância tecnológica destes materiais e à flexibilidade nas técnicas de síntese a baixas temperaturas [51]. Esse método tem-se mostrado conveniente na preparação da alumina para utilização como suporte de catalisadores, por ser possível controlar tamanho de poros e área superficial [51-53]. O processo mais usado consiste na hidrólise do tri-(isopropóxido) de alumínio ou tri-(sec-butóxido) em excesso de água e presença de ácido [54].

Segundo KO [55], na síntese do sol gel, existem quatro etapas chaves que guiam um precursor a um produto particular: a formação do gel, a ação do gel, remoção do solvente e tratamento térmico. Também são parâmetros importantes da síntese, o solvente usado e temperatura de síntese.

Esse método também tem como vantagem a possibilidade de se preparar amostras suportadas, através da adição da fase suportada durante a formação do suporte. Esse mecanismo pode produzir interações únicas metal-óxidos [55].

O xerogel ou aerogel é convertido a uma forma catalítica usual através do tratamento térmico. O tratamento é feito pelo aquecimento na presença de ar oxigênio ou nitrogênio a fim de queimar qualquer resíduo orgânico ou oxidar (ou reduzir) a amostra. As características físicas da amostra final obtida dependem de parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de aquecimento e ambiente gasoso.

2.6.2 - Utilização da céria como promotor e suporte para catalisadores

A adição de promotores estruturais e eletrônicos tem sido eficiente na estabilização da alumina. Entre os diversos promotores, os óxidos de terras raras têm sido intensa e minuciosamente estudados

O Cério é o elemento mais abundante das terras-raras e vem sendo bastante utilizado como promotor estrutural e eletrônico para o aumento de seletividade, atividade e estabilidade térmica de catalisadores heterogêneos.

O óxido de Cério possui estrutura fluorita (CaF_2) conforme representado na Figura 2.4. Cada íon Ce^{4+} é rodeado por 8 íons O^{2-} , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O^{2-} em torno de cada íon Ce^{4+} . Dado que o número de íons O^{2-} é o dobro o íon Ce^{4+} , o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo de modo que 4 íons Ce^{4+} se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O^{2-} .

O CeO_2 , como suporte para catalisadores, apresenta propriedades bem características. No caso de catalisadores para a aplicação de remoção de poluentes automotivos (do tipo TWC), a céria é geralmente usada por ser considerada um “reservatório de oxigênio” capaz de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras [56]. Além dessa característica, a céria é conhecida por [4]:

- Afetar a dispersão de metais suportados;
- Promover a reação de deslocamento gás-água (shift) nas reações de reforma a vapor;
- Aumentar a estabilidade térmica do suporte;
- Promover a redução e oxidação dos metais nobres, etc.

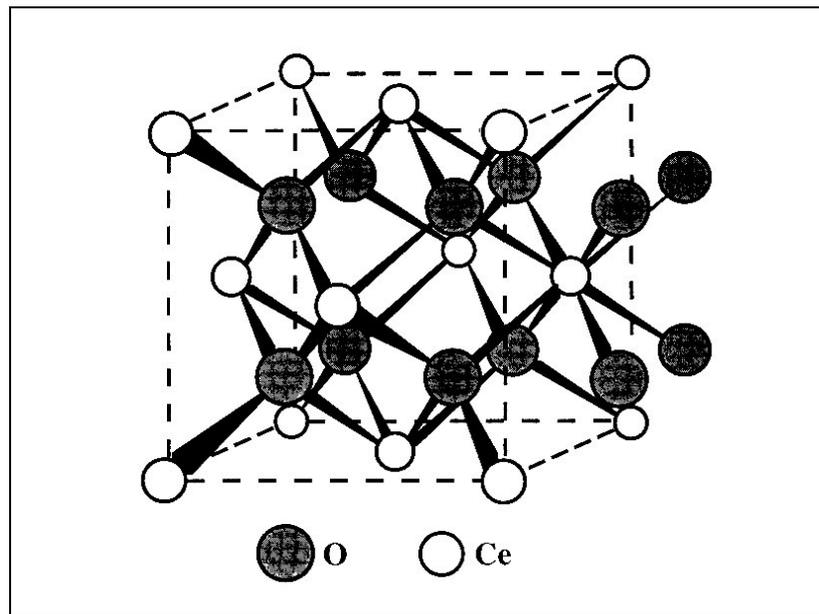


Figura 2.4 - Célula unitária cúbica de face centrada do CeO_2 com estrutura fluorita [4].

Segundo DAMYANOVA e colaboradores [57] a céria possui propriedades muito importantes para os catalisadores de reforma do metano, dentre as quais se citam sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, além do seu poder de afetar a estabilidade térmica e estrutural dos suportes catalíticos, a dispersão do metal suportado e a oxidação e redução de metais nobres.

Em trabalhos recentes do nosso grupo [45,46], os resultados obtidos para os suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de CeO_2 (0,5, 1, 3, 6, 12% em massa) mostraram que diferentes espécies de óxidos de cério são formados na superfície da alumina em função da carga de CeO_2 . As propriedades texturais, área superficial específica são estabilizadas já para teores de CeO_2 menores que 6%. Os resultados sugerem também que existe uma forte interação entre a céria e a alumina para teores menores que 3%, onde o CeO_2 encontra-se na fase amorfa. Para teores maior que 3% ocorre a formação de nanocristais de CeO_2 na superfície da alumina.

Óxidos mistos de alumina e céria, com diferentes cargas de CeO_2 foram sintetizados por FERREIRA [51], utilizando o método sol-gel. Nesse estudo, os resultados mostraram que a síntese sol gel proporciona a formação de um precursor de óxidos mistos com estruturas do tipo boemita, contendo diferentes teores de CeO_2 na sua estrutura. Esse estudo mostrou também que a estrutura cristalina dos CeO_2 e Al_2O_3 depende fortemente da composição, temperatura e atmosfera de tratamento térmico.

CAPÍTULO 3

Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi:

- Preparar e caracterizar partículas de Pt de dimensões nano-métricas com estreita distribuição de tamanhos;
- Estudar o comportamento de nanopartículas de Pt suportadas, em reações de reforma do CH₄.
- Avaliar o efeito do suporte na atividade do catalisador.

CAPÍTULO 4

Materiais e métodos

4.1 – Reagentes Utilizados

No preparo das amostras foram usados os seguintes reagentes:

- Tri-sec-butóxido de alumínio: $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (99%) Merck
- Etanol Absoluto: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (99,5%) J.T. Baker
- Metanol: CH_3OH (99%) Merck
- Nitrato de cério (III) hexaidratado: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) Aldrich
- Ácido Nítrico: HNO_3 (67%) Merck
- Poli vinil pirrolidona MW 40000 Aldrich
- Isopropanol (99,8%) Merck
- Ácido Hexacloroplatínico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ UMICORE
- Hélio 99,997% AGA
- Nitrogênio 99,997% AGA
- Hidrogênio 99,997% AGA
- Metano 99,999% AGA
- Oxigênio 99,999% AGA
- Ar sintético super seco AGA

4.2 - Preparação das amostras

4.2.1 – Preparação das Partículas de Pt

As Nanopartículas de Pt foram preparadas pelo método póliol, conforme TERANISHI e colaboradores [39].

Para isso foi necessário previamente:

- Preparar 200 ml de solução de 90 % metanol em água ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -90%).

- Preparar 16 ml de uma solução aquosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com concentração de platina de 6mM.
- Pesar a massa de PVP necessária pra se obter razão molar de PVP/Pt igual a 10.

Em seguida, em um sistema de refluxo conforme ilustrado na Figura 4.1, foram misturados 135 ml da solução (MeOH/H₂O-90%), 16 ml da solução de platina e a massa de PVP pesada previamente. O sistema foi aquecido a 351K e mantido em refluxo por 180 minutos. Foram retiradas alíquotas da mistura nos tempos de 0, 10, 20, 30, 180 minutos para realização de medidas de absorbância na região UV-Visível.

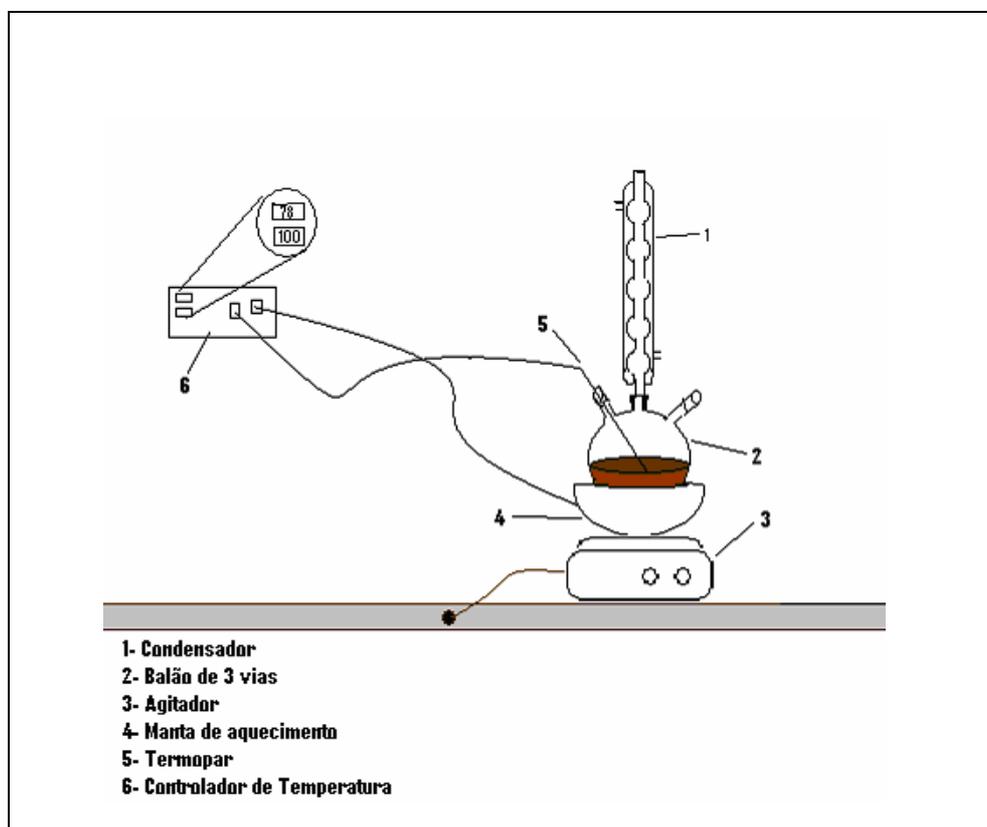


Figura 4.1 – Esquema de preparação das Nanopartículas de Pt.

Após desligados o aquecimento, manteve-se a agitação do sistema até atingir a temperatura ambiente, em seguida foi adicionado excesso de Éter Etilico (razão de 3 partes de éter para cada parte de solução coloidal de partículas). Essa mistura foi centrifugada a 3000 rpm, e então separado o sobrenadante. As Nanopartículas precipitadas foram então redispersas em 150 ml de metanol.

4.2.2 - Preparação do gel Al_2O_3 , CeO_2 - Al_2O_3

Os óxidos Al_2O_3 e CeO_2 - Al_2O_3 foram preparados pelo método sol-gel:

- Al_2O_3

A Al_2O_3 foi obtida, misturando tri-sec-butóxido de Alumínio (78 mmol), em etanol absoluto (2,4 mol), sob forte agitação e refluxo com a temperatura mantida em aproximadamente 373K. Em seguida, foram adicionados 20 ml de H_2O . O gel formado foi mantido por 1 hora sob refluxo e agitação constante. Em seguida, foram adicionados 18,8 ml de solução a $0,109 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico e o sistema foi mantido sob agitação constante e refluxo por 14 horas.

- CeO_2 - Al_2O_3

O óxido misto CeO_2 - Al_2O_3 foi obtido misturando tri-sec-butóxido de Alumínio (69 mmol), em etanol absoluto (2,1 mol), sob forte agitação e refluxo com a temperatura mantida em aproximadamente 373K. Em seguida, foram adicionados 17,5 ml de solução aquosa de nitrato de cério (III) contendo 19,5 mmol de Ce (III). O gel formado foi mantido por 1 hora sob refluxo e agitação constante. Em seguida, foram adicionados 16,7 ml de solução a $0,109 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico e o sistema foi mantido sob agitação constante e refluxo por 14 horas.

4.2.3 - Preparação dos catalisadores

Depois de preparados os géis, a dispersão coloidal de partículas obtidas conforme descrita no item 4.2.1 foi incorporada ao gel na temperatura de 333K e mantida sob constante agitação até que o excesso de solvente fosse evaporado. Ao se obter um gel espesso este foi transferido para uma forma de vidro (17 x 28 cm) e deixado exposto ao ar e à temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas para a remoção do solvente remanescente.

O xerogel obtido foi calcinado na temperatura de 773K, a 4 K/min, por 4 horas e sob um fluxo de ar sintético de 80 mL/min.

As amostras calcinadas foram denominadas de Pt-NPs/ Al_2O_3 para amostras de nanopartículas de Pt suportadas em alumina e Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3 para as amostras de nanopartículas de Pt suportadas em alumina com 12% de óxido de cério.

4.3 – Caracterização das amostras

4.3.1 - Análise Química

A análise química foi realizada através da técnica de Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-OES) no espectrômetro modelo VISTA da marca Varian (IT AQ-158 rev008).

Para as análises, as amostras foram solubilizadas 100 mg de cada catalisador em 10 ml de ácido fluorídrico 49 % e 2 ml de HNO₃ concentrado. As soluções foram colocadas sob agitação em banho-maria a 343 K até completa dissolução da amostra, e em seguida, permaneceram em temperatura ambiente por 12 horas. Depois, adicionou-se água deionizada até completar o volume dos balões.

4.3.2 – Fisissorção de N₂: Área Superficial Específica (S_{BET}), Diâmetro Médio e Volume total de Poros (V_P).

Para a determinação da área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros das amostras foi utilizado o método BET e o cálculo do diâmetro médio e volume total de poros pelo método BJH. As medidas de isotermas de adsorção foram realizadas em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

As amostras foram previamente ativadas a 473 K e levada à temperatura criogênica, usando o nitrogênio líquido que tem ponto de ebulição de -195,8 °C a 1 atm de pressão onde se dá a adsorção do gás sobre o sólido.

4.3.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão e Alta Resolução (HRTEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEM 3010 que operado em 300kV, do laboratório nacional de luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP.

Foram realizadas as análises de microscopia nas amostras das dispersões coloidais das nanopartículas obtidas após a redispersão em metanol para determinação do diâmetro médio e distribuição de tamanhos das partículas. Para isso foram preparadas grades de microscopia adicionando-se uma gota de uma dispersão das amostras em etanol, sobre grade de cobre recoberta com filme de carbono seguida da secagem do solvente.

Também foram realizadas análise de microscopias eletrônicas das amostras de catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e PVP-Pt/12CeO₂-Al₂O₃, antes e após a realização do teste de estabilidade em oxidação parcial do metano, a fim de se avaliar alterações no tamanho das partículas suportadas e deposição de carbono na superfície da partícula durante a reação. Para

isso as amostras foram desaglomeradas e então esse material foi suspenso em isopropanol por ultra-som por 5 minutos. Gotas das amostras suspensas foram então depositadas sobre grade de cobre recoberta com filme de carbono, seguido da secagem do solvente na temperatura ambiente.

4.3.2 – Difração de Raios X

Para verificar a cristalinidade das amostras, estas foram submetidas à análise de difração de raios X (DRX). As análises foram feitas em um difratômetro Rigaku Miniflex DMAX 2500 PC (30kV-10mA), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ de 10 a 75° , com velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$.

As análises por difração de raios-X foram realizadas para as amostras Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas em ar sintético SS a 773 K por 4 horas e para as mesmas amostras após tratamento térmico (envelhecimento) a 1073 K em ar sintéticos por 24 horas.

Os tamanhos de cristal (D_{DRX}) das amostras contendo CeO_2 foram determinados usando o pico de difração do plano (111) do CeO_2 , $2\theta = 28,5^\circ$ e a equação de Scherrer que é dada pela equação 4.1

$$D_{\text{DRX}} = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

λ = comprimento de onda da radiação ($\text{CuK}\alpha 1$);

θ = ângulo de difração;

K = uma constante (em geral igual a 0,9);

β = largura a meia altura da linha de difração.

Essa equação (4.1) deve ser corrigida devido ao erro instrumental, que é a correção que leva em consideração as variáveis da experiência do tipo e dimensões de colimador, velocidade de varredura, não paralelismo de feixe, etc.

