

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCATALISADORES DE PLATINA SUPOSTADOS
APLICADOS À REAÇÃO DE REFORMA DO METANO.

Débora Motta Meira

Orientador: José Maria Corrêa Bueno

Co-orientadora: Daniela Zanchet

São Carlos – SP

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCATALISADORES DE PLATINA SUPORTADOS APLICADOS À REAÇÃO DE REFORMA DO METANO.

Débora Motta Meira

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 Corrêa Bueno

Co-orientadora: Daniela Zanchet

São Carlos – SP

2010

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

M514sc

Meira, Débora Motta.

Síntese e caracterização de nanocatalisadores de platina suportados aplicados à reação de reforma do metano /
Débora Motta Meira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
90 f.


Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Catálise heterogênea. 2. Nanopartículas. 3. XAS *in situ*.
I. Título.

CDD: 660.2844 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DÉBORA MOTTA MEIRA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 05 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Daniela Zanchet
Co-orientadora, LNLS



Jean Guillaume Eon
UFRJ



Aldo José Gorgatti Zerbini
UFPR

*“O impossível existe até quando alguém duvide dele e
prove o contrário”
(Albert Einstein)*

Dedico este trabalho à minha família em especial a meus pais, Nilcéia e Sérgio, e a meu namorado Lucas, por estarem ao meu lado em todos os momentos.

Agradecimentos

A Deus por mais esta oportunidade de aprendizado;

A minha família, em especial aos meus pais Nilcéia e Sérgio pelo amor, incentivo e apoio em todos os momentos;

A minha avó Malvina pela torcida e orações;

A meu namorado Lucas pelo carinho e compreensão;

As amigas da república Flávia, Laís e Parla por me receberem ao me mudar para São Carlos e pela companhia;

A meus orientadores Prof Dr. José Maria Corrêa Bueno e a Prof^a. Dr^a. Daniela Zanchet por toda a atenção recebida durante este trabalho;

A Prof^a. Dr^a. Clélia Mara de Paula Marques do Departamento de Química UFSCar pelo carinho e por permitir o uso do laboratório;

As minhas amigas Isabel, Renata Bessa e Vanessa por tornarem a execução desse trabalho mais agradável e em especial à Renata Uema pelo companheirismo, sem a qual a execução desse trabalho seria muito mais difícil;

Aos colegas e amigos do grupo Adriana, Cícero, Paulo, Sato, Wellington por toda ajuda;

Aos funcionários do LNLS Cristiane, Daniela, Fábio, Simone e todos os físicos de linha pela imensa ajuda e atenção;

Ao funcionário do DEQ UFSCar, Espanhol pelas análises de ATG;

Um agradecimento especial a todos que ajudaram nas medidas realizadas no LNLS, pois sem vocês as longas madrugadas e intermináveis semanas não teriam sido superadas, e boa parte desse trabalho não teria sido realizada.

A FAPESP pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma fizeram parte desse trabalho, obrigada.

RESUMO

Nanopartículas coloidais de platina (NPs-Pt) foram obtidas por meio da redução do ácido hexacloroplatínico por etilenoglicol na presença de polivinilpirrolidona (PVP) como agente protetor das partículas. Dois métodos de síntese foram realizados os quais se diferiram pela razão PVP/Pt empregada. As sínteses das NPs-Pt foram acompanhadas por medidas no UV-visível através das quais foi possível determinar o fim da reação. As NPs-Pt foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que determinou o diâmetro médio das partículas (~2,0 nm). Após a síntese as NPs-Pt foram incorporadas à suportes de alumina e alumina promovida com cério e cério-zircônio os quais foram preparados pelo método sol-gel. Os suportes com as nanopartículas incorporadas foram então submetidos a tratamentos térmicos com o objetivo de levar à formação de catalisadores estáveis e sem a presença do polímero protetor. Através de difração de raios X e imagens de TEM foi possível acompanhar a estabilidade das amostras após o tratamento térmico tendo sido as amostras sintetizadas com maior quantidade de PVP mais estáveis. Medidas de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (XAFS) *in situ* permitiram a caracterização da amostra em atmosfera de reação. Através da análise da região estendida após a borda, EXAFS, foi possível observar mudanças morfológicas nas partículas ocasionadas pelo aumento da temperatura mostrando que há um aumento no número de átomos de baixa coordenação quando as amostras são aquecidas o que favorece a reação de reforma a vapor do metano. Através de estudos da região próxima às bordas L_2 e L_3 da Pt (XANES) foi possível acompanhar como a densidade eletrônica dos catalisadores variou em condições de reação. Por fim, os catalisadores foram submetidos a ensaios catalíticos. Medidas de dispersão foram obtidas através da reação de desidrogenação do ciclohexano tendo os catalisadores preparados com alumina promovida com Ce e Ce-Zr apresentado uma menor dispersão devido ao recobrimento ocasionado pelo suporte. Devido à sua estabilidade, os catalisadores obtidos a partir das nanopartículas sintetizadas com maior razão PVP/Pt, foram submetidos à reação de reforma a vapor do metano e se mostraram ativos. Essa reação foi utilizada para calcular o valor da energia de ativação aparente. Os catalisadores contendo promotores foram mais ativos, mostrando assim o papel do suporte nessa reação. Portanto, essa abordagem se mostrou bastante interessante para o estudo das propriedades catalíticas em reações sensíveis à estrutura devido à estreita distribuição de tamanhos das nanopartículas e sua estabilidade em condições de reação permitindo o estudo detalhado de suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Palavras-Chave: Nanopartículas. Platina. XAFS *in situ*. Reforma a vapor do metano.

ABSTRACT

Colloidal Nanoparticles of Platinum (Pt-NPs) were obtained by reducing hexachloroplatinic acid with ethylene glycol in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) as protective agent of the particles. Two methods of synthesis were performed which differed by the ratio PVP / Pt used. The synthesis of nanoparticles was accompanied by measures in the UV-visible from of which it was possible to determine the end of the reaction. The Pt-NPs were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) that determined the average diameter of particles (~ 2.0 nm). After the synthesis, the Pt-NPs were incorporated into the supports of alumina and alumina promoted with cerium and cerium-zirconium which were prepared by sol-gel method. Supporters with nanoparticles incorporated were then subjected to heat treatment have sought the formation of stable catalysts and without the presence of protective polymer, as this could affect the activity of the catalyst by covering the active sites. Through X-ray diffraction and TEM images it was possible to monitor the stability of samples after heat treatment and the samples that were synthesized with higher PVP were more stable. Measures of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy *in situ* allowed the characterization of the samples in the reaction atmosphere. Through the analysis of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) was observed morphological changes in the particles caused by the increase in temperature showing that there is an increase in the number of atoms of low coordination when samples are heated which favors the reaction of steam reforming of methane. Through studies of X-ray absorption near edge structure (XANES) in the edges L₂ and L₃ of Pt was possible to monitor how the electron density of the catalysts varies in reaction conditions. Moreover, the catalysts were also tested catalysts. Measures of dispersion were obtained by the reaction of dehydrogenation of cyclohexane and catalysts made of alumina promoted with cerium and cerium-zirconium displayed less dispersion due to the coating caused by the support. The catalysts in which the particles were synthesized with a higher amount of PVP, because of its stability, were subjected to the reaction of steam reforming of methane and proved active. This reaction was used to calculate the value of the apparent activation energy. The catalysts containing promoters were more active than the catalyst only alumina thus showing the role of support in this reaction. Therefore, this system has proved very interesting to study the catalytic properties in reactions sensitive to the structure since the nanoparticles present are monodispersed and the catalyst is stable under reaction conditions allowing the study of structural and electronic properties.