A correção instrumental é feita medindo a largura à meia altura de uma amostra com tamanho de cristalito grande e sem microdeformações. Neste trabalho foi utilizado o quartzo. Dessa forma, a correção para obter a largura a meia altura da amostra sem o efeito instrumental foi a seguinte:

$$\beta = (\text{Ba}^2 - \text{Br}^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

Onde Ba é a largura a meia altura relativa a amostra e Br é a largura a meia altura relativa a amostra padrão (quartzo).

4.3.3 – Espectroscopia na região do UV-Vis

Em acompanhamento a síntese das nanopartículas de Pt, foram realizadas medidas de absorvância de espectro na região de UV-Vis utilizando equipamento AGILENT 8453, com faixa de absorvância entre 200 e 800 nm.

Foram analisadas amostras coletadas nos tempos de 0, 10, 20, 30, 180 minutos de refluxo, com isso acompanhou-se a formação das partículas de Pt.

4.3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier do CO adsorvido sobre os catalisadores

Os ensaios de adsorção de CO sobre as amostras utilizando um micro-reator de Al_2O_3 da célula HTHV Spectra Tech (Figura 4.1) do espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus.

As amostras foram reduzidas sob fluxo da mistura H_2/N_2 em diferentes temperaturas, 773K com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por 1 hora. Após o período de redução as amostras foram resfriadas sob fluxo de N_2 até a temperatura ambiente.

Após a estabilização da temperatura da célula, coletaram-se os espectros de referência e realizou-se a adsorção de CO sobre os catalisadores com pulsos de vários tempos e pressão parcial de CO (P_{CO}) de aproximadamente de 10 torr sob o fluxo de N_2 . Após cada pulso aguardava-se um tempo de 5 minutos e realizava as aquisições dos espectros de infravermelho. Os pulsos eram dados até se atingir a saturação total dos sítios de Pt dos catalisadores.

Os ensaios de dessorção foram realizados logo em seguida. As amostras eram aquecidas sob fluxo de N_2 até a temperatura de 323K e após um tempo de 5 minutos resfriava-se a amostras até a temperatura ambiente onde eram coletados os espectros. Este experimento foi realizado até a temperatura de 673K, em intervalos de 50K.

Os espectros DRIFTS coletados utilizando-se o espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus foram obtidos usando as seguintes condições:

- Resolução de 4 cm^{-1}
- 64 scans
- Detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio).

4.3.4 – Reação de desidrogenação do cicloexano

A reação desidrogenação do cicloexano tem sido utilizada como uma medida indireta da dispersão metálica [58]. Essa reação é classificada como sendo uma reação insensível a estrutura. No caso de catalisadores baseados em Pt, a reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação bastante seletiva na faixa de temperatura de 533 a 633 K, com formação apenas de benzeno, segundo a reação:



No presente trabalho a reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada para calcular a dispersão de Pt nos catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e PVP-Pt/12CeO₂-Al₂O₃.

A reação foi realizada utilizando massa de catalisador de 10 mg em um microreator de vidro. Inicialmente, a amostra foi reduzida a 773 K por 90 minutos. Em seguida a amostra foi resfriada a temperatura de reação de 573 K. A mistura reagente foi obtida pelo arraste a vapor do cicloexano por uma corrente de H₂ utilizando um saturador mantido a temperatura de 285 K. A composição desta mistura foi determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador. A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Hewlett Packard 5890 série II equipado com detector de ionização em chama e com uma coluna capilar HP-INNOWax (Polietileno Glicol).

Como resultado deste método obteve-se a velocidade de reação de desidrogenação do cicloexano. A partir desses valores, com base em curva padrão de dispersão de amostras conhecidas, foram calculadas os valores de dispersão das amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e PVP-Pt/12CeO₂-Al₂O₃.

4.4 – Testes de atividade catalítica

4.4.1 - Equipamentos utilizados

Os testes catalíticos foram realizados em linha de reação disponível no laboratório de reatores do departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, e está representado esquematicamente na Figura 4.2 b.

Para realização das reações foi utilizado um reator tubular de quartzo onde foi acoplado um poço também em quartzo, conforme Figura 4.2 a, para inserir um termopar que media a temperatura do leito.

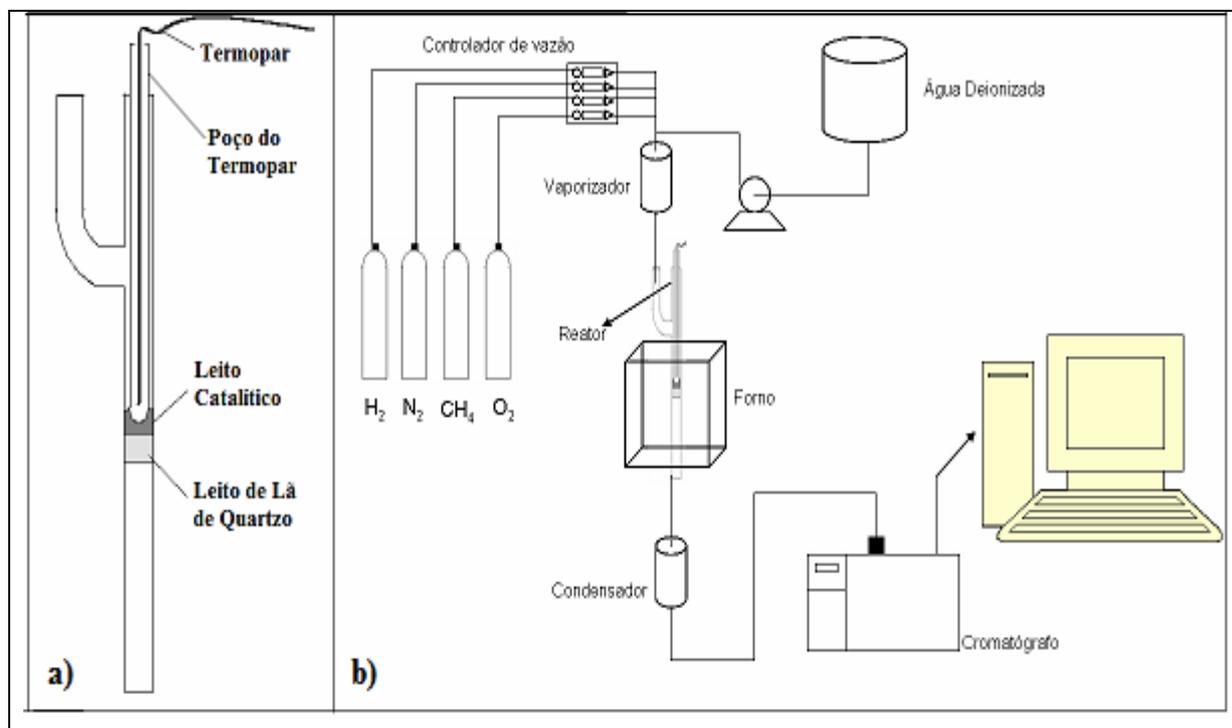


Figura 4.2 - a) Esquema do reator utilizado para os testes catalíticos.
b) Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.

Na linha de reação, os gases de alimentação partiam de cilindros pressurizados com válvulas reguladoras de pressão de saída. As vazões de entradas dos reagentes gasosos foram controladas através de um controlador de fluxo mássico, MKS Instruments Mod. 247d. A vazão de H₂O era bombeada, a partir de um reservatório de água deionizada, por uma bomba dosadora a pistão, de alta pressão, com controle digital de vazão, e passava por um vaporizador antes da entrada do reator. O reator ficava na posição vertical no interior de um forno elétrico, e a temperatura do forno era controlada por um controlador digital FLYEVER FE80. Após o reator a corrente de produtos passava por um condensador para retirada da água. A vazão de saída era medida através de um fluxímetro de bolha.

A análise dos efluentes foi realizada por um cromatógrafo a gás VARIAN ligados em série, no primeiro, modelo 3800, foi analisado CH₄, CO, CO₂, N₂, e o segundo modelo 3400, onde foi analisado H₂, ambos com duas colunas Porapak N e uma peneira molecular 5A com detector de condutividade térmica (TCD).

Os componentes injetados eram absorvidos em duas colunas em série: uma Porapak N, para separação do dióxido de carbono e uma peneira molecular 5A, para a separação do hidrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono.

O sistema de análise e amostragem era composto por duas válvulas colocadas em série; a primeira de 6 vias e a segunda de 8 vias. O sistema é apresentado na Figura 4.3 e pode ser explicado da seguinte forma [59]:

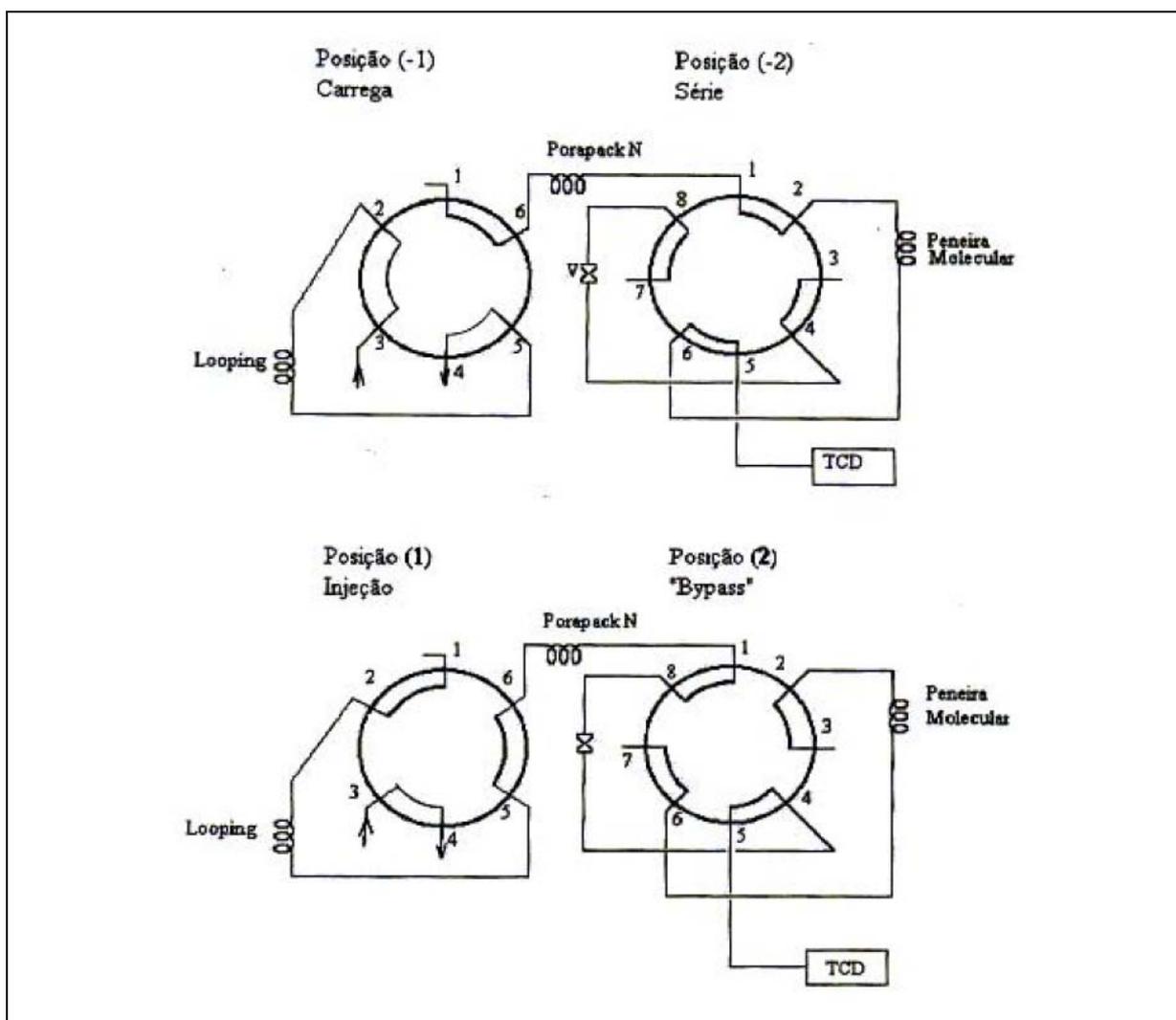


Figura 4.3 - Esquema da válvula de amostragem [59].

A posição original das válvulas quando não está sendo realizada a análise é a (-1) e (-2). Nesta situação, a amostra está sendo passando pelo looping de amostragem. Para injetar a amostra a válvula de 6 vias é acionada para a posição (1) e a amostra que naquele instante estiver no looping é desviada para a coluna Porapak N. Pode se verificar pela Figura 3.2 que

nesta situação, (1) (-2), as duas colunas estão em série juntamente com o detector de condutividade. A coluna Porapak N só retém o dióxido de carbono, os outros componentes passam direto para a outra coluna (peneira molecular), onde ocorrerá a separação de hidrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono. Após a saída dos compostos que ficaram retidos na peneira molecular, a válvula de 8 vias é acionada para a posição (2) (bypass). Nesta situação, o dióxido de carbono que ficou retido na coluna Porapak N, quando liberado não passará da peneira molecular, mas irá diretamente para o detector.

A aquisição dos dados foi realizada em microcomputador com auxílio de um software apropriado.

As condições de operação para os cromatógrafos estão apresentadas na Tabela 4.1:

Tabela 4.1- Condições de operação dos cromatógrafos

Modelo	VARIAN 3400 (análise de CH ₄ , CO, CO ₂ , N ₂).	VARIAN 3800 (análise do H ₂)
Gás de arraste	He	N ₂
Temperatura da coluna (°C)	60	50
Temperatura do detector (°C)	150	150
Temperatura do injetor (°C)	150	150
Vazão do gás de arraste (ml/min)	30	30

4.4.2 – Redução das amostras

Antes dos ensaios catalíticos as amostras foram secas sob fluxo 50 ml/min de N₂ à temperatura de 423 K por 30 minutos. Em seguida, as amostras foram reduzidas em fluxo 50 ml/min de H₂, com velocidade de aquecimento foi de 10K/min, da temperatura ambiente até 773K permanecendo nessas condições 90 min. Em seguida, as amostras foram submetidas a fluxo de N₂ e a temperatura foi ajustada nas condições de reação.

4.4.3 – Reforma a Vapor do metano

Para a medida de energia de ativação das amostras foram realizados testes de atividade catalítica em reforma a vapor do metano, utilizando-se uma massa de 100 mg de catalisador diluída em 300 mg de quartzo moído (entre 80 e 100 mesh). Depois de realizado o procedimento de redução das amostras, a temperatura do sistema foi ajustada inicialmente a 693 K, onde se iniciou a alimentação de vapor ao sistema. Esperou-se 10 minutos para a chegada do vapor até o leito, o que era indicado pelo aumento da pressão no interior do reator.

Nesse momento, então se iniciou a alimentação de 75 ml /min CH₄. Utilizou-se uma razão molar H₂O/CH₄/N₂ de 3:1:0,5, para evitar a deposição de carbono, garantindo a estabilidade do sistema. E a temperatura foi variada de forma que a conversão não ultrapassasse 15 %.

A medida da energia de ativação aparente foi realizada com base na equação de Arrhenius plotando o logaritmo neperiano da constante de velocidade da reação em função do inverso da temperatura (1/T).

4.4.4 - Oxidação parcial do metano

Os testes de estabilidade em oxidação parcial do metano foram realizados, no período de 24 horas, utilizando 40 mg, diluído em 72 mg de carvão de silício. Depois de realizado o procedimento de redução das amostras o sistema foi aquecido, sob fluxo de N₂, a 1073 K, com a temperatura estabilizada, iniciou-se então a alimentação de 75ml/min de CH₄, e 37,5 ml/min de O₂ (CH₄/O₂ igual a 2).

Os cálculos para a conversão total do CH₄ foram realizados, com base no balanço de carbono, considerando não haver ocorrência de acúmulo de carbono sobre o catalisador. Admitindo que todo carbono que entrava no reator na forma de CH₄, saia na forma de CO₂, CO, ou CH₄ não reagido. Podendo assim ser descrito na seguinte na forma:

$$X\% = \frac{CH_4^0 - CH_4^S}{CH_4^0} \times 100\% \quad (4.1)$$

Onde:

- X% é a conversão em porcentagem;
- CH₄^S é a quantidade de metano, em mol, que sai do reator;
- CH₄⁰ é a quantidade de metano, em mol, que entra no reator.

Os cálculos de seletividade para os produtos da reação foram determinados pelas seguintes relações:

$$SELK\ CO = \frac{nCO}{nCO_2 + nCO} \quad (4.2)$$

$$SELK\ CO_2 = \frac{nCO_2}{nCO_2 + nCO} \quad (4.3)$$

$$SELK H_2 = \frac{nH_2}{nH_2 + nH_2O} \quad (4.4)$$

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5.1 – Formação das nanopartículas de platina

Na Figura 5.1 estão apresentados os espectros de UV-visível, realizados durante a síntese das nanopartículas de Pt (Pt-NPs).

A mistura reacional, antes do refluxo, apresenta uma banda característica em 263,5 nm, que foi atribuída por Duff e colaboradores [60], a espécie $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ resultante da dissociação do precursor de platina H_2PtCl_6 . Dessa forma, o desaparecimento dessa banda, com o aumento do tempo de refluxo, indica a redução das espécies de Pt presentes na solução. E o resultado dessa transformação é indicado pela mudança da coloração da solução, que inicialmente se apresentava em amarelo pálido, tornando-se após a redução, marrom escuro. Como pode ser observado na Figura 5.1 a banda em 263,5 nm desaparece completamente após 30 minutos, indicando, portanto não haver mais a presença dos íon $[\text{PtCl}_6]^{-2}$.

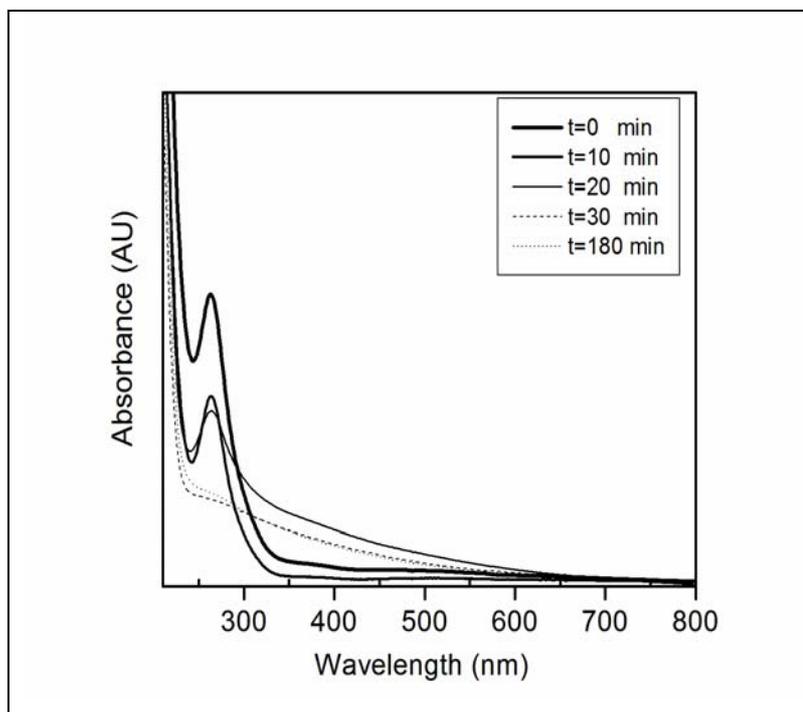
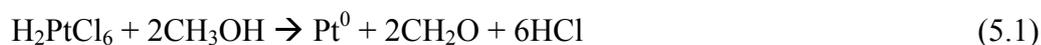


Figura 5.1 – Espectro de absorção em UV- Visível, durante a síntese das partículas PVP/Pt=10.

A reação de redução dos íons $[\text{PtCl}_6]^{-2}$, pelo metanol, pode ser representada pela seguinte reação:



Segundo TERANISHI e colaboradores [39] a partir de medidas através de UV-vis, FT-IR, e XPS verifica que nos primeiros minutos de refluxo ocorre a complexação das espécies $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ com o polímero PVP, através dos átomos coordenação O, N. Essa fase é acompanhada pela eliminação de alguns íons Cl^- do complexo, o que pode ser associado à diminuição da intensidade da banda em 263,5, nos primeiros 10 minutos de refluxo, apresentada na figura 5.1. Essa etapa é seguida pela liberação dos total dos íons Cl^- , da espécie $[\text{PtCl}_6]^{-2}$, resultando na formando dos cátions Pt^{+4} . A redução desses cátions leva a formação Pt^0 , ocorrendo então a formação dos primeiros núcleos das partículas de Pt, entre 20 e 30 min. E após 30 minutos ocorre o crescimento e estabilização total das nanopartículas de platina.

5.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na Figura 5.2, é apresentado a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtidas a partir das dispersões coloidais sintetizadas pelo método de redução do precursor H_2PtCl_6 em meio alcoólico (metanol : água, 9:1 em volume) , utilizando o polímero PVP como passivante na razão molar PVP/Pt igual a 10.

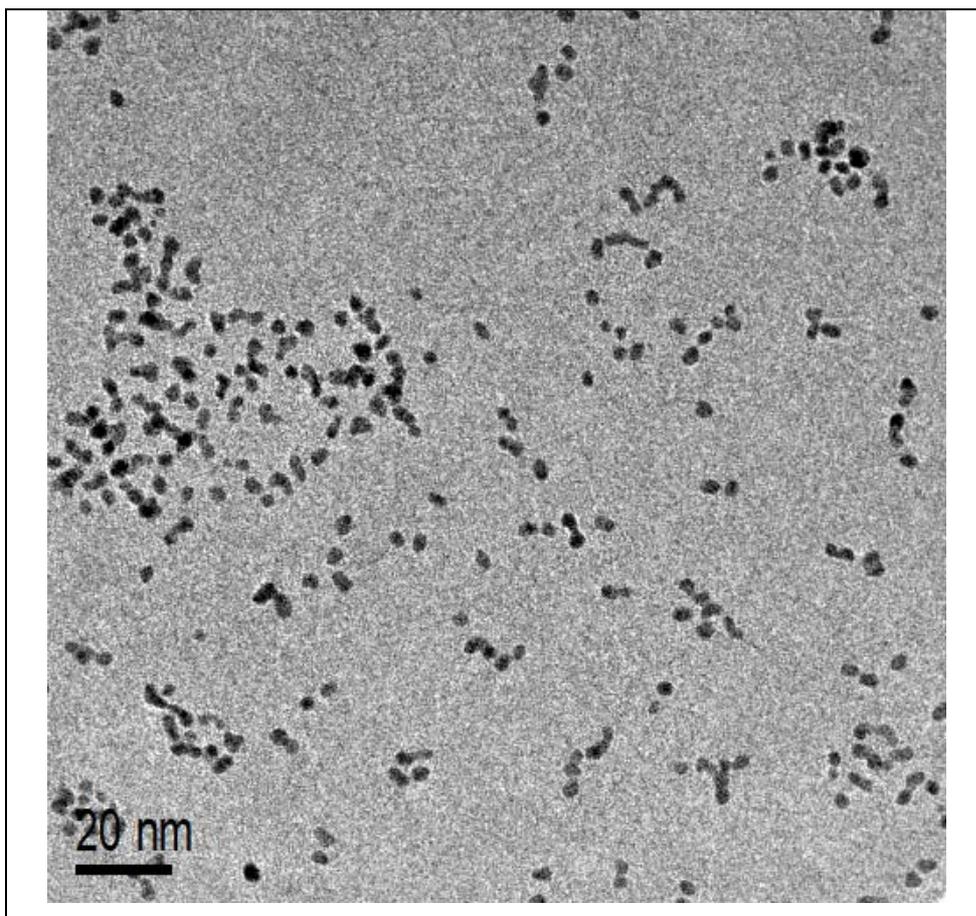


Figura 5.2 – Imagem de TEM das partículas sintetizadas estabilizadas pelo PVP

Pelo resultado apresentado (Figura 5.2) pode se observar que o método levou a formação de partículas de Pt de tamanho nanométrico, com morfologia esférica. A imagem indica que há existência da presença de pequenos agregados formados por 3-4 partículas interconectadas. Pela forma desses agregados, eles parecem ter sido formados numa etapa posterior a síntese. Eles podem ter sido formados na precipitação das partículas com éter, pela remoção de parte da camada protetora de PVP ou mesmo durante a secagem da solução na grade de TEM. Para melhor avaliar a dispersão das partículas apresentadas na Figura 5.2, realizou-se uma análise de distribuição de tamanho apresentadas na Figura 5.3 considerando partículas esféricas e individuais.

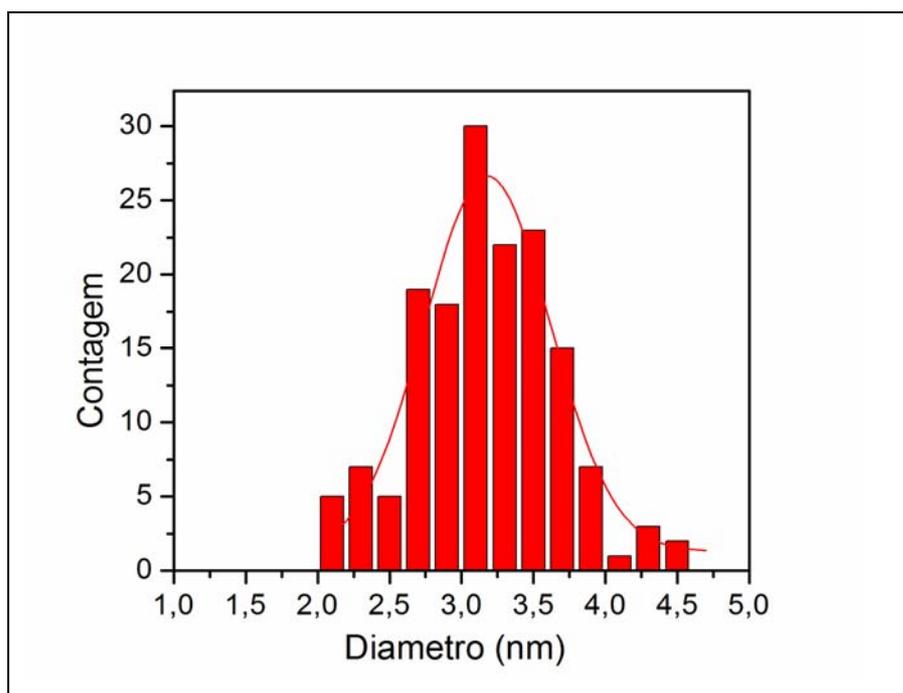


Figura 5.3 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt estabilizadas pelo PVP.

A figura 5.3 apresenta a distribuição de diâmetros das nanopartículas mostrando um tamanho médio de $3,2 \pm 0,5$ nm. Na Figura 5.4 são apresentadas as imagens obtidas por TEM para as amostras dos catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 (Figura 5.4 A e B) e Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 5.4 C e D). Pelas imagens das figuras 5.4 A e B observa-se que no caso do catalisador Pt-NPs/ Al_2O_3 o método não levou a formação de aglomerados de partículas de Pt, e sim de um material homogêneo com partículas bem distribuídas no suporte. No caso do catalisador Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a visualização é mais difícil pelo menor contraste das partículas com o suporte. Entretanto, pode-se ver a formação de regiões mais concentradas (contendo algumas partículas individuais próximas), marcadas com setas na Figura 5.4 C. Isso mostra que os agregados vistos na amostra das nanopartículas, Figura 5.2, são consequência do processo de secagem na grade de TEM e não correspondem a seu estado na solução.

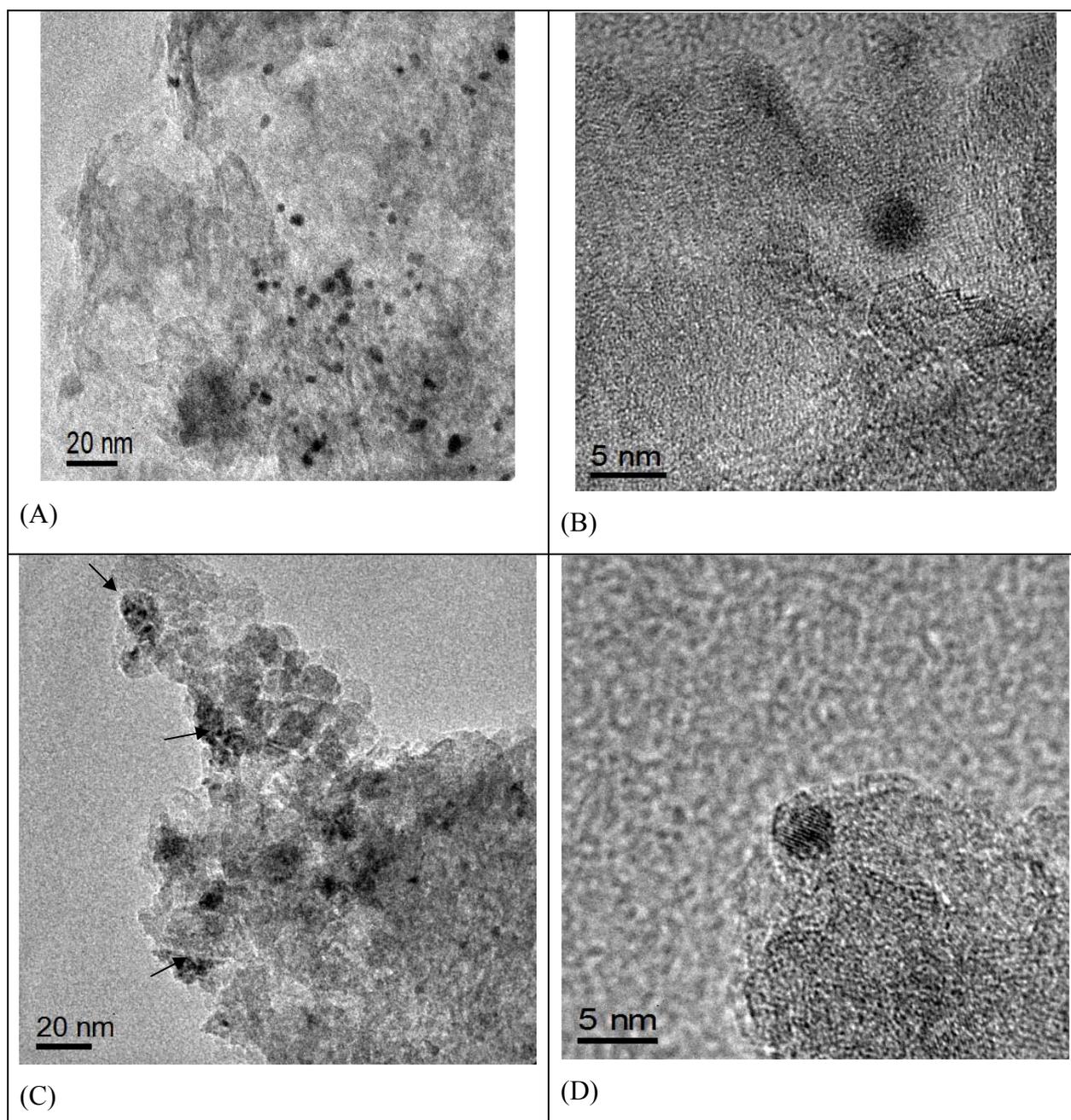


Figura 5.4 - Imagens de TEM dos catalisadores fresco: (A) Pt-NPs/Al₂O₃; (B) HRTEM de Pt-NPs/Al₂O₃; (C) Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ (as seta indicam regiões com partículas); (D) HRTEM de Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃. Calcinados em ar a 773 K por 4 horas.

Pelas imagens de TEM apresentadas para os catalisadores, observa-se partículas com diâmetros variando de 3 a 6 nanômetros nas duas amostras, indicando portanto não ocorrer crescimento significativo das partículas durante a etapa de preparação do catalisador.

5.3 – Análise química

Os resultados de análise química para os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ preparados pela incorporação das nanopartículas de platina, obtidas pelo método de redução em meio alcoólico, estabilizadas pelo agente protetor PVP, ao método sol gel estão apresentados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Resultados de análise química.

Amostra	Pt (%)	Ce (%)
Pt-NPs/Al ₂ O ₃	0,32	-
Pt-NPs/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	0,38	11,2

Os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ foram sintetizados utilizando a mesma quantidade de alíquota de dispersão coloidal de partícula de Pt de mesma forma e tamanho. Essas dispersões foram adicionadas a síntese dos géis Al₂O₃ e CeO₂-Al₂O₃ e após secagem em temperatura ambiente, e tratamento térmico a 773K obteve-se um material sólido, homogêneo de coloração cinza escuro.