Keywords: Nanoparticles. Platinum. XAFS *in situ*. Steam reforming of methane

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de figuras	v
Lista de tabelas	ix
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. A obtenção de H ₂ e do gás de síntese.....	2
2.2. Processos de reforma a vapor do metano: conceitos básicos	3
2.3. A influência do tamanho das partículas metálicas nas propriedades catalíticas.....	4
2.4. Aplicação das nanopartículas em catálise heterogênea.....	5
2.5. A otimização do tamanho de partículas	6
2.7. O método sol-gel e a utilização do Al ₂ O ₃ como suporte.....	8
2.8. A adição de promotores.....	12
2.9. Motivação para combinar síntese, caracterização e estudos da reação de nanocatalisadores metálicos suportados.....	13
3. Objetivos.....	14
4. Materiais e métodos	14
4.1. Reagentes utilizados.....	14
4.2. Preparação das amostras.....	15
4.2.1. Preparação das nanopartículas de Pt	15
4.2.1.1. Método I.....	15
4.2.1.2. Método II:	16
4.2.2. Preparação do gel Al ₂ O ₃ , CeO ₂ -Al ₂ O ₃ e CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	16
4.2.2.1. Al ₂ O ₃	16
4.2.2.2. CeO ₂ - Al ₂ O ₃	16
4.2.2.3. CeO ₂ – ZrO ₂ – Al ₂ O ₃	17
4.2.3. Preparação dos catalisadores	17
4.2.3.1. Ensaios de calcinação realizados.....	17
4.3. Técnicas de caracterização empregadas	18
4.3.1. Espectroscopia na região do UV-Vis.	18
4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (HRTEM).....	18
4.3.3. Difração de raios X	19
4.3.4. Área superficial específica (SBET).....	19

4.3.5. Análise termogravimétrica (ATG)	20
4.3.6. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	20
4.3.6.1. Fundamentos teóricos.....	20
4.3.6.2. Condições experimentais	25
4.3.6.3. Modelos para nanopartículas	26
4.4. Reações catalíticas	32
4.4.1. Reação de desidrogenação do ciclohexano.....	32
4.4.2. Reação de reforma a vapor do metano	33
5. Resultados e Discussão	34
5.1. Parte I: Suspensão coloidal.....	34
5.2. Parte II: Precursores dos catalisadores	37
5.3. Parte III: Catalisadores	39
5.3.1. Estudos estruturais e eletrônicos	39
5.3.2 Estudos catalíticos.....	74
6. Conclusões.....	77
7. Sugestões para trabalhos futuros	78
Bibliografia.....	79
Anexo A	87
Anexo B	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Taxa de reação em função do tamanho de partícula [20]. Onde (1) reações insensíveis à estrutura; (2) e (3) reações sensíveis à estrutura.....	5
Figura 2. Síntese de nanopartícula em solução na presença de surfactante o qual pode ser tanto polimérico quanto molecular [28].....	6
Figura 3. Estágios esquemáticos de nucleação e crescimento para preparação de nanopartículas monodispersas segundo o modelo de La Mer [29].....	7
Figura 4. Exemplos de mecanismos de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização por efeito estérico [36]. (c) molécula do polímero polivinilpirrolidona (PVP).....	8
Figura 5. Estrutura cristalina da boehmita. Onde: ● Al, ● O, — H, ▲ tetraedros constituintes da estrutura cristalográfica da boehmita [44].....	11
Figura 6. Sistema de refluxo, onde: 1 – condensador; 2- balão de 3 vias; 3 – termopar; 4 – manta para aquecimento; 5 – agitador.....	16
Figura 7. Esquema dos experimentos de XAFS <i>in situ</i> onde: (A) tratamentos realizados com as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S e (B) tratamentos realizados com as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10.....	25
Figura 8. Esquema dos espalhamentos considerados para a Pt ⁰ . ● átomo absorvedor; ● átomo retroespalhador; ⇌ caminho percorrido pelo fotoelétron; Reff corresponde à metade da distância percorrida pelo fotoelétron.....	27
Figura 9. Cuboctaedro com faces triangulares (1,1,1).....	31
Figura 10. Espectro de absorção em UV-visível durante a síntese das NPs-Pt para os dois métodos descritos. Onde: ○ = início da reação; □ = fim da reação.....	34
Figura 11. Imagens de TEM das dispersões coloidais. A: Método I e B: Método II.....	35
Figura 12. Histograma da distribuição dos tamanhos de partículas. A: Método I e B: Método II.....	36

Figura 13. Difratogramas de raios X (a) padrão de boehmita para referência; (b) boehmita pura sintetizada; (c) 2NPA_S; (d) 2NPCA_S; (e) 2NPA_S10; (f) 2NPCA_S10; (g) 2NPCZA_S10.....	37
Figura 14. Análise termogravimétrica. (–) 2NPA_S; (–) 2NPCA_S; (–) 2NPA_S10; (–) 2NPCA_S10; (–) 2NPCZA_S10.....	39
Figura15. Difratogramas de raios X: (a) padrão de gama-alumina; (b) padrão de Pt; (c) gama alumina sintetizada; (d) 2NPA_S; (e) 2NPCA_S tratadas em ar sintético a 400 °C por 4h com taxa de aquecimento de 10 °C/min e (f) 2NPA_S tratada em ar sintético a 400 °C por 4h com taxa de aquecimento de 2 °C/min.....	41
Figura 16. Difratogramas das amostras 2NPA_S (A) e 2NPCA_S (B) onde: (a) padrão gama-alumina; (b) padrão de Pt; (c) gama-alumina sintetizada; (d) tratamento em He a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min; (e) tratamento subsequente em ar nas mesmas condições que em He e (f) tratamento em H ₂ a 400 °C por 1h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	41
Figura 17. Difratogramas de raios X: (a) padrão de gama-alumina; (b) padrão de Pt; (c) gama-alumina sintetizada; (c) 2NPA_S10; (d) 2NPCA_S10; (e) 2NPCZA_S10 calcinadas a 500 °C em ar sintético por 4h a 4 °C/min e (f) 2NPA_S10 reduzido a 400 °C, 1h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	43
Figura 18. Imagens de TEM. (A) 2NPA_S tratada em He; (B) 2NPA_S tratada em He e ar, (C) e (D) 2NPA_S10 calcinada em ar.....	44
Figura 19. Isotermas de fisissorção. (A) 2NPA_S, (B) 2NPCA_S, (C) 2NPA_S10, (D) 2NPCA_S10, (E) 2NPCZA_S10.....	45
Figura 20: Oscilações de EXAFS. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. Onde: (a) antes do tratamento de redução a 25 °C; (b) atmosfera de redução 500 °C; (c) atmosfera de redução 25 °C; (d) atmosfera de reação 500 °C; (e) atmosfera de reação 760 °C; (f) atmosfera de reação 25 °C.....	47
Figura 21. Oscilações de EXAFS com peso de k ² , magnitude da transformada de Fourier e ajuste dos padrões Pt ⁰ (A) e (B) e PtO ₂ (C) e (D). ■ dados experimentais e (—) ajuste.....	49

Figura 22. Oscilações de EXAFS com peso de k 2, magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S (A) e (B); 2NPCA_S (C) e (D); 2NPA_S10 (E) e (F); 2NPCA_S10 (G) e (H) antes do tratamento de redução. ■ dados experimentais e (—) ajuste.....	51
Figura 23. Oscilações de EXAFS com peso de k 2, magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S (A) e (B); 2NPCA_S (C) e (D); 2NPA_S10 (E) e (F); 2NPCA_S10 (G) e (H) patamar de redução a 500 °C. ■ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a temperatura ambiente e □ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a 500 °C ambos sob atmosfera de redução.....	53
Figura 24. Oscilações de EXAFS com peso de k 2, magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S (A) e (B); 2NPCA_S (C) e (D); 2NPA_S10 (E) e (F); 2NPCA_S10 (G) e (H) pós redução. ■ dados experimentais e (—) ajuste.....	55
Figura 25. Oscilações de EXAFS com peso de k 2, magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S10 (A) e (B); 2NPCA_S10 (C) e (D) patamar RVM 500 °C. ■ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a temperatura ambiente sob atmosfera de redução e □ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a 500 °C sob atmosfera de reação.....	58
Figura 26. Oscilações de EXAFS com peso de k 2, magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S10 (A) e (B); 2NPCA_S10 (C) e (D) patamar RVM 760 °C. ■ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a temperatura ambiente sob atmosfera de redução e □ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a 760 °C sob atmosfera de reação.....	59
Figura 27. Oscilações de EXAFS com peso de k 2, magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S10 (A) e (B) após a RVM. ■ dados experimentais e (—) ajuste.....	62
Figura 28. Evolução do número de coordenação com os tratamentos térmicos. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. ■ números de coordenação obtidos com o ajuste de EXAFS com a barra de erros; --- “números mágicos” para um <i>cluster</i> perfeito.....	65

- Figura 29.** Evolução da variação na distância de ligação com os tratamentos térmicos. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. ■ pontos experimentais da variação das distâncias de ligação obtidos pelos ajustes de EXAFS..... 66
- Figura 30.** Dispersão para cada característica geométrica em função da ordem do cluster. (A) 2NPA_S, (B) 2NPCA_S, (C) 2NPA_S10, (D) 2NPCA_S10. As cores dos símbolos correspondem à cada etapa do processo sendo: (→) patamar TPR 500 0C, (←) pós TPR, (↔) patamar RVM 500, (↔) patamar RVM 760, (↔) pós RVM. A linha corresponde ao comportamento previsto pelo modelo..... 69
- Figura 31.** Comparação entre espectros de XANES iniciais e finais de cada etapa do processo. (A) 2NPA_S, (B) 2NPCA_S, (C) 2NPA_S10, (D) 2NPCA_S10. Onde (→) padrão de Pt⁰; (←) padrão de PtO₂; (→) início da redução, (↔) patamar redução, (←) pós redução; (→) patamar RVM 500 0C; (←) patamar RVM 760 0C..... 71
- Figura 32.** Resultados obtidos pelo espectômetro de massas durante a reação de reforma a vapor do metano durante os experimentos de XAS. (A) 2NPA_S10 e (B) 2NPCA_S10. (→) H₂O, (→) CO, (↔) CO₂, (→) H₂, (←) CH₄, (→) He..... 72
- Figura 33.** Ajuste dos dados experimentais obtidos na reforma a vapor do metano à equação de Arrhenius. Sendo ■ 2NPA_S10, ■ 2NPCA_S10 e ■ 2NPCZA_S10..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades de reagentes utilizadas para a preparação dos catalisadores....	17
Tabela 2: designação dos precursores sintetizados.....	17
Tabela 3: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para os padrões de Pt ⁰ e PtO ₂	28
Tabela 4: Parâmetros e vínculos utilizados para realizar o ajuste das amostras contendo nanopartículas.....	29
Tabela 5: Diâmetro médio obtido por TEM, número de átomos totais (n) e dispersão dos átomos de Pt (%)......	37
Tabela 6: Análise da área superficial específica e volume de poros.....	44
Tabela 7: Parâmetros ajustados para os padrões de Pt ⁰ e PtO ₂	48
Tabela 8: Parâmetros ajustados antes do TPR.....	50
Tabela 9: Parâmetros ajustados patamar TPR 500.....	54
Tabela 10: Parâmetros ajustados pós TPR.....	56
Tabela 11: Parâmetros ajustados patamar RVM 500.....	60
Tabela 12: Parâmetros ajustados patamar RVM 760.....	61
Tabela 13: Parâmetros ajustados pós RVM.....	63
Tabela 14: Tamanho das nanopartículas após o processo de redução.....	64
Tabela 15: Tamanho de partícula calculado a partir do número de coordenação obtido pelo ajuste do espectro de EXAFS.....	67
Tabela 16: Área da diferença entre as amostras e os padrões para as bordas L ₂ e L ₃ ...	73

Tabela 17: Resultados de f_d e h_{TS}	73
Tabela 18: Taxa de reação para a desidrogenação do ciclohexano a 270 °C e dispersão aparente.....	75
Tabela 19: Energia de Ativação aparente e TOF.....	76

1. INTRODUÇÃO

A nanociência e, sua aplicação nanotecnológica, é hoje um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. Os investimentos na área têm sido crescentes e atingiram, mundialmente, um valor de 5 bilhões de dólares em 2002. Estima-se que, de 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será de 1 trilhão de dólares [1]

Os catalisadores têm um impacto enorme na indústria química e logo nas atividades diárias [2]. A alta atividade dos catalisadores leva à alta produtividade em reatores relativamente pequenos ou condições de operação moderada. A preparação do catalisador é o segredo para que se atinja a atividade, seletividade e o tempo de vida útil desejados. A atividade do catalisador sólido é proporcional à área superficial ativa por unidade de volume de catalisador. Conseqüentemente, há a necessidade de pequenas partículas catalíticas, sendo as nanopartículas uma boa opção na obtenção de catalisadores com propriedades desejadas [3]. As propriedades dos catalisadores, que influenciam na grande maioria das aplicações, são determinadas em escala nanométrica. As propriedades catalíticas podem ser definidas pela densidade eletrônica da superfície do metal, a qual por sua vez é influenciada pelo número de coordenação dos átomos das nanopartículas e pelo tipo de estrutura superficial. Estas propriedades estão intimamente relacionadas com o tamanho das nanopartículas. Os catalisadores metálicos obtidos por métodos convencionais, como por exemplo impregnação, apresentam em geral uma larga distribuição de tamanho de partículas incluindo a presença de espécies com poucos átomos (dímeros, trímeros, etc.). Técnicas de preparação alternativas, como o uso de dendrímeros e partículas coloidais [4], têm levado à obtenção de nanopartículas numa faixa estreita de tamanho. Isso abre novas perspectivas para avaliar mais claramente a influência de outros parâmetros no desempenho do catalisador, como por exemplo a composição do suporte.