5.3 – Fisissorção de N₂: Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume Total de Poros

Na tabela 5.2 estão apresentados os resultados de composição química e os dados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros e volume total de poros para os suportes tratados em diferentes temperaturas em ar sintético ou atmosfera de He/H₂ (5:1) e para os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

Tabela 5.2 – Área superficial (S_{BET}), Volume de poro (V_p), diâmetro médio de poro (D_p), Diâmetro médio de partícula de CeO_2 (D_{DRX}).

Amostra	Temp. Tratamento (K)	Atmosfera de Tratamento	CeO_2 wt%	Pt wt%	S_{BET} m^2/g	V_p cm^3/g	D_{pore} nm	D_{XRD} nm
Pt-NPs/ Al_2O_3^*	773	Ar	-	0,32				-
Pt-NPs/ 12CeO_2 - Al_2O_3^*	773	Ar	11.2	0,38				3,1
$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	773	Ar	-	-	320	0.45	4.0	-
$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	823	Ar	-	-	271	0.33	3.9	-
$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	1223	Ar	-	-	169	0.33	5.9	-
12CeO_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	823	Ar	11.5	-	223	0.29	3.8	4.2
12CeO_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	1223	Ar	11.5	-	87	0.19	5.8	12.2
$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	773	H_2	-	-	277	0.35	3.9	-
12CeO_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	823	H_2	11.5	-	199	0.20	3.6	-
12CeO_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	1073	H_2	11.5	-	110	0.21	4.5	-

- * Amostras tratadas em ar a 773 K e reduzidas em H_2 a 773 K.
- ** Dados obtidos a partir da ref. [51]

A partir dos dados apresentados na tabela 5.2 pode-se observar que o suporte Al_2O_3 sofre uma diminuição na área superficial específica e volume total de poros quando se aumenta a temperatura de calcinação, isso pode ser associado a decorrente desidroxilação térmica da γ - Al_2O_3 e conseqüente sinterização do óxido [51].

Os valores das áreas superficiais e volume total de poros das aluminas contendo céria, calcinadas a 823K e 1223K, são menores em relação as amostras contendo apenas aluminas.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K, realizadas para os suportes Al_2O_3 e CeO_2 - Al_2O_3 , calcinados em ar ou $\text{He}:\text{H}_2$ (5:1) nas temperaturas de 823K e 1223K, são apresentadas na Figura 5.5.

Os resultados das isotermas apresentados na Figura 5.5 mostram que as propriedades texturais dependem da temperatura e da atmosfera usada no tratamento térmico. Os suportes Al_2O_3 e 12CeO_2 - Al_2O_3 tratados em ar ou H_2 em temperaturas baixas (823K) apresentaram isotermas do tipo V, as quais apresentam patamares bem definidos a pressões relativamente altas, com histerese do tipo H2, indicando a presença de materiais mesoporosos com forma de garrafas.

Pode-se constatar que o aumento da temperatura de tratamento térmico para os suportes Al_2O_3 e $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ em atmosfera de ar provoca uma mudança de comportamento das isotermas e das histereses, evidenciando o aumento do raio dos poros e da energia de adsorção do gás na superfície do material. A mudança da histerese do tipo H2 para H1 indica mudança na geometria dos poros, de garrafa para cilindro aberto nas duas extremidades [51].

Pode-se observar pela Figura 5.5 (C) que o suporte contendo céria apresenta isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do tipo V, quase idênticas quando submetidos à 823 K ou 1073K em atmosfera redutora, ou seja suas propriedades texturais matem-se praticamente constantes.

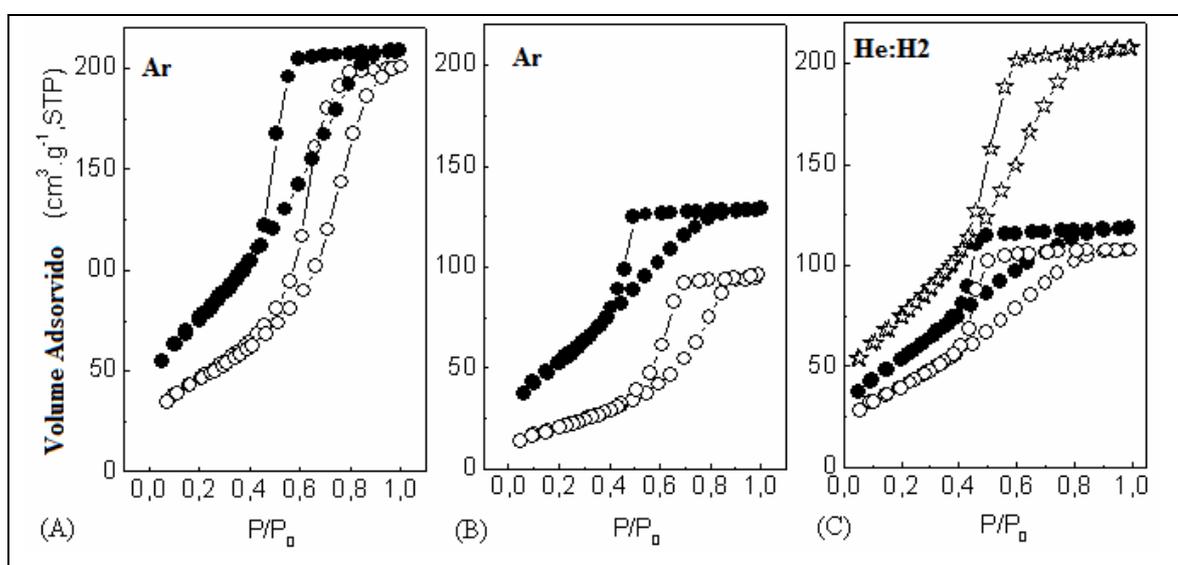


Figura 5.5 – Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 a 77K, para os suportes: (A) Al_2O_3 ; (B) $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12% de cério em massa) calcinadas em ar a ($\text{---}\bullet\text{---}$) 823K e ($\text{---}\circ\text{---}$) 1223K) ; (C) Calcinadas em mistura de He: H_2 (5:1) para Al_2O_3 $\text{---}\star\text{---}$ 823K , e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12% de cério em massa) ($\text{---}\bullet\text{---}$) 823K e ($\text{---}\circ\text{---}$) 1223K.

Pelos resultados obtidos, nota-se que o comportamento apresentado pelas isotermas com o aumento da temperatura de tratamento é mais significativo em materiais tratados em atmosfera oxidante. E pode-se concluir que os óxidos mistos obtidos pelo método sol gel não possui estabilidade térmica quando tratados em ar em alta temperatura, possivelmente devido a oxidação de íons Ce^{+3} segregação da fase CeO_2 conforme os dados de DRX apresentados a seguir.

5.4 – Caracterização das amostras por difração de raios X (DRX)

O difratograma de raios X obtidos para a amostra de Al_2O_3 preparadas através do método sol-gel, após secagem ao ar em temperatura ambiente (precursor) e após tratamento térmico a 823 e 1223K, são apresentados na Figura 5.6.

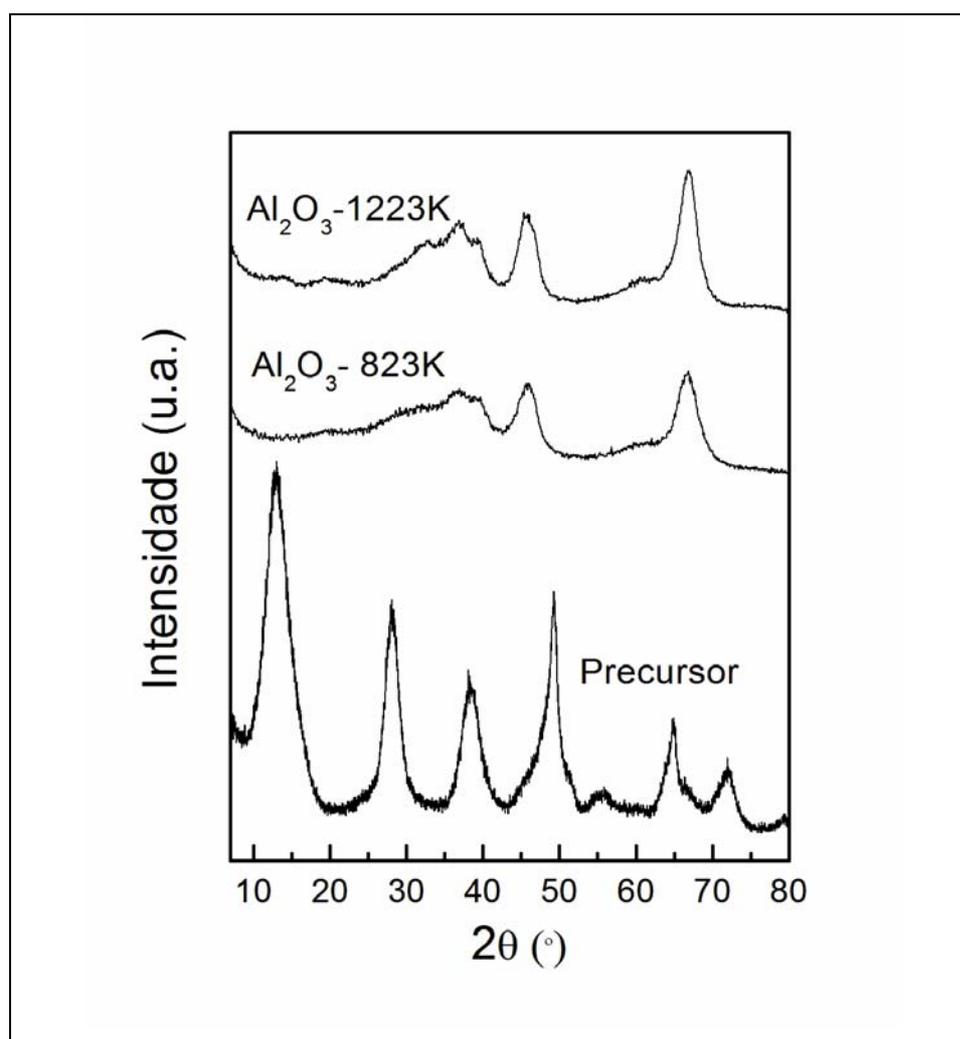


Figura 5.6 - Difratogramas de raios X das amostras de Al_2O_3 obtidas pelo método sol-gel, seca ao ar (boemita) e tratadas em ar sintético a 823 e 1223K.

Pela análise dos difratogramas pode-se constatar que o precursor, obtido pelo método sol gel, apresenta as reflexões referentes a uma estrutura do tipo boemita microcristalina [51]. O tratamento térmico de calcinação a temperatura de 823K dessa boemita leva à formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual tem um pequeno aumento da cristalinidade quando se aumenta a temperatura de tratamento para 1223K. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por

RINALDI [61]. Na Figura 5.7 a. é apresentado o difratograma padrão do CeO_2 , onde se observa picos de difração bem definidos em $2\theta = 28,5^\circ$, $33,3^\circ$, $47,5^\circ$, e $56,4^\circ$, os quais são característicos da CeO_2 com estrutura fluorita.

Os difratogramas das amostras $\text{Pt-NPs/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt-NPs/12CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente tratadas em ar ou H_2 , a 773 K ou 1073K, são apresentados na Figura 5.7. Os difratogramas (d) e (f) representam os difratogramas das amostras $\text{Pt-NPs/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt-NPs/12CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente, tratadas em ar por 4 horas a 773 K, onde não se observa a difração de Pt^0 .

A partir do que foi relatado, pode-se sugerir que as partículas de Pt devem estar bem dispersas no suporte. Estas partículas devem estar interagindo com as espécies do suporte, de forma que não formem cristais de tamanhos ou concentração suficientes para serem detectadas pelo difratograma de raios X.

Quando se muda a temperatura de tratamento para de 773 para 1073 K em ar, passa a se observar um pico de difração em $2\theta = 39,9$, referente a Pt^0 . Isso pode ser observado nos difratogramas apresentado na Figura 5.7 (e) e (g), este resultado sugere o crescimento das partículas de Pt suportadas quando tratadas em ar em altas temperaturas. Também é observado um aumento eminente dos cristais de céria.

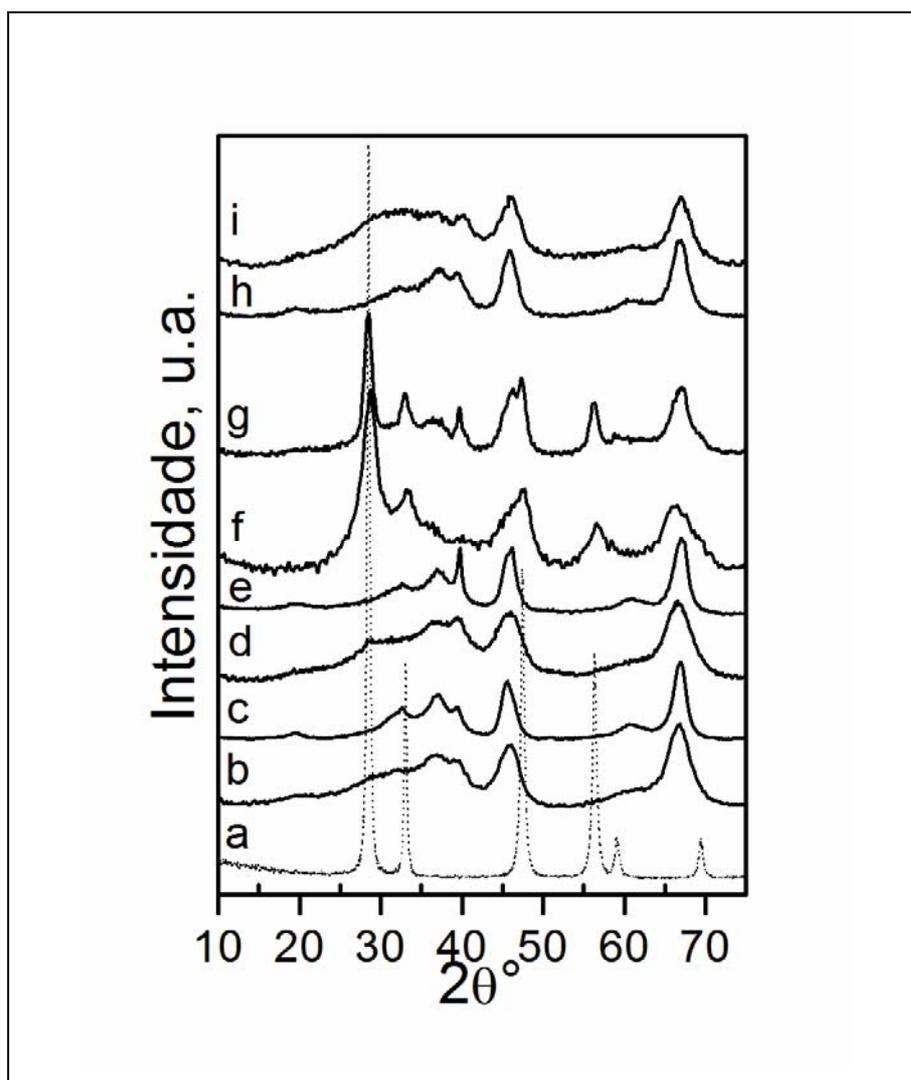


Figura 5.7 – Difratoograma das amostras (a) CeO_2 ; (b) Al_2O_3 -773K-4h; (c) Al_2O_3 -1073K-24h; (d) Pt-NPs/ Al_2O_3 -773K-4h; (e) Pt-NPs / Al_2O_3 -1073K-24h; (f) Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3 -773K-4h; (g) Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3 -1073K-24h. (h) Pt-NPs/- Al_2O_3 -1073-8h*; (i) Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3 -1073K-8h*; *Tratadas em H_2 .

Por comparação entre os difratogramas normalizados das amostras Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3 tratados a 1073K em ar por 24 h, estão apresentados na Figura 5.7 (e) e (g), avaliando o pico de difração $2\theta = 39,9$, pode-se dizer que o resultado sugere uma menor sinterização das partículas de platina na amostra contendo Ce (Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3), indicando portanto que a presença da Ce no suporte é importante para a estabilidade das partículas de Pt.