Outro ponto importante para a utilização de nanocatalisadores é a possibilidade de aumentar o teor de metal ativo no catalisador sem aumentar a distribuição de tamanho de partículas (o que em geral não ocorre com as técnicas convencionais de preparação dos catalisadores). Essa abordagem é estratégica para estudos mais aprofundados das suas propriedades, pois permite a obtenção de amostras mais uniformes e favoráveis à caracterização (melhor razão sinal / ruído), como na realização de estudos de XAFS *in situ* sob condições reacionais.

Portanto, o crescente interesse da nanotecnologia aplicada à catálise não beneficia simplesmente o desenvolvimento de novos catalisadores, mas também possibilita o melhor entendimento do comportamento do material ativo, através da variação controlada dos parâmetros, além de incentivar o desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação para manipular e observar a matéria em escala atômica sob condições operacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A obtenção de H₂ e do gás de síntese

A necessidade do uso racional dos recursos naturais tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias, em particular, no campo da geração de energia. A utilização de hidrogênio, com seu elevado conteúdo energético, representa uma alternativa que desperta crescente interesse e em torno da qual, muitas pesquisas têm sido conduzidas [5]. O hidrogênio é o mais simples e comum elemento do universo e a molécula de hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido, 120,7 kJ/g, cerca de 3 vezes mais calor por grama que o petróleo. O H₂ pode ser aplicado nas chamadas células a combustível, um equipamento que utiliza o H₂ e o O₂ para gerar eletricidade, e tem como único produto o vapor d'água. A importância da célula está na sua alta eficiência (25% a mais que motores a combustão interna), na ausência de emissão de poluentes, quando se utiliza o H₂ puro, além de ser silenciosa.

Com a utilização das células a combustível, haverá diminuição da dependência de combustíveis fósseis como o petróleo, pois previsões do departamento de energia dos EUA mostram que se o país utilizasse em sua frota 10% de veículos movidos por células a combustível, a economia em petróleo seria de 800.000 barris/dia, quantia que equivale a 13% das importações do país em 2003. No Brasil, o Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível (ProCaC), lançado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) é destinado ao desenvolvimento das células a combustível no país [6].

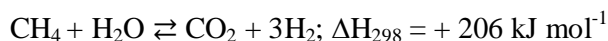
Hidrogênio pode ser obtido por diversos métodos, como através do uso de reatores catalíticos. A principal via catalítica de obtenção do hidrogênio é reforma de metano com vapor, representada pela reação: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ [5]. Para que este processo seja considerado ecologicamente correto é necessária a utilização de metano oriundo da decomposição de biomassa, para que desta maneira seja possível a obtenção de uma fonte limpa de energia a partir de uma matéria prima renovável e reciclada.

2.2. Processos de reforma a vapor do metano: conceitos básicos

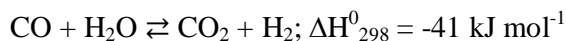
A reforma a vapor do metano foi desenvolvida na Alemanha no início do século XX, para produzir hidrogênio para a síntese da amônia e também foi posteriormente utilizada nos anos 1930 quando gás natural e outros hidrocarbonetos como a nafta se tornaram disponíveis em larga escala.

A reforma a vapor do metano é a primeira etapa em diversos processos químicos que usam hidrogênio. Reforma a vapor produz hidrogênio ou gás de síntese, que é uma mistura de H₂, CO e CO₂, usado diretamente para a síntese do metanol ou alcoóis maiores e para combustíveis sintéticos na síntese de Fischer-Tropsch. Alternativamente, na reação de deslocamento gás-água a capacidade redutora do CO pode ser empregada para converter mais vapor em hidrogênio [7].

A reforma a vapor se processa segundo a seguinte reação [8]:



Simultaneamente, a chamada reação de deslocamento gás-água produz CO₂:



Um catalisador típico para esta reação é constituído de partículas de Ni dispersas em um espinélio de MgAl₂O₄. A área de metal ativo é relativamente baixa (da ordem de alguns m²g⁻¹) mas ainda assim, os catalisadores de Ni são economicamente mais viáveis e são hoje utilizados industrialmente. Metais mais reativos como ferro e cobalto são a princípio ativos, mas oxidam facilmente sob as condições de reação. Vários metais de transição como Pd, Pt, Ru, Rh e Ir podem ser usados como catalisadores para reforma a vapor. Esses catalisadores são menos susceptíveis à formação de carbono e oxidação pela água o que retarda sua desativação e pode minimizar seu alto custo [9-11].

O processo opera a altas temperaturas (superiores a 1000 °C) e pressões moderadas (25-35 bar). Tradicionalmente o reator de reforma a vapor é um reator tubular no qual tubos verticais preenchidos com o catalisador são envolvidos por fornos para fornecer o aquecimento necessário para o processo que é fortemente endotérmico.

Outras reações também podem ser utilizadas para a obtenção do hidrogênio a partir do metano mas não serão mencionadas por não terem sido estudadas nesse trabalho.

2.3. A influência do tamanho das partículas metálicas nas propriedades catalíticas

A influência do tamanho de partícula que compõe os catalisadores na atividade e seletividade das reações catalíticas heterogêneas tem sido estudada desde os anos 70. Na realidade as primeiras observações foram feitas por Kobosev e colaboradores [12] em 1930 relacionando a dispersão atômica e a atividade. Eles estudaram o comportamento de catalisadores contendo pequenas quantidades do metal suportado e foram capazes de relacionar o número de átomos que eram ativos para uma reação específica. O primeiro estudo que buscou a compreensão da relação entre o tamanho da partícula com a atividade catalítica foi realizado por Boreskov e colaboradores [13,14]. Eles mostraram que a atividade específica da Pt na oxidação do dióxido de enxofre e hidrogenação aumenta em mais de uma ordem de magnitude com o aumento da área superficial. Mais tarde outros pesquisadores [15,16] mostraram que a taxa da reação não era influenciada pela área superficial metálica, ou seja, a reação não era influenciada pela dispersão do metal. Boudart [17] chamou essas reações de reações insensíveis à estrutura. O termo estrutura se refere ao número de coordenação dos átomos na superfície que podem variar segundo diferentes planos cristalográficos e possuir imperfeições através da introdução de degraus e quinas, ou variando-se o tamanho da partícula metálica dos metais suportados.