Os difratogramas de raios X das amostras Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/12 CeO_2 - Al_2O_3 , previamente tratadas em ar por 4 horas e em seguida tratadas em H_2 por 8 horas na temperatura de 1073 K são apresentados na Figura 5.7 (h) e (i), onde não são observados a

difração característica de Pt^0 , ou seja em atmosfera redutora não ocorreu o crescimento das partículas. A alta estabilidade dessas partículas em atmosfera redutora pode ser explicada com base na alta energia de requerida para quebrar a ligação Pt—Pt. Devido à essa alta barreira energética, a migração das partículas pelo suporte deve ser lenta.

Em atmosfera oxidante a estabilidade das partículas é totalmente diferente. Segundo WYNBLATT e colaboradores [62], o crescimento das partículas em atmosfera contendo O_2 ocorre pela formação de PtO_2 , que possui uma energia de sublimação menor que a Pt^0 . NAGAI e colaboradores [63], relatam à formação da ligação Pt—O—Ce, que atuaria como âncora para as partículas evitando a migração dessas pelo suporte.

5.5 – Ensaio DRIFTS do CO adsorvido

5.5.1 – Adsorção de CO sobre as amostras Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$

Os espectros de CO adsorvido na região de infravermelho (DRIFTS-CO) das amostras Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$ calcinadas em ar na temperatura de 773 K por 4 horas, e reduzidas em H_2 estão apresentados na Figura 5.8.

Nos resultados de DRIFTS de CO, observa-se uma banda de forte intensidade em 2079 cm^{-1} , presente para os catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$. Essa banda, situada na região de alta frequência, é associada à adsorção da molécula de CO em partículas metálicas de Pt(110) metálica, na forma linear, características de superfícies com defeitos [64]. Considerando que o número médio de ligações Pt—Pt diminui à medida que se diminui o diâmetro médio das partículas, conseqüentemente a densidade eletrônica disponível para a retrodoação entre o orbital 2π da molécula de CO, e o átomo de Pt^0 dependerá do tamanho da partícula, ou seja, uma diminuição do tamanho da partícula leva a uma diminuição da força da ligação C—O, diminuindo portanto a frequência de adsorção. Os resultados obtidos sugerem que a densidade eletrônica da platina é similar entre as amostras Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$.

É interessante observar a banda do CO adsorvido na forma linear apresenta-se bastante simétrica, com valores de largura da banda na meia altura (FWHM) próximo a 23 cm^{-1} , quando comparado a resultados obtidos para amostras Pt/ $12CeO_2-Al_2O_3$ obtidas por impregnação em trabalhos anteriores [65], que tiveram valor de FWHM cerca de 50 cm^{-1} e com bandas altamente assimétricas. Considerando que o valor de FWHM da banda de CO é sensível aos diferentes tamanhos das partículas presentes em uma mesma amostra, o baixo

valor FWHM encontrado para as amostras preparadas pelo método descrito nesse trabalho indica uma maior uniformidade da densidade eletrônica dos átomos na superfície das partículas, conseqüente do provável maior controle nos tamanhos das partículas quando comparados aos métodos de preparação convencionais.

O espectro de DRIFTS de CO da amostra Pt-NPs/Al₂O₃ apresenta duas bandas na região de baixa frequência, em 1820 e 1767 cm⁻¹. A banda em 1820 cm⁻¹ está relacionada à adsorção de CO em partículas de Pt metálica adsorvidas na forma de ponte, ou bidentada, na qual uma molécula de CO se adsorve em dois átomos de Pt⁰ [66]. Esse tipo de adsorção caracteriza sítios do tipo terraço, ou seja, sítios planos característico de partículas grandes. Já no catalisador Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ essa banda é imperceptível. Porém os resultados de TEM dos catalisadores, apresentados na Figura 5.8, indicam partículas de Pt de mesmo tamanho nos catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃. Portanto essa supressão da banda na região de baixa frequência no catalisador contendo CeO₂ não pode ser explicado com base em mudanças de tamanho das partículas.

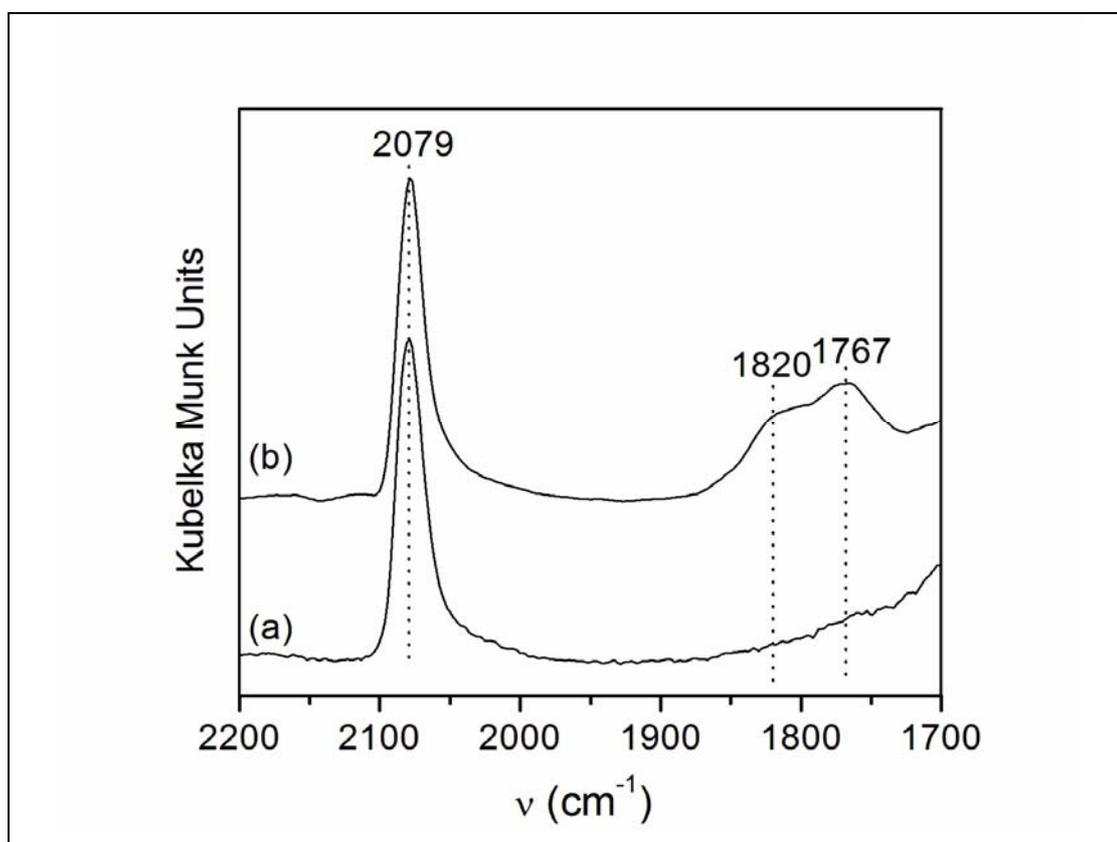


Figura 5.8 – Espectro DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores: (a) Pt-NPs/Al₂O₃ (b) Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃. Reduzido a 500°C: P_{CO} de 10 torr.

5.5.1 – Estudos da dessorção do CO adsorvido sobre as amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃

Os espectros de dessorção de CO na região de infravermelho em diferentes temperaturas, para as amostras dos catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃, reduzidos a 773K, estão apresentados na Figura 5.9 A e B, respectivamente. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente (298K) depois que amostra foi submetida a aquecimento à temperatura indicada.

Os espectros de dessorção apresentados mostram que com o aumento na temperatura de dessorção da temperatura ambiente para 523K tem-se uma diminuição na intensidade da banda acompanhada de um deslocamento da posição para uma menor frequência em torno de 2050 cm⁻¹, possivelmente devido ao efeito dipolo-dipolo. Contudo deve-se considerar que uma reconstrução da superfície de Pt pela adsorção do CO em alta temperatura é também possível. Verifica-se também uma similar estabilidade térmica do CO adsorvido na forma linear sobre as amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

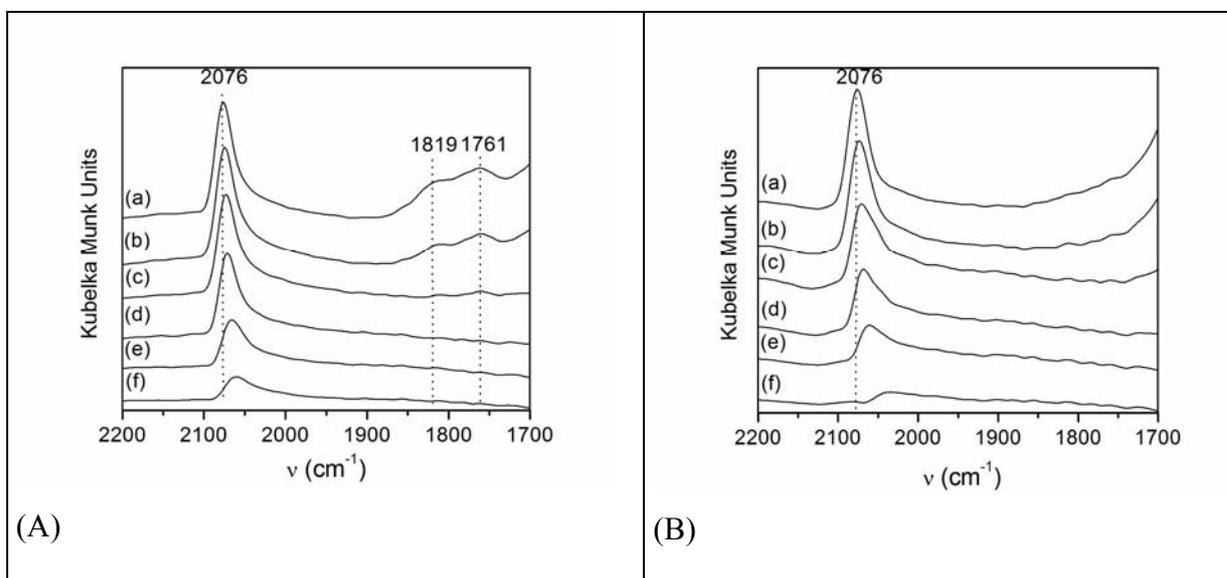


Figura 5.9 - Espectros DRIFTS-CO da dessorção do CO sobre as amostras: (A) Pt-NPs/Al₂O₃; (B) Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃. Nas temperaturas de: (a) TA- temperatura ambiente; (b) 323K; (c) 373K; (d) 423K; (e) 473K; (f) 523K.

O espectro da amostra Pt-NPs/Al₂O₃ apresenta, na temperatura ambiente, duas bandas na região de baixa frequência, situadas em 1819 e 1760cm⁻¹. Com o aumento da

temperatura a intensidade dessas bandas diminui, até o seu desaparecimento na temperatura próxima a 373K. Esse resultado, sugere, portanto, que a banda em 1760 está associada a adsorção de CO, porém com base nos dados de literatura não é possível associá-la à adsorção do CO na forma de ponte ou formação de carbonatos e bicarbonatos.

5.6 – Desidrogenação do cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano é classificada como sendo uma reação insensível à estrutura. No caso de catalisadores baseados em Pt, a reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação bastante seletiva na faixa de temperatura de 533 a 633 K, com formação apenas de benzeno, segundo a reação:



Esta reação tem sido utilizada como uma medida indireta da dispersão metálica [58]. Assim, a reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada para calcular a dispersão de Pt nos catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

A Tabela 5.3 reúne os valores de dispersão e taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano, e também os valores de dispersão teóricos esperados de átomos de platina na superfície das partículas calculados a partir do diâmetro médio encontrados pelos resultados de TEM:

Tabela 5.3 – Resultados obtidos para taxa de reação em desidrogenação do cicloexano e valores de dispersão.

Amostras	Taxa de reação mol/gcat.h	Dispersão (%)	Dispersão teórica (%)
Pt-NPs/Al₂O₃	0,069	26	41
Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃	0,065	21	41

* Valores calculados a partir do tamanho médio das partículas de Pt obtidos por TEM e considerando-se partículas esféricas.

A taxa de reação de desidrogenação do cicloexano na temperatura de 285 K para o catalisador Pt-NPs/Al₂O₃ apresentou-se ligeiramente maior que para o catalisador Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃. Isso indica haver maior recobrimento das partículas pelo suporte contendo

CeO₂. Esse possível recobrimento das partículas de Pt pode explicar a supressão da banda na região de baixa frequência (1820 cm⁻¹) no catalisador Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ por um efeito geométrico.

5.7 – Testes Catalíticos

5.7.1 – Velocidade da reação de reforma a vapor do metano

Na Figura 5.10 é apresentado o gráfico de Arrhenius para a reação de reforma a vapor do metano para as amostras de Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

A Tabela 5.4 reúne valores de dispersão metálica, diâmetro médio das partículas de Pt suportadas, valores de energia de ativação, TOF_{CH₄} (moléculas reagidas por átomo de metal por unidade de tempo), assim velocidade de reação medidos em reforma a vapor do metano, a temperatura de 783K para os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

Os valores de energia de ativação aparente, correspondentes às medidas feitas para a reforma a vapor do metano (apresentados na tabela 5.4) situam-se em torno de 64 kJ.mol⁻¹, o que está de acordo com o valores relatados recentemente na literatura para reforma a vapor do metano por WEI e IGLESIA, E_{aap}=75 kJ.mol⁻¹ para catalisador de Pt/ZrO₂ 1,6% em peso de Pt, e E_{aap} aproximadamente 72 kJ.mol⁻¹ para catalisadores Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.com 1% em peso de Pd [66,68].

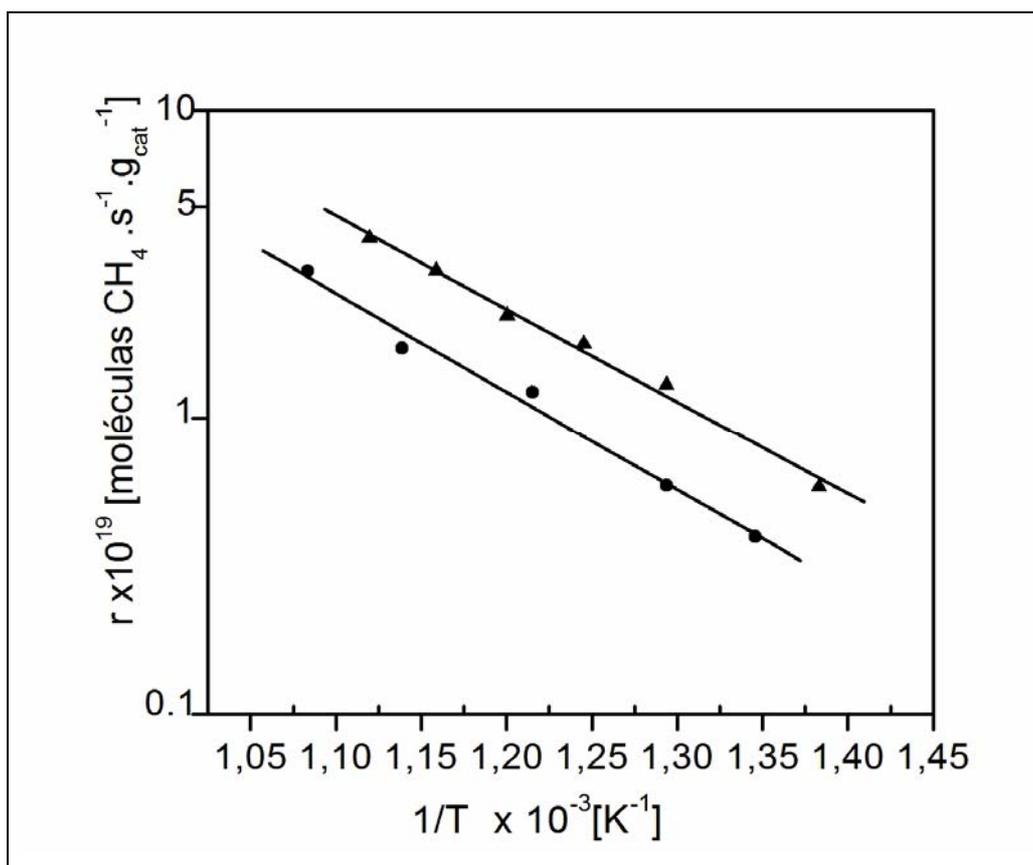


Figure 5.10 – Gráfico de Arrhenius para a reforma a vapor do CH₄ para os catalisadores: ● Pt-NPs/Al₂O₃; ■ Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

Levando em consideração que:

- De acordo com dados da literatura a dissociação da molécula de metano é uma reação sensível a estrutura do catalisador [69];
- Os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ são preparados utilizando dispersões coloidais com partículas de mesmo tamanho e forma;
- Valores semelhantes encontrados para Eaap e para posição da banda de adsorção de CO adsorvido na forma linear, no presente trabalho, para os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ sugerem superfície Pt com propriedades similar entre as duas amostras;
- WEI e IGLESIA [67,68] sugerem em seu trabalho que a atividade de reforma a vapor do metano não depende do suporte.