Mais tarde foi reportado que a hidrogenólise do etano dependia do tamanho de partícula tanto do Ni como do Rh [18,19]. Neste caso a atividade catalítica por unidade de área superficial decrescia com o aumento do tamanho de partícula. Essas reações foram chamadas de reações sensíveis à estrutura por Boudart [17]. Diversas observações da influência do tamanho de partícula na atividade catalítica de várias reações levaram à classificação das reações em quatro categorias distintas dependentes de como a frequência de conversão (TOF, taxa de reação expressa em mols por átomo metálico exposto por unidade de tempo) varia como função do tamanho de partícula, Figura 1.

O TOF das reações insensíveis à estrutura não depende do tamanho de partícula (curva 1). O TOF das reações sensíveis à estrutura pode variar de duas maneiras opostas com o tamanho de partícula: decresce quando o tamanho de partícula aumenta (curva 2) ou pode aumentar com o aumento do tamanho de partícula (curva 3). O TOF pode ainda ter um máximo onde partículas em um tamanho intermediário apresentaram maior atividade. A reação de reforma a vapor do metano é uma reação do tipo 2, ou seja, há um aumento da atividade com a diminuição do tamanho de partícula.

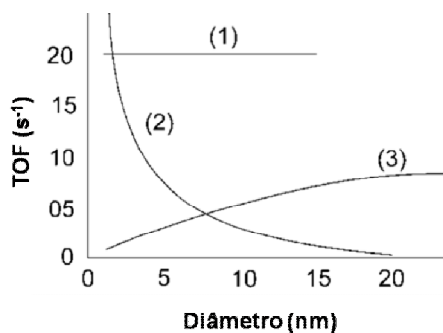


Figura 1. Taxa de reação em função do tamanho de partícula [20]. Onde (1) reações insensíveis à estrutura; (2) e (3) reações sensíveis à estrutura.

2.4. Aplicação das nanopartículas em catálise heterogênea

As nanopartículas metálicas são aglomerados de átomos de metal que formam arranjos de tamanho reduzido com dimensões inferiores a um décimo de micrão (cem nanômetros), e com características como alta área superficial, pouca sedimentação e grande número de átomos de baixa coordenação na superfície [21]. Neste trabalho, uma vez que a atividade na reforma a vapor do metano aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, buscou-se a síntese de partículas com pequeno diâmetro e, portanto, serão chamadas de nanopartículas de tamanho inferior a 10 nm.

Após duas décadas de estudo, o progresso foi grande 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]. Schlögl e Hamid [23] afirmam que a nanocatálise permitirá que os catalisadores sejam “sintetizados” e não “preparados”, referindo-se aos métodos clássicos de preparo dos catalisadores serem receitas empíricas que não descrevem as condições cinéticas das reações que se processam.

Métodos de síntese coloidal de nanopartículas vêm se desenvolvendo já a algum tempo [24] e muitos pesquisadores estão vendo como uma vasta oportunidade de pesquisa a combinação de catálise heterogênea e nanociência [23, 25-27]. Kung e Kung [27] escreveram uma perspectiva do impacto da nanotecnologia sobre a catálise heterogênea. Nesta perspectiva um dos impactos mais importantes da nanotecnologia é a possibilidade do projeto e controle do arranjo da superfície atômica com objetivo de aperfeiçoar a estrutura desejada e a densidade dos sítios ativos. Entretanto os autores afirmam que há inúmeros obstáculos para a aplicação prática desse arranjo átomo a átomo na síntese de catalisadores e muitos desafios deverão ainda serem vencidos para que nanocatalisadores com aplicação prática sejam desenvolvidos.

2.5. A otimização do tamanho de partículas

A habilidade de sintetizar nanopartículas de tamanhos bem definidos (monodispersas) tem sido a motivação de diversas pesquisas físicas e químicas em relação ao crescimento de nanopartículas em solução. Nos últimos 15 anos, técnicas para síntese de nanopartículas têm sido intensamente desenvolvidas. A estratégia mais bem sucedida para a síntese envolve a decomposição de um precursor metálico em alta temperatura em meio reacional contendo um surfactante como estabilizante, os quais são em geral surfactantes moleculares ou poliméricos, Figura 2.

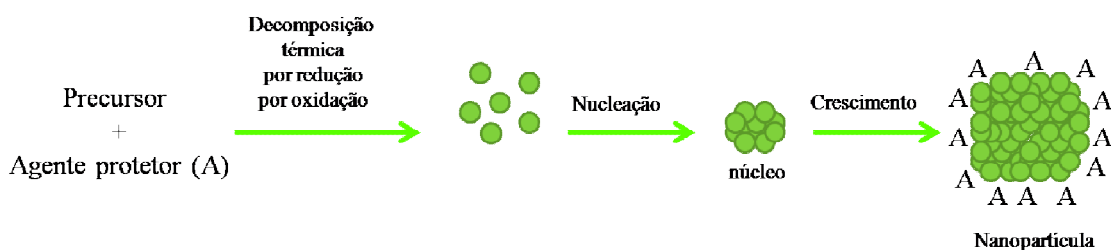


Figura 2. Síntese de nanopartícula em solução na presença de surfactante o qual pode ser tanto polimérico quanto molecular [28].

A formação de partículas pode ocorrer segundo o modelo de LaMer [29]. A decomposição do precursor ocorre termicamente ou por processo de oxi-redução gerando espécies atômicas em solução. Em uma concentração crítica, essas espécies atômicas começam a nuclear resultando em núcleos compostos por poucos átomos. A formação do núcleo possui uma alta energia de ativação como barreira. Seguida a formação do núcleo, a concentração das espécies atômicas em solução decresce rapidamente até que chegue abaixo da concentração crítica para a formação do núcleo. Após o evento da nucleação, as espécies geradas subsequentemente em solução participam do processo de crescimento, onde átomos são individualmente adicionados ao núcleo ou os núcleos que haviam sido formados se juntam para dar origem à partícula. A superfície do núcleo, ou da partícula em crescimento, catalisa a transformação do precursor em átomo a ser adicionado, conseqüentemente a barreira energética para o processo de crescimento é muito menor do que a necessária para a formação do núcleo. Dessa maneira, enquanto a concentração de precursor é mantida abaixo da concentração crítica para a formação do núcleo ocorre somente crescimento. Esse mecanismo permite a formação de partículas monodispersas, uma vez que o evento da nucleação ocorre em um tempo distinto seguido pelo lento, contínuo e uniforme processo de crescimento. Esse processo é mostrado esquematicamente na Figura 3.

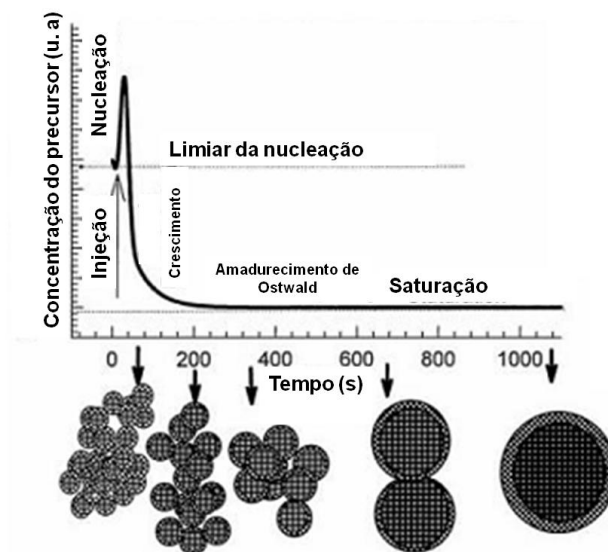


Figura 3. Estágios esquemáticos de nucleação e crescimento para preparação de nanopartículas monodispersas segundo o modelo de La Mer [29].

A escolha de um método de síntese que possibilite a formação de partículas monodispersas é extremamente importante uma vez que dessa maneira, através de reações sensíveis à estrutura, pode-se compreender o mecanismo de funcionamento do catalisador na reação.

Algumas variáveis como, por exemplo, temperatura da reação, precursor metálico, tipo de agente protetor, devem ser consideradas durante a síntese das partículas, pois irão definir o tamanho das mesmas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos como a catálise.

Os métodos químicos são mais simples e apresentam grande controle sobre o processo. Nessa rota, em fase líquida, a formação das partículas se dá em duas etapas: nucleação e crescimento (como descrito anteriormente).

A tendência natural do sistema é a aglomeração dos núcleos, devido à alta energia superficial, 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 [30-33].

A estabilização eletrostática, baseada na repulsão Coulômbica entre as partículas, se deve à presença de uma dupla camada composta por íons adsorvidos na superfície das partículas (Figura 4(a)). Tal processo pode ser modificado por vários parâmetros, como força iônica do meio de dispersão, concentração iônica e a presença de um

adsorbato neutro que vai substituir o íon adsorvido na superfície da partícula [34]. Já a estabilização estérica (Figura 4(b)) é baseada no impedimento estérico causado por moléculas “volumosas” que estão anexas à superfície da partícula, formando uma camada protetora que evita aglomeração. Dos materiais utilizados como passivantes podem ser citados: polímeros naturais e sintéticos, fosfinas, aminas, tioéteres, surfactantes, compostos organometálicos [34, 35]. O agente protetor a ser utilizado nesse trabalho é o polímero polivinilpirrolidona cuja a fórmula está apresentada na Figura 4 (c).

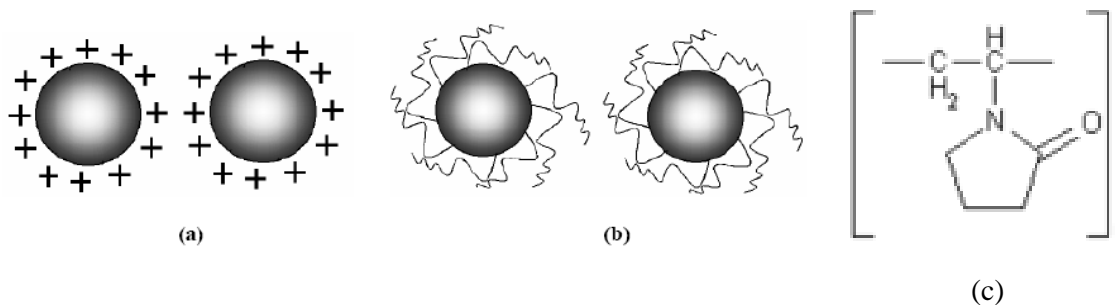


Figura 4. Exemplos de mecanismos de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização por efeito estérico [36]. (c) molécula do polímero polivinilpirrolidona (PVP).

A camada protetora da partícula desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura) como a sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente. Desta forma, colóides passivados apresentam muitas vantagens, pois geralmente são mais estáveis em solução, podem ser precipitados, filtrados, secos e “redissolvidos” sem perder as suas características [35]. Outra consideração que deve ser feita em relação à camada protetora, é que para as nanopartículas metálicas serem utilizadas como catalisadores essa camada deve ser removida uma vez que estando presente poderia bloquear os sítios ativos do catalisador e assim diminuir sua atividade. Portanto, a remoção do polímero protetor é uma etapa bastante delicada na síntese do nanocatalisador uma vez que é necessária para não bloquear os sítios ativos, mas ao mesmo tempo pode levar à aglomeração das nanopartículas.

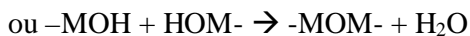
2.7. O método sol-gel e a utilização do Al_2O_3 como suporte

Uma vez que quando sintetizadas as nanopartículas se encontram em suspensões coloidais, para tornar possível o uso dessas nanopartículas em catálise heterogênea (gás-sólido) é necessário que sejam imobilizadas em suportes.

Um método que se tem mostrado conveniente na preparação de suportes de catalisadores, por ser possível controlar tamanho de poros e área superficial, é o método sol-gel. Além disso, o método sol-gel permite a mistura de diversos componentes em uma única etapa, assim como a mistura homogênea de óxidos binários permitindo assim, o controle estrutural e composicional da mistura sólida final [37, 38].

Esse método envolve a formação de um sol que é constituído de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido seguida pela formação de um gel, o qual é uma matriz sólida encapsulando um solvente. Tipicamente utiliza dispersões coloidais ou precursores inorgânicos como materiais de partida. É importante notar que a preparação sol-gel pode ser realizada com uma grande variedade de precursores.

Com um alcóxido como precursor ($M(OR)_n$) sendo M o metal e R a cadeia carbônica que constituem o alcóxido, o método sol-gel pode ser descrito em termos de duas classes de reações:



Apesar de sua simplicidade, essa descrição do método sol-gel identifica duas idéias principais. Primeira, a formação do gel devido à condensação de espécies parcialmente hidrolisadas em uma rede polimérica tridimensional. Segunda, alguns fatores afetam a reação de hidrólise e / ou a reação de condensação e o controle desses diversos fatores é geralmente referido como os parâmetros sol-gel. Uma lista representativa, mas não completa desses parâmetros inclui o tipo de precursor, o tipo de solvente, quantidade de água, quantidade de ácido ou base, concentração do precursor e temperatura. Esses parâmetros afetam a estrutura inicial do gel e, conseqüentemente, as propriedades do material em todas as etapas subseqüentes do processo.

O gel necessita ser secado para remover o solvente. O tempo entre a formação do gel e sua secagem, conhecido como envelhecimento, é também um parâmetro importante. Como Scherer [37] destacou, o gel não é estático durante o envelhecimento, mas pode continuar sofrendo hidrólise e condensação. Além disso, ainda pode ocorrer a expulsão do

solvente por causa do encolhimento do gel que se dá devido à dissolução e re-precipitação das partículas, o que pode originar um gel mais espesso. Esse fenômeno pode afetar as propriedades químicas e estruturais do gel após o início de sua formação.