Dessa forma era esperado valores similares para a atividade catalítica das amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ eram esperados, porém o valor TOF_{CH₄} foi duas vezes mais elevado para o catalisador contendo CeO₂ (Tabela 5.4). Esses resultados sugerem,

portanto, que a atividade depende do suporte utilizado, estando de acordo com resultados observados em trabalhos anteriores para catalisadores Pd/xCeO₂-Al₂O₃, obtidos por impregnação convencional, onde os valores de TOF_{CH₄} aumentam com o aumento da carga de CeO₂ [45,46]. Possivelmente, a menor dispersão da Pt na amostra Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ esteja associada a um recobrimento parcial das partículas pelo suporte. Este recobrimento parcial poderia estar relacionado ao método de síntese utilizado, o qual proporcionaria um maior recobrimento das partículas de Pt pelo Ce, a qual apresenta uma maior mobilidade em relação à alumina. Este fator poderia realçar o efeito do suporte sendo então observado em amostras de baixa de baixa dispersão.

Os resultados apresentados por WEI e IGLESIA [67,68], demonstraram que o TOF_{CH₄} para a reforma a vapor do metano aumenta com o aumento da dispersão de Pt no catalisador. Conseqüentemente, isto sugere que a ativação do metano é favorecida em sítios onde se tenha maior densidade eletrônica. No entanto, os resultados de DRIFT de CO apresentados para os catalisadores Pt-NPsAl₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ sugerem que os catalisadores apresentam partículas de Pt com mesma densidade eletrônica. Dessa forma o alto valor de TOF_{CH₄} obtidos para o catalisador contendo CeO₂ não pode ser associado a aumento na densidade eletrônica das partículas de Pt. Portanto, é razoável levar em consideração o mecanismo da reação para explicar a diferença de TOF_{CH₄} apresentado entre os dois catalisadores testados.

Um mecanismo bastante aceito, para explicar a reação em reforma a vapor, foi proposto por WEI e colaboradores [67,68]. Neste mecanismo, o CH₄ se decompõe a carbono quimissorvido (C*) através de um passo elementar de abstração de H. Esta espécie de carbono, formada pela decomposição do metano ou pela reação de desproporcionamento de CO [69], pode se acumular na superfície do metal, diminuindo a acessibilidade à superfície metálica, diminuindo portanto as taxas relativas de ativação do metano. Este carbono, pode ser removida da superfície do metal pela reação com oxigênio superficial produzindo CO, de acordo com a reação 5.3.



Sendo assim, pode-se dizer que os catalisadores mais ativos para a reforma a vapor do metano são aqueles que possuem a maior acessibilidade dos sítios metálicos para a ativação do CH₄ e nos quais as etapas de ativação e remoção do metano devem estar em equilíbrio.

Em resultados obtidos em trabalhos realizados no nosso grupo [51], por análise de TPR (redução em temperatura programa), uma fração de Ce encontra-se reduzida em

temperaturas abaixo de 773 K, temperatura similar àquela utilizada na reforma a vapor foi realizada. Esta temperatura é associado a redução da céria superficial, isto é, espécies de oxigênio encapsuladas aderido a superfície (ânions O^{2-} e O^{-1}). Conseqüentemente os pares redox Ce^{4+}/Ce^{3+} podem ser formados sob as condições de reação. Como demonstrado por OTSUKA e colaboradores [70], as reações 5.4 e 5.5 são termodinamicamente favorecidas em temperaturas menores que 973 K. Assim nas condições da reação, o C* pode ser removido da superfície da Pt via mecanismo de transferência de O_2 pelo suporte contendo CeO_2 .



Então, a presença de CeO_2 pode também contribuir para o aumento da atividade de catalisadores de Pt com o aumento da acessibilidade do local ativo à ativação CH_4 . Conseqüentemente, a atividade dos catalisadores depende da acessibilidade de CH_4 ao local ativo do metal, que pode parcialmente ser obstruído pelo carbono.

Tabela 5.4 – Dispersão de Pt calculadas com base a desidrogenação do cicloexano, dispersão de Pt com base nas análises de TEM, diâmetro médio de cristais de Pt, medidos por TEM, Energia de ativação aparente (E_{aap}), TOF_{CH_4} e velocidade de reação (r_{CH_4}) para reforma a vapor do metano.

Amostra	D_{CH} Pt %	D_{TEM} Pt %	Diâmetro médio de Cristais Nm	E_{aap} kJ/Mol	TOF_{CH_4} s^{-1}	$r_{CH_4} \cdot 10^{-19}$ (molec.g- cat $^{-1} \cdot s^{-1}$)
Pt-NPs/ Al_2O_3 *	26	41	3,2	65	2,7	3,7
Pt-NPs/ $12CeO_2$ - Al_2O_3 *	21	41	3,2	63	4,8	6,9

*Amostras calcinadas em ar a 773K por 4 horas e reduzidas em H_2 a 773K por 1,5 horas.

5.7.2 – Oxidação parcial do CH_4

A estabilidade dos catalisadores, calcinados a 773K, foi testada em condições de reação (temperatura 1073K) durante 24 horas utilizando massa de catalisador de 40 mg. Os

catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ foram previamente ativados na temperatura de 773K sob fluxo de H₂.

Na Figura 5.11, está apresentado o perfil de conversão de CH₄ em função do tempo de reação. Nas Figuras 5.12, 5.13 são apresentados respectivamente, os perfis de seletividade para CO e CO₂ em função do tempo de reação, e a figura 5.14 apresenta a razão H₂/CO em função do tempo para as duas amostras testadas.

Os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃, inicialmente não são estáveis, como pode ser observado na Figura 5.11, apresentando um aumento da sua atividade nas duas primeiras horas de reação. Essa ativação inicial ocorre provavelmente devido a modificações das propriedades texturais do suporte quando submetido a temperaturas maiores do que a temperatura em que foi calcinado. Esse efeito de modificações nas propriedades texturais do suporte foi observado nas isotermas de adsorção/dessorção de N₂, quando se modifica a temperatura de calcinação. Essa alteração nas propriedades do suporte leva à maior acessibilidade à superfície da platina pela molécula de CH₄, resultando em aumento de conversão.

As atividades dos catalisadores mantiveram-se estáveis após o período inicial de estabilização de aproximadamente 4 h de reação. Em trabalhos recentes [46], realizados no nosso grupo de pesquisa, onde se estudou catalisadores obtidos pela impregnação convencional de H₂PtCl₆ em um suporte de alumina comercial, observou-se rápida desativação desses catalisadores quando submetidos a testes de estabilidade em condições similares a estudadas no presente trabalho. Quando se utiliza como suporte, alumina obtida pelo método sol-gel, observa-se rápida desativação nas primeiras horas de reação, tornando-se mais amena com o tempo. Essa desativação abrupta pode ser associada a dois efeitos:

- Sinterização das partículas de Pt, com conseqüente perda de área metálica;
- Desativação por deposição de carbono sobre a superfície das partículas.

Diferente do que foi observado em catalisadores de Pt suportados em Al₂O₃ e 12CeO₂-Al₂O₃ obtidos pelo método de impregnação convencional [45,46], não foi possível observar influência do CeO₂ na estabilidade dos catalisadores obtidos pelo método de preparação usado neste trabalho.

Os resultados de DRX, apresentados na Figura 5.7, indicaram, que quando amostras dos catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ foram submetidos a temperaturas de tratamentos de 873K (mesma temperatura do teste de estabilidade) a modificação das

partículas de Pt ocorreu somente quando o tratamento foi realizado em atmosfera oxidante, permanecendo inalteradas em atmosferas redutoras.

Segundo WYNBLATT e colaboradores [62] o crescimento das partículas de Pt em atmosfera contendo O₂ ocorre pela formação de PtO₂, que possui uma energia de sublimação menor que a Pt⁰. O PtO₂ se decompõe em temperaturas menores que 673K, e além disso é um composto bastante volátil, propriedade frequentemente considerada para explicar a reconstrução da Pt superficial na presença de oxigênio, levando ao seu estado metálico [19].

Com base na literatura [71], seria razoável supor que o crescimento das partículas ocorra pelo processo de Ostwald Ripening, via formação de PtO₂, de acordo com a reação 5.6.



O modelo de Ostwald Ripening sugere a diminuição da energia superficial das partículas maiores à custa da dissolução das menores que se depositam nas maiores levando ao crescimento pelo processo de sinterização. Isso pode ocorrer pela migração das pequenas partículas pelo suporte, ou pela volatilização das partículas menores, via formação de PtO₂ [71].

A constante de equilíbrio para essa reação 5.6 é dada pela expressão 5.7 [71]:

$$K_p = \frac{a_p}{a_{Pt}^2 P_{O_2}^{1/2}} \quad 5.7$$

Onde a_{Pt} e a_p são as atividades das espécies Pt e PtO₂, respectivamente e P_{O_2} é a pressão parcial de O₂ no equilíbrio. A substituição do K_p pela energia livre de Gibbs (ΔG) padrão, a equação 5.1 fica:

$$\Delta G_T = 1/2RT \ln P_{O_2} \quad 5.8$$

Onde T é a temperatura do processo estudado, e R é a constante universal dos gases.

Um efeito adicional que deve ser considerado sobre a energia livre é o da curvatura da partícula de Pt, dado pela equação 5.9:

$$\Delta g = \frac{2\sigma M}{\rho r} \quad 5.9$$

Onde σ é a energia superficial da partícula, M é o peso atômico da Pt, ρ a densidade e r o raio da partícula.

Dessa forma, subtraindo o efeito da curvatura da partícula de Pt, da sua energia livre padrão, obtém-se uma expressão para espontaneidade para o processo de formação do PtO₂ em função do tamanho da partícula, dado pela expressão 6.0:

$$\Delta G_T(r) = \Delta G_T - \Delta g \quad 6.0$$

Pelo exposto pode-se entender que partículas menores são mais susceptíveis a oxidação [71].

WYNBLATT [62] em seu trabalho avaliou o crescimento de partículas de Pt, suportadas em superfície de alumina na faixa de temperatura de 873 a 1073K em atmosferas oxidantes e redutoras, com pressão parcial de O₂ variando entre 2 a 20 kPa. Em seu estudo foi verificada maior tendência ao crescimento das partículas de Pt, quando se aumenta a temperatura e a pressão parcial de O₂, via formação e sublimação do óxido. E esse resultado da pressão é menos evidente em processos difusionais (migração pelo suporte).

Nas condições de operação dos testes catalíticos realizados no presente trabalho para as amostras Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12 CeO₂-Al₂O₃, (P_{O₂}=25kPa, 1073K).

A alta estabilidade de catalisadores contendo céria já foi observada em estudos realizados anteriormente no nosso grupo [45,46], e pode ser associada a formação da ligação Pt—O—Ce, sugerida por NAGAI e colaboradores [63], que atuaria como ancora para as partículas evitando a migração dessas pelo suporte

Surpreendentemente os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃, também mantém-se praticamente estável durante as 24 horas de reação. Isso sugere que o método de preparação desses catalisadores levou a formação de uma forte interação suporte partícula, que pode estar agindo na diminuição da energia superficial, e portando evitando o seu crescimento. Outra possibilidade, e bastante provável é o aparecimento de uma ligação do tipo Pt—O—Al, de forte interação, como sugerido por NAGAI [62] para os catalisadores contendo o Ce, que servira também para o ancoramento das partículas, isso explicaria comportamentos tão similares observados para os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs /12 CeO₂-Al₂O₃.

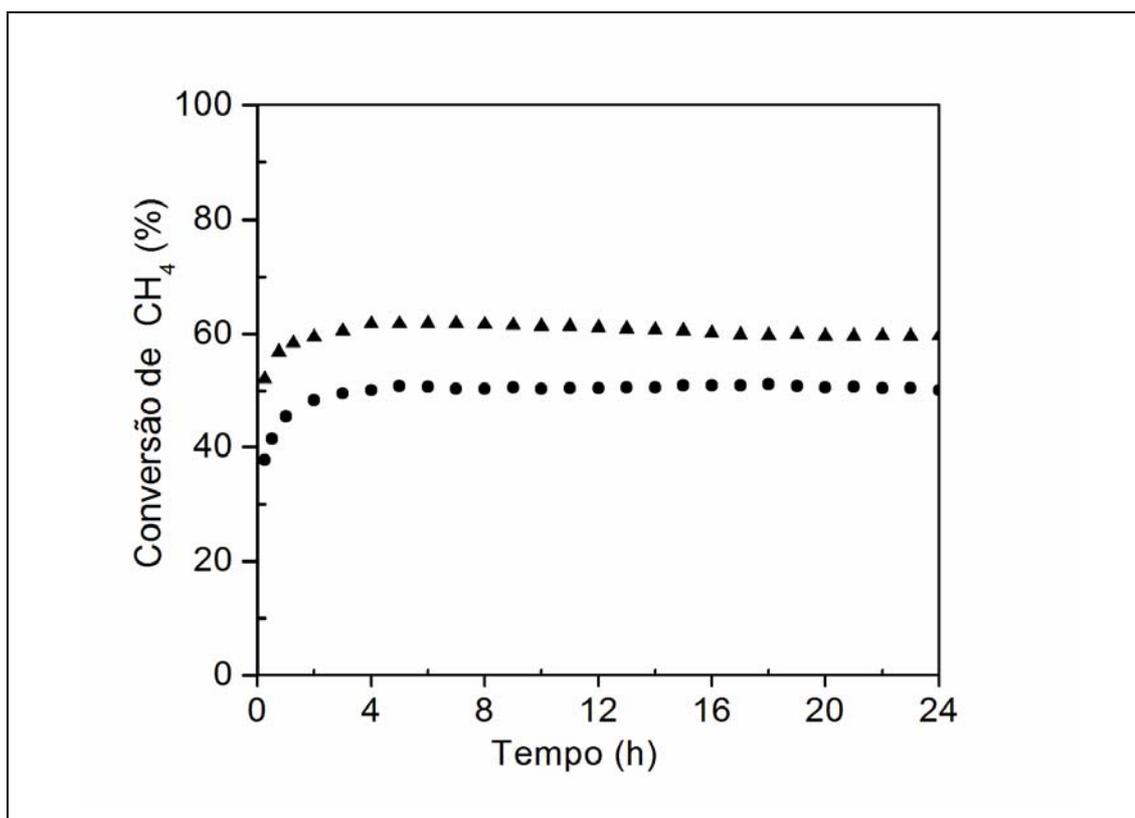


Figura 5.11 - Conversão de CH₄ em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al₂O₃; ▲ Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

Os resultados de DRIFT-CO mostram que a adsorção de CO do tipo ponte é suprimida para o catalisador Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ (Figura 5.8 b), considerando que os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ foram preparados com partículas de mesmo tamanho e forma, e que a adsorção de CO na forma linear sugere a mesma densidade eletrônica superficial de Pt, conseqüentemente, pode-se dizer que a supressão da banda de adsorção da forma de ponte se deve a modificações, por efeito geométrico do CeO_x, na superfície das partículas.

Os valores de seletividade para CO e CO₂ foram idênticos para as duas amostras testadas.

As seletividades para CO seguiram a mesma tendência dos resultados de conversão de CH₄, apresentando um aumento na seletividade para o CO nas duas primeiras horas de reação para os catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃, e depois as seletividades para CO permaneceram praticamente constantes durante as 24 horas de reações.