Outro parâmetro que afeta o produto sol-gel é a condição de secagem. Convencionalmente, a secagem por evaporação natural como pelo aquecimento do gel em um forno, induz à pressão capilar associada com a interface líquido-vapor dentro do poro. Em uma amostra com distribuição de tamanho de poros, a pressão diferencial resultante da capilaridade pode colapsar as redes porosas durante a secagem. A amostra seca, conhecida como xerogel, possui área superficial e volume de poros muito baixos para serem utilizados com interesse catalítico. Existem inúmeras maneiras de minimizar os efeitos deletérios da secagem convencional, e xerogéis com alta área superficial e volumes de poros podem ser preparados.

Na preparação de materiais uni - componente, o método sol-gel permite obter um material altamente puro segundo a qualidade dos precursores disponíveis. Além disso, as propriedades texturais do produto, mais notavelmente a área superficial e a distribuição do tamanho de poros, podem ser obtidos com valores especificados. Entretanto, acredita-se que a área na qual o método sol-gel ocasionará o maior impacto se trata de sistemas multicomponentes. Existem as seguintes vantagens: (i) a possibilidade de controle estrutural e composição em nível molecular, (ii) a possibilidade de introduzir diversos componentes em uma única etapa, (iii) a possibilidade de impor força cinética (uma vez que a temperatura é um parâmetro da síntese) sobre o sistema e assim estabilizar fases metaestáveis, e (iv) a possibilidade do ajuste fino no comportamento ativo da amostra e assim traçar um mapa das espécies ativas. Finalmente, em sistemas uni ou múltiplo componente, o método sol-gel permite a obtenção de diferentes produtos [39].

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 [40]. As aluminas, além do seu largo emprego em diversos setores da indústria [41], nas últimas décadas assumiram uma importância muito grande em vista de sua utilização em catálise, tanto como suporte como próprio catalisador [42].

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. As vantagens de sua utilização como suporte reside na

alta área superficial e porosidade desse material, o que confere maior dispersão aos catalisadores [43].

O termo alumina gel abrange uma larga variedade de sistemas bifásicos nos quais hidróxido de alumínio coloidal ou hidróxido óxido é a fase sólida predominante. A segunda fase pode ser água, uma mistura de água e solventes orgânicos, ou ar (aero-gel). Dependendo do método de preparação, o sólido pode se apresentar como partículas variando de tamanho de alguns nanômetros a micrômetros, ou pode formar redes poliméricas tridimensionais. O arranjo estrutural varia de amorfo a cristalino. A composição (isto é, a razão óxido/água e a quantidade de impurezas) varia com as condições de preparação e assim a área superficial específica. Inúmeras outras variáveis, como temperatura e razão molar da água, determinam as propriedades do gel preparado a partir do alcóxido. A composição do alcóxido, o tipo de solvente e sua miscibilidade com a água, a presença de eletrólitos e o pH da solução são fatores que influenciam o produto final.

A boehmita pouco cristalina (pseudoboehmita) se forma depois de algumas horas de agitação do precipitado. A boehmita ou “pseudoboehmita” é a única fase formada se a temperatura se mantiver acima de 77 °C durante a reação de hidrólise ou durante o envelhecimento inicial do precipitado amorfo.

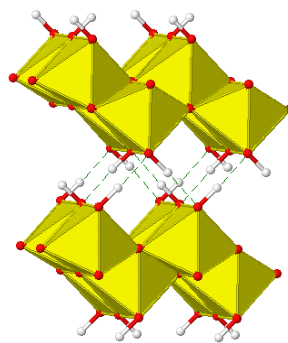


Figura 5. Estrutura cristalina da boehmita. Onde: ● Al, ● O, — H, ▲ tetraedros constituintes da estrutura cristalográfica da boehmita [44].

A estrutura da boehmita (Figura 5) consiste em uma dupla camada na qual os íons oxigênio estão organizados em um empacotamento cúbico. Estas camadas são compostas de cadeias formadas por moléculas duplas de AlOOH . As duplas camadas são ligadas por ligações entre os hidrogênios dos grupos hidróxidos em planos vizinhos [44].

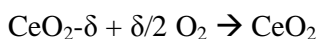
O óxido de alumínio apresenta mais de quinze estruturas cristalinas distintas, e pode ser formado com o tratamento térmico da boehmita. As transformações entre as fases da alumina dependem dos seus precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização,

podendo passar por uma variedade de transições até atingir a fase mais estável em temperaturas acima de 1473K [45]. O processo mais usado para a obtenção da boehmita consiste na hidrólise do tri-(iso-propóxido) de alumínio ou tri-(sec-butóxido) em excesso de água e presença de ácido [46], o qual é posteriormente tratado termicamente para que haja a formação da fase γ -alumina mais estável, e portanto adequada para a utilização como suporte de catalisadores.

2.8. A adição de promotores

A adição de lantanídeos 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 para o aumento de seletividade, atividade e estabilidade térmica de catalisadores heterogêneos.

O dióxido de cério é um óxido redutível que possui estrutura fluorita. Durante a reação de reforma a vapor do metano os oxigênios presentes na estrutura do dióxido de cério são suficientemente lábeis para serem extraídos pelo CO para se transformar em CO₂ e a vacância criada no óxido pode ser reocupada pelo oxigênio proveniente dos gases presentes no meio reacional [47, 48]:



Quanto menor o tamanho dos cristalitos de CeO₂, maior a extensão de δ (oxigênio) que pode ser utilizado para oxidação do CO. A estrutura fluorita do CeO₂ pode ser reestabelecida sob esta condição redox. A extensão da reversibilidade na troca de oxigênio é chamada de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), uma propriedade importante para catalisadores automotivos [48]. Quanto maior a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio, maior eficiência na conversão e resistência térmica desses catalisadores [49].

O aumento da OSC, δ (do CeO₂), pode ser obtida pela substituição do Ce por Zr [50-52]. As razões do aumento da OSC para Ce_{1-x}Zr_xO₂ e o aumento na labilidade do oxigênio são atribuídos à distorção nas subcamadas de oxigênio na estrutura cúbica da Ce₁₋

$x\text{Zr}_x\text{O}_2$. Sendo o Zr^{4+} um íon menor, sua coordenação tem sido encontrada como sendo 4+4 ao invés da coordenação ideal 8. O comprimento da ligação Ce-O é 2,36 Å no CeO_2 e com a substituição do Zr, 4 ligações longas Zr-O (Ce-O) e 4 ligações curtas Zr-O (Ce-O) são formadas se comparadas à distância ideal Ce-O. O oxigênio associado com as ligações longas Ce-O (Zr-O) é mais lábil, suscetível à extração pelo CO, assim gerando mais OSC [53, 54]. Portanto, espera-se uma maior atividade na reação de reforma a vapor do metano para os catalisadores constituídos por esses componentes, uma vez que esses metais auxiliaram na limpeza da superfície durante a reação.