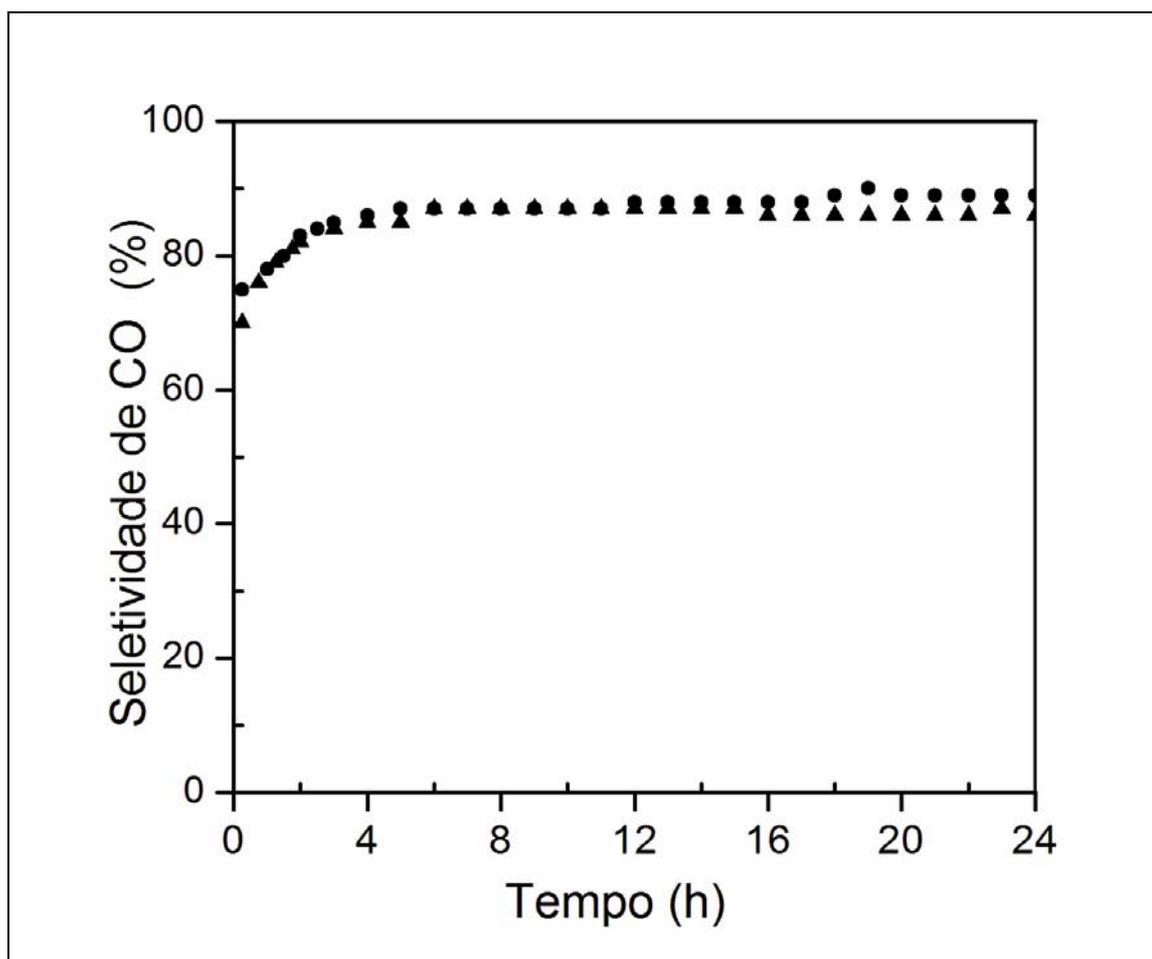


Figura 5.12 - Seletividade para CO em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al₂O₃ ; ▲ Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

A seletividade de CO apresentou um aumento inicial nas 2 primeiras horas de reação e em depois praticamente não mudaram com o tempo.

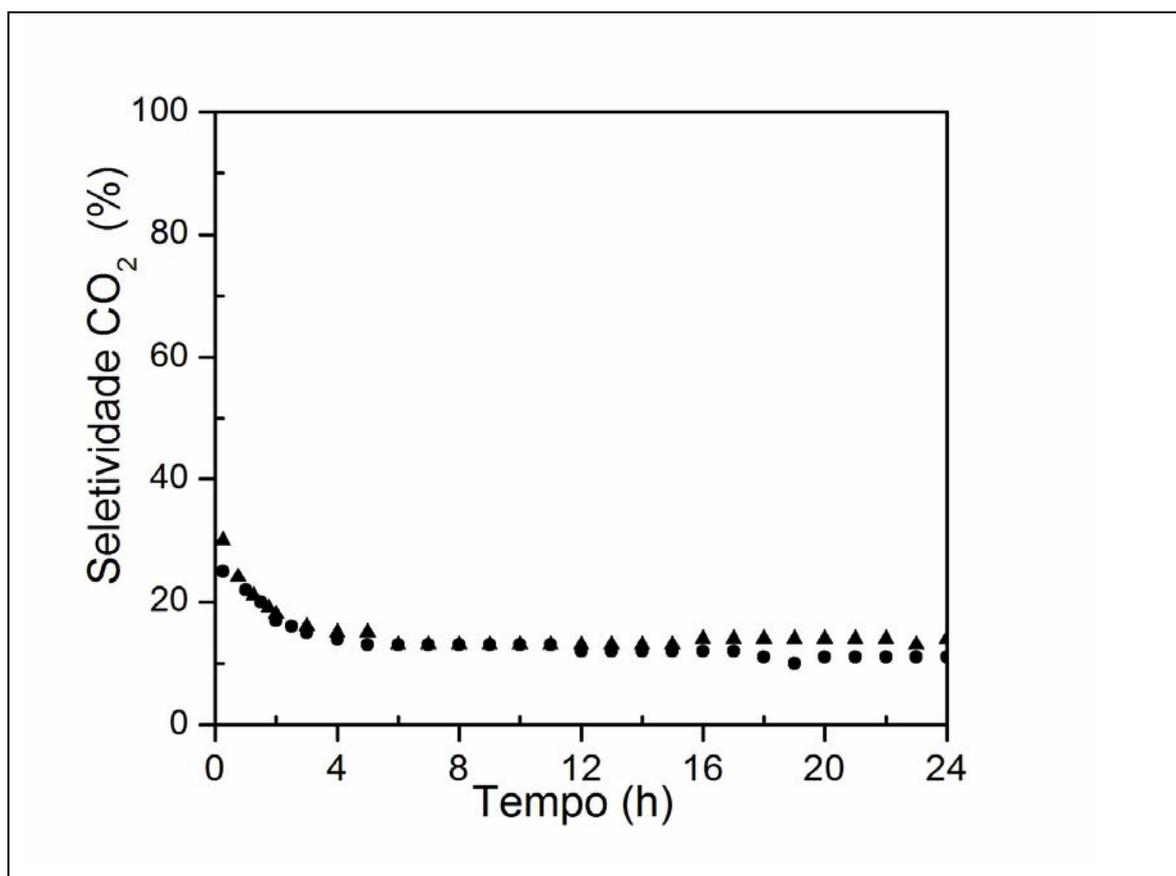


Figura 5.13- Seletividade para CO₂ em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H₂ por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/Al₂O₃ ; ▲ Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃.

A seletividade para o CO₂ ao contrario do ocorrido para o CO, nas duas primeiras horas de reação ocorreu uma diminuição da sua seletividade, permanecendo praticamente sem alterações no restante do tempo de reação.

Como pode ser observado na figura 5.14, o catalisador Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃ apresentou-se mais seletivo para H₂ quando comparado ao catalisador Pt-NPs/Al₂O₃.

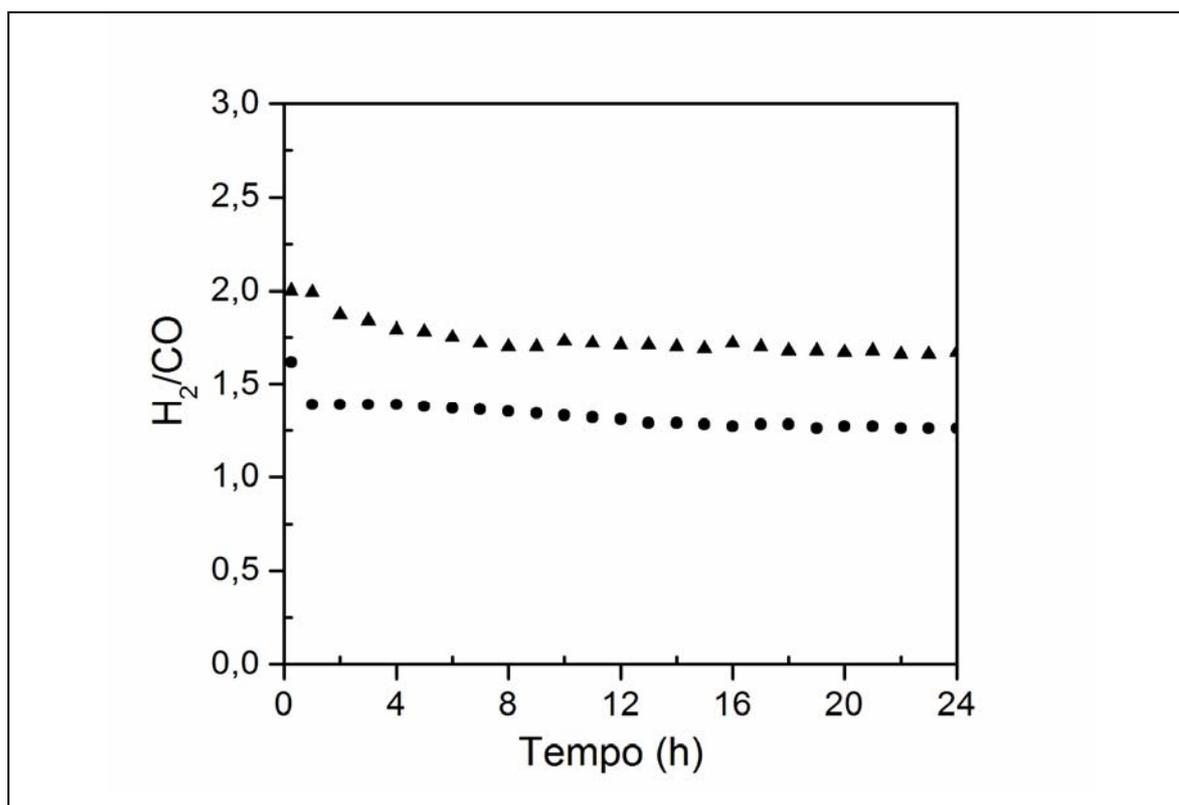


Figura 5.14 – Razão H_2/CO em função do tempo de reação para catalisadores ativados em H_2 por 1,5 horas a 773K: ● Pt-NPs/ Al_2O_3 ; ▲ Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$.

5.7.3 – Alterações dos catalisadores durante a reação.

Nas Figuras 5.15 e Figura 5.16 são apresentados resultados de TEM obtidos para amostras dos catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$ antes e após o teste de estabilidade em reação de oxidação parcial do metano por 24 horas.

Os catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12CeO_2-Al_2O_3$, antes da reação, apresentam partículas bem definidas, distribuídas no suporte sem formação de aglomerados, com tamanhos variando de 3 a 6 nm.

As Figuras 5.14 e 5.15 que compara os catalisadores antes e após o teste de estabilidade, sugerem apenas um pequeno crescimento das partículas. A imagem na Figura 5.14D mostra que a partícula após a reação apresenta um facetamento mais definido. Isto sugere que não ocorrem alterações pronunciadas nas partículas de Pt, quando submetidas às condições de reação, justificando portando a elevada estabilidade apresentadas nos resultados.

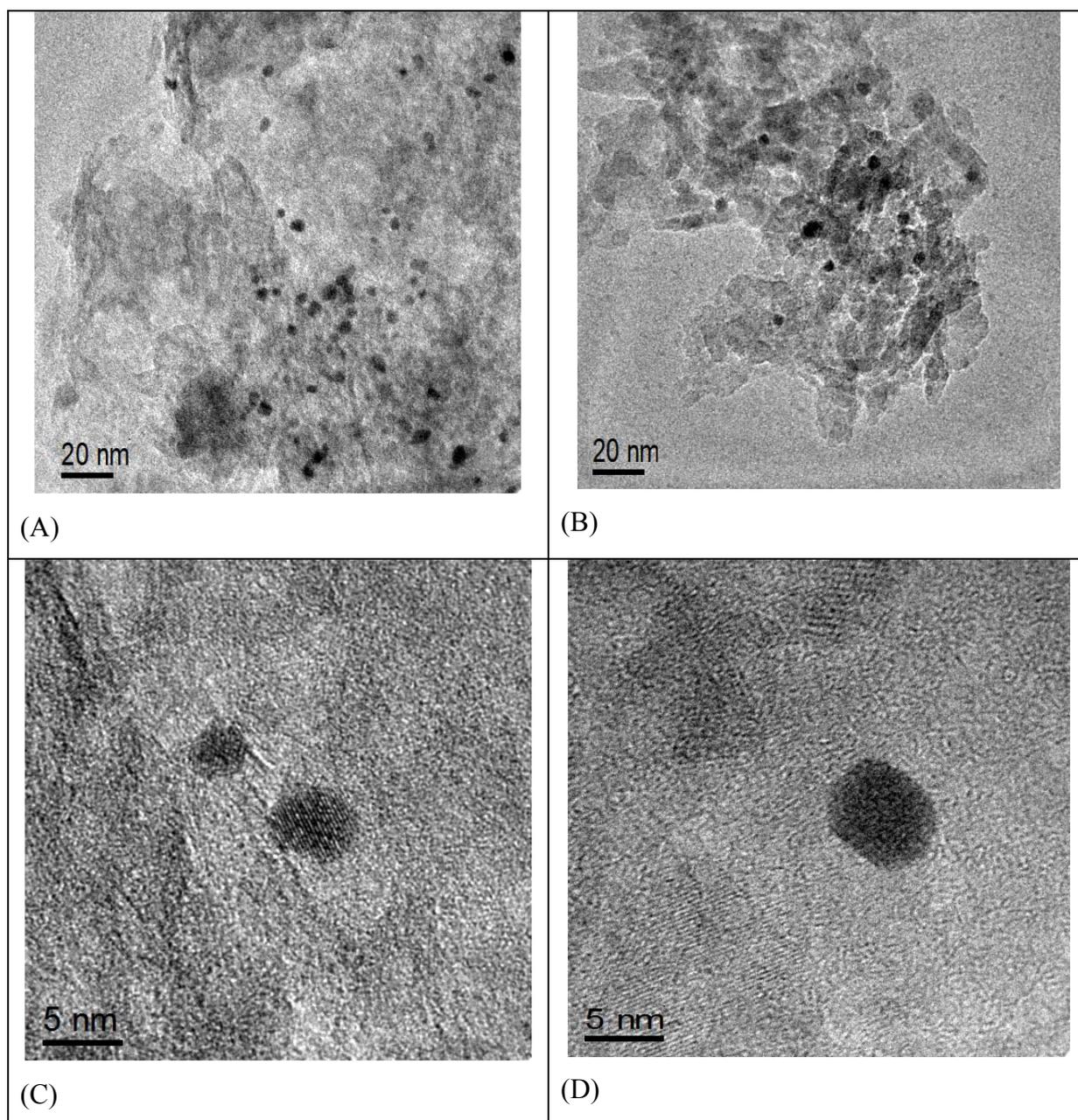


Figura 5.15 – Imagens de TEM comparativas para catalisador Pt-NPs/ Al_2O_3 ; (A) Antes do uso em reação; (B) Após uso em reação; (C) HRTEM antes do uso em reação; (D) HRTEM após uso em reação.