2.9. Motivação para combinar síntese, caracterização e estudos da reação de nanocatalisadores metálicos suportados.

Nesse trabalho foi enfatizado a utilização de suspensões coloidais para a síntese de catalisadores heterogêneos com nanopartículas de Pt monodispersas, não para realizar o desenvolvimento de um método de síntese de um novo catalisador com aplicações práticas, mas com o propósito de sintetizar um material que permitisse o entendimento do fenômeno catalítico na reação de reforma a vapor do metano. Assim, o objetivo desse trabalho é de sintetizar um catalisador modelo, que segundo a definição de Boudart é “um catalisador preparado com o objetivo de investigar um fenômeno complexo que não pode ser quantificado ou explicado trabalhando-se com sistemas catalíticos complexos” [55]. Ou seja, com os métodos convencionais de síntese dos catalisadores, devido à diversidade dos tamanhos de partículas metálicas presentes, não é possível avaliar a influência de outros parâmetros como, por exemplo, o efeito do suporte na atividade catalítica, uma vez que não é possível determinar se um efeito que está sendo observado se deve aos diversos tamanhos de partícula ou à modificações no suporte. Assim, as nanopartículas surgem como alternativa, possibilitando a obtenção de catalisadores com partículas metálicas monodispersas e possibilitam o entendimento do papel do suporte na reação de reforma a vapor do metano.

Para que o comportamento do catalisador pudesse ser observado durante a reação de reforma a vapor do metano, medidas de XAFS *in situ* foram realizadas. Para que estas medidas pudessem ser realizadas optamos por catalisadores de Pt, uma vez que é um metal bastante estudado nessa reação, e é possível medi-lo no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron devido à sua energia (maiores detalhes adiante). Além disso, a composição de 2% em peso foi escolhida com o objetivo de melhorar a razão sinal/ruído. Os óxidos de cério e zircônio foram escolhidos como promotores como mencionados anteriormente devido à sua

capacidade de estocagem de oxigênio e assim poderia ser observada a influência desses promotores na reação.

Logo, a combinação de um método de síntese do catalisador adequado juntamente com a utilização de técnicas de caracterização *in situ* têm como objetivo auxiliar a compreensão do comportamento catalítico para este sistema.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a preparação de nanocatalisadores de Pt suportados sobre óxidos mistos para que o estudo da influência do suporte e a investigação das propriedades do catalisador durante a reação de reforma vapor do metano, através de técnicas de caracterização *in situ*, pudesse ser realizada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes utilizados

Os seguintes reagentes foram utilizados:

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
Nitrato de cério (III) hexaidratado: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%)	Aldrich
Nitrato de zircônio (II): $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ (99%)	Aldrich
Ácido Nítrico: HNO_3 (67%)	Merck
Poli vinil pirrolidona (PVP) MW 40000	Aldrich
Ácido Hexacloroplatínico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	UMICORE
Hidróxido de Sódio: NaOH	Aldrich
Etilenoglicol	Synth
Ácido Clorídrico: HCl	J. T. Baker
Ar sintético super seco	AGA
Metano (99,999%)	AGA
Hélio (99,997%)	AGA
Hidrogênio (99,997%)	AGA
Ciclohexano	Merck

4.2. Preparação das amostras

4.2.1. Preparação das nanopartículas de Pt

Dois métodos foram utilizados para a síntese das nanopartículas, diferenciando-se apenas pela variação da quantidade de agente protetor utilizado. O Método I corresponde à reprodução de um método descrito na literatura [56] o qual faz uso de um álcool como agente redutor (etilenoglicol) e do polímero polivinilpirrolidona (PVP) como agente protetor, com a razão PVP/Pt = 0,23. O Método II compreende o mesmo método de síntese, porém com uma razão PVP/Pt maior que o primeiro (igual a 10). Ambos os métodos serão descritos a seguir. As sínteses das nanopartículas de Pt foram realizadas no Laboratório de Síntese Química no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas – SP.

4.2.1.1. Método I [56]:

O Método I baseia-se na redução química do precursor metálico ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) por um álcool (etilenoglicol).

Foram preparados 100 mL de uma solução 0,5 mol L^{-1} de NaOH em etilenoglicol. Pesou-se 0,250 g de ácido hexacloroplatínico o qual foi dissolvido com 12,5 mL da solução de etilenoglicol com NaOH primeiramente preparada. Pesou-se 12,2 mg de PVP o qual foi dissolvido em 12 mL de etanol.

Então, a solução contendo ácido hexacloroplatínico foi transferida para um sistema de refluxo como ilustrado na Figura 6, o qual estava acoplado a um controlador de temperatura. Neste sistema, o balão tinha capacidade de 50 mL e no interior deste, foi colocada uma barra magnética. A agitação foi máxima e a temperatura no controlador foi programada para 160 °C. Aguardou-se até o início do refluxo. Assim que começou a refluxar a reação foi acompanhada com medidas de UV para identificar quando toda a amostra foi reduzida. Passado esse tempo, resfriou-se rapidamente o balão mergulhando-o em um banho de gelo.

Em seguida, foi adicionado HCl 2M numa razão 0,4 mL do ácido para cada 1 mL de solução. A solução foi dividida em frações e centrifugada a 14000 rpm por 10 min.

Ao final, o sobrenadante foi descartado e redisperso o precipitado em etanol com PVP sendo a razão PVP/Pt = 0,23. Todas as frações foram misturadas em um mesmo frasco e a solução final foi avolumada para 150 mL com etanol.

A suspensão coloidal preparada pelo Método I foi designada por NP_S.

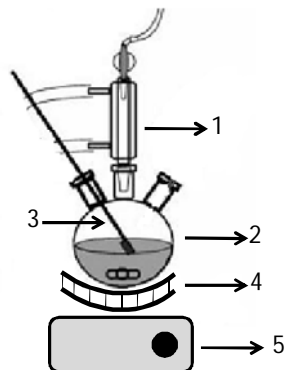


Figura 6. Sistema de refluxo, onde: 1 – condensador; 2- balão de 3 vias; 3 – termopar; 4 – manta para aquecimento; 5 – agitador.

4.2.1.2. Método II:

O Método II de síntese das nanopartículas de Pt é idêntico ao Método I porém com a razão PVP/Pt tendo sido aumentada para 10 na etapa de redispersão. A suspensão coloidal obtida foi designada como NP_S10.

4.2.2. Preparação do gel Al_2O_3 , $CeO_2-Al_2O_3$ e $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$

Os óxidos foram sintetizados pelo método sol-gel [57]. Segue abaixo a descrição dos procedimentos e ao final a quantidade de reagentes (Tabela 1) utilizada para obtenção de cada uma das amostras. O teor de Pt empregado foi de 2% e de Ce e Zr 12% em relação à alumina.

4.2.2.1. Al_2O_3

O Al_2O_3 foi obtido, misturando-se tri-sec-butóxido de alumínio, em etanol absoluto, sob forte agitação e refluxo com a temperatura mantida entre 70-100 °C. Em seguida, a água foi adicionada. O gel formado foi mantido por 1 hora sob refluxo e agitação constante