Como já discutido anteriormente os catalisadores estudados no presente trabalho não sofreram desativação durante o teste de estabilidade realizado. Esse resultado é justificado pelas análises de TEM comparativas antes e após o uso, que mostra não haver sinterização significativa das partículas. Outro ponto para o qual se deve voltar a atenção é a deposição de carbono na superfície das partículas de Pt que costumeiramente é observado em catalisadores obtidos por impregnação durante as reações de reforma. Este fenômeno também não foi

observado nas imagens de TEM apresentadas para os catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

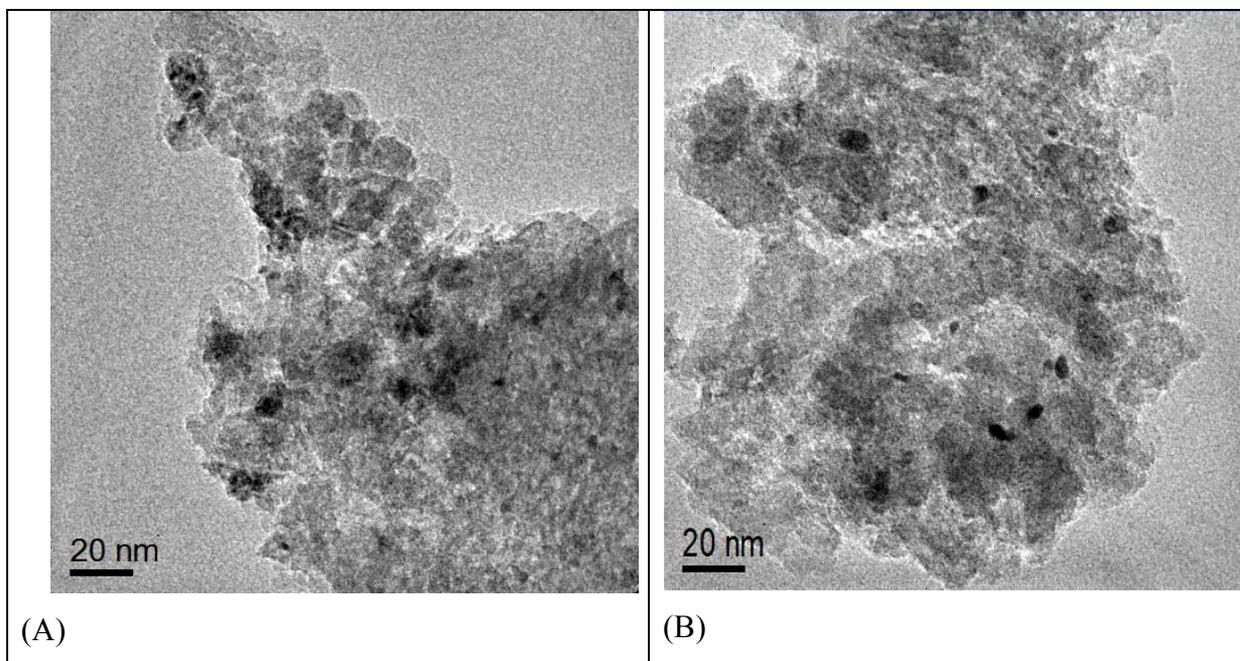


Figura 5.16 – Imagens de TEM comparativas para catalisador Pt-NPs/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (A) Antes do uso em reação; (B) Após uso em reação.

Considerando-se que a estabilidade dos catalisadores de Pt suportados quando aplicados na reação de oxidação parcial do metano, podem estar associados a pelo menos dois fatores: i) a aglomeração das partículas de Pt; ii) a deposição de carbono. A preparação de nanocatalisadores poderia minimizar os efeitos de sinterização devido à maior uniformidade de tamanho de partículas, evitando-se assim a presença de uma fração de partículas muito pequenas com alta energia livre, as quais estariam mais susceptíveis a oxidação e aglomeração. Por outro lado, não foi observado deposição de carbono na superfície das partículas de Pt-NPs/ Al_2O_3 , diferente do que foi observado em catalisadores obtidos por impregnação [46]. Conforme apresentado em trabalhos anteriores [45,46], um dos mecanismo para remoção de carbono da superfície da Pt seria através da oxidação do carbono adsorvido próximo a interface metal-óxido. Desta forma o aumento do tamanho de partícula favoreceria o acúmulo de carbono. A preparação de nanocatalisadores poderia minimizar os efeitos de sinterização e formação de grandes partículas de Pt susceptíveis a deposição de carbono. Por outro lado uma possível interação suporte-metal através do recobrimento parcial das

partículas de Pt pelo suporte poderia aumentar a interface metal-suporte e favorecer a oxidação do carbono na superfície do metal.

A elevada estabilidade apresentada pelos catalisadores Pt-NPs/Al₂O₃ e Pt-NPs/12CeO₂-Al₂O₃, é atribuída ao método de preparação utilizado, o qual leva à formação de partículas de Pt com tamanho mais uniformes e menos susceptíveis à oxidação e aglomeração. O método de preparação, possivelmente, também resulta em uma maior interação entre a partícula-suporte favorecendo o ancoramento das partículas de Pt, resultado em maior atividade para oxidação do carbono na superfície do metal e também modificando suas propriedades superficiais para formação do PtO₂ e migração do PtO₂ através dos mecanismos de difusão e sublimação.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5.1 – Conclusões

A preparação de catalisadores a base de Pt através da adição da suspensão de nanopartículas de Pt durante a síntese sol-gel, de Al_2O_3 e CeO_2 - Al_2O_3 levou à formação de um material sólido, homogêneo, mesoporoso, ativos e com elevada estabilidade quando aplicados para a reação oxidação parcial do metano.

Os resultados de TOF_{CH_4} medidos para a reação de reforma a vapor do metano, mostraram que o catalisador contendo CeO_2 apresenta atividade com magnitude, duas vezes maiores do que o catalisador suportado em apenas Al_2O_3 . A alta atividade do catalisador contendo CeO_2 sugere maior acessibilidade aos sítios de Pt pela molécula de CH_4 .

Os resultados de TEM mostraram que as partículas de Pt suportadas são estáveis quando submetidas as condições de reação de oxidação parcial do metano.

A alta estabilidade dos catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ 12CeO_2 - Al_2O_3 avaliados na oxidação parcial do metano é atribuído ao método de preparação que resulta em uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita em relação aos catalisadores obtidos por métodos tradicionais. O método de preparação também pode resultar numa maior interação metal-suporte, favorecendo o ancoramento e a estabilidade das partículas de Pt em atmosfera oxidante.

CAPÍTULO 6

Sugestões

- Realizar estudos mais detalhados da síntese das partículas, variando a razão PVP/Pt para obter diferentes tamanhos de Pt;
- Realizar medidas de XPS nos catalisadores Pt-NPs/ Al_2O_3 e Pt-NPs/ $12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Avaliar a influência do tamanho da partícula suportada nas reações de reforma do metano.

Referências Bibliográficas

- [1] ARMOR, J. N.; The multiple roles catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 159, 1999.
- [2] LUNFSFORD, J. H.; Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century. *Catalysis Today*, v. 63, p. 165, 2000.
- [3] BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M.A.; CO₂ Reforming of methane over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 157, 1998.
- [4] BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A.; CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Ru Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 183, p. 69, 1999.
- [5] SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. & SCHIMAL, M.; Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 204, p. 498, 2001.
- [6] RUCKENSTEIN, E., WANG, H. Y.; Effect of support on partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 187, p. 151, 1999.
- [7] PORTUGAL, U. L.; SANTOS A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; MARQUES, C. M. P. & BUENO, J. M. C.; CO₂ reforming of CH₄ over Rh-containing catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 184, p. 311, 2002.
- [8] TROVARELLI, A.; Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing Materials. *Catalysis Review-Science Engineering*, v. 38, p. 439, 1996.
- [9] BERNAL, S.; CALVINO, J.J, CAUQUI, M.A.; GATICA, J.M. LARESE, C.; PÉREZ OMIL, J.A.; PINTADO, J.M.; Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM= noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, v. 50, p. 175, 1999.
- [10] VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X.; Sinthesis, characterization and catalytic proprieties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*, v. 167, p. 91, 2001.
- [11] ROH, H., JUN, K., DONG, W., CHANG, J., PARK, S.JOE, Y.; Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181 p. 137, 2002.
- [12] QIN, D., LAPSZEWICZ, J., JIANG, X.; Comparison of partial oxidation and Steam-CO₂ mixed Reforming of CH₄ to syngas on MgO-Supported Metals. *Journal of Catalysis B: Environmental*, v. 159, p. 140, 1996.

- [13] CHENG, Z. X. ZHAO, X. G. & ZHU, L. Q. M.; Role of support in CO₂ reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 205, p. 31, 2001
- [14] TOMISHIGE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.; YOKOYAMA, K.; LI, X. & FUGIMOTO, K.; Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 45, p. 35, 1998.
- [15] EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M.; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Process Technology*, v. 42, p. 269, 1995.
- [16] NAKAMURA, J.; AIKAWA, K.; SATO, K. UCHIJIMA, T.; The role of support in methane reforming with CO₂ over Rhodium catalysts. *Studies in surface Sciences and Catalysis Acid-Base Catalysis II*, v. 90, p. 495, 1993.
- [17] PANTU, P.; GAVALAS, G.; Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 253, 2002.
- [18] WEI, J.; IGLESIA, E.; Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 116, 2004.
- [19] GÉLIN, P., PRIMET, M.; Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 1023, p.1, 2002.
- [20] SINFELT, J.H.; Role of surface science in catalysis. *Surface Science*, v. 500, p. 923, 2000.
- [21] POOLE, C. P. Jr., OWENS, F. J.; Introduction to nanotechnology, Willey Interscience, 2003.
- [22] LIZ-MARZÁN, L. M.; Nanometals formation and color, *Materials Today*, v. 2, p. 26, 2004.
- [23] BRUST, M., KIELY, C. J.; Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 202, p. 175, 2002.
- [24] OZIN, G.A.; Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions", *Advanced Materials*, v. 4, p. 612, 1992.
- [25] ZARBIN, A. J. G.; Novos nanocompósitos obtidos pelas interações, de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997.

- [26] ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D.; Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles, *Journal of Physics Chemistry B*, v. 104, n. 47, p. 11013, 2000.
- [27] ZANCHET, D.; Nanopartículas de ouro coloidais: estudo de modificações estruturais e formação de supercristais auto-organizados, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, 1999.
- [28] ZANCHET, D., TOLENTINO, H., MARTINS ALVES, M. C., ALVES, O. L., UGARTE, D.; Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, v. 323, n. 1-2, p. 167, 2000.
- [29] ZANCHET, D., MORENO, M. S., UGARTE, D.; Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals, *Physical Review Letters*, v. 82, n. 26, p. 5277, 1999.
- [30] VIAU, G., TONEGUZZO, P., PIERRARD, A., ARCHER, O., FIEVET-VINCENT, F., FIEVET, F.; Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols. *Scripta Materialia*, v. 44, p. 2263, 2001.
- [31] KURIHARA, L. K., CHOW, G. M., SCHOEN, P. E.; Nanocrystalline metallic powders, and films produced by the polyol method. *Nanostructure Materials*, v. 5, n. 6, p. 607, 1995.
- [32] SILVERT, P. V., ELHSISSEN, K. T.; Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. *Solid State Ionics*, v. 82, n. 2-3, p. 53, 1995.
- [33] EGEN, A., MACEK, J.; Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media, *Nanostructure Materials*, v. 12, p. 225, 1999.
- [34] KOMARNENI, S., KATSUKI, H., LI, D., BHALLA, A. S.; Microwave-polyol process for metal nanophases, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, p. 1305, 2004.
- [35] HEGDE, M. S., LARCHER, D., DUPONT, L., BEAUDOIN, B., TEKAIA-ELHSISSEN, K., TARASCON, J.-M.; Synthesis and chemical reactivity of polyol prepared monodisperse nickel powders. *Solid State Ionics*, v. 93, p. 33, 1997.
- [36] WU, S.-H., CHEN, D.-H.; Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 259, p. 282, 2003.
- [37] FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M.; Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. *Materials Research Bulletin*, v. 32-33, p. 29, 1989.
- [38] VIAU, G., FIEVET-VINCENT, F., FIEVET, F.; Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols. *Solid State Ionics*, v. 84, p. 259, 1996.

- [39] TERANISHI, T., HOSOE M., TANAKA T., MIYAKE M.; Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 3818, 1999.
- [40] HIRAI, H.; NAKAO, Y.; TOSHIMA, N. J. MACROMOL. Sci., Chem., v. 12, p. 1117, 1978.
- [41] KOMARNENI, S., KATSUKI, H., LI, D., BHALLA, A. S.; Microwave-polyol process for metal nanophases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, p. 1305, 2004.
- [42] SILVERT, P. V., ELHSISSEN, K. T.; Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. *Solid State Ionics*, v. 82, n. 2-3, p. 53, 1995.
- [43] FERREIRA-APARÍCIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZRAMOS, I.; Comparative study at low and medium reaction temperature of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported Catalysts. *Applied CatalysisA: General*, v. 170, p. 177, 1998.
- [44] EGUCHI, K. ARAI, H.; Low temperature oxidation of methane over Pd based Catalysts-Effect of support oxide on the combustion activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 359, 2001.
- [45] FEIO, L.S.F., HORI, C.E., DAMYANOVA, S., NORONHA, F.B., CASSINELLI, W.H., MARQUES, C.M.P., BUENO, J.M.C.; The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 290, p. 123, 2007.
- [46] SANTOS, A.C.S.F., DAMYANOVA, S., TEIXEIRA, G.N.R., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., PASSOS, F.B., BUENO, J.M.C.; The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 290, p. 123, 2005.
- [47] GITZEN, W. H.; Alumina as a Ceramic Material. *The American Ceramic Society*; v. 121,, 1145, 1970.
- [48] OBERLANDER, R. K.; Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. *Applied Industrial Catalysis*, v. 3, p. 63, 1984.
- [49] RODRIGUES, J. A. J. , ZACHARIAS, M. A.; A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. *Química Nova*, v. 16, p. 10, 1993.
- [50] CESQUINI, R.G.; Síntese de aluminas utilizando-se o metono sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação. Campinas, UNICAMP, 2004 58p (Dissertação).

- [51] FERREIRA, A. P.; Efeito do teor de CeO₂ e do tratamento oxidativo e redutivo nas propriedades dos óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ obtidos pelo método sol-gel. São Carlos-UFSCAR, 2005.
- [52] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. "Materials Chemistry and Physics, Sol-Gel. *Science*, v. 26, p. 211, 1990.
- [53] ASSIH, T., AYRAL, A., ABENOZA, M., PHALIPPOU,; *J. Journal of Material Science*, v. 23, p. 3326 1988.
- [54] TSUKADA, T., SEGAWA, H., YASUMORI, A., OKADA, K.; *Journal mater chemistry*, v 9, p. 549, 1999.
- [55] KO, E. I.; Preparation of Solid Catalysts. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley – VCH, GERMANY, 1997.
- [56] KAKUTA, N.; N., MORISHIMA, N.; KOTOBUKI, M.; IWASE, T.; MISUSHIMA, T.; SATO, Y.; MATSUMURA, S.; Oxygen Storage Capacity (OSC) of aged Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts: roles of Pt and CeO₂ supported on Al₂O₃. *Applied Surface Science*, v. 121/122, p. 408, 1997.
- [57] DAMYANOVA, S. BUENO, J.M.C.; Effect of CeO₂ loading on the surface and Catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 135, 2003.
- [58] LOPES, I. S.; Estudo de Catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos. Niterói, UFF, 2003, 83p (dissertação).
- [59] ARAUJO, E.C.C.; Discriminação seqüencial de modelos cinéticos para a reforma a vapor do metano, São Carlos, UFSCar, 1997, 185p (tese).
- [60] DUFF, D. G.; EDWARDS, P. P., JOHNSONLC, B. F. G.; Formation of a Polymer-Protected Platinum Sol: A New Understanding of the Parameters Controlling Morphology. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 15934, 1995.
- [61] RINALDI, R., SCHUCHARDT, U.; *J. Catal.*, v. 236, p. 335, (2005).
- [62] WYNBLATT, P.; Particle growth in model supported metal catalysts-II. Comparison of experiment with theory. *Acta Metallurgica*, v. 24, p. 1175, 1976.
- [63] NAGAI, Y., HIRABAYASHI, T., DOHMAE, K., TAKAGI, N.; MINAMI, T.; SHINJOH, H., MATSUMOTO, S.; *J. Catal.*, v. 242, p. 103, 2006.
- [64] HOLLINS, P.; The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species. *Surface Science Reports*, v. 16, p. 51, 192.

- [65] RIGUETTO, B. A., DAMYANOVA, S., GOULIEV, G., MARQUES, C. M. P., PETROV, A., BUENO, J.M.C.; Surface Behavior of Alumina-Supported Pt Catalysts Modified with Cerium as Revealed by X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of CO Adsorption. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 5349, 2004.
- [66] DULAURENT, O. & BIANCHI, D.; Adsorption isobar of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst at high temperatures using FTIR spectroscopy: isosteric heat of adsorption an adsorption model. *Applied Catalysis A: General*, v. 196, p. 271, 2000.
- [67] WEI, J.; IGLESIA, E.; Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J.Catal.*, v. 224, p. 370, 2004.
- [68] WEI, J.; IGLESIA, E.; E. Mechanism and site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparison among Noble Metals. *Journal Physical. Chemistry B*, v. 108, p. 4094, 2004.
- [69] CHOUDHARY, T.V. ; GOODMAN, D.W.; *J. Mol. Catal.*, v. 163, p. 9, 2000.
- [70] OTSUKA, K., WANG, Y., SUNADA, E., YAMANAKA, I.; Direct Partial oxidation of methane to Synthesis gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 152, 1998.
- [71] 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, 2000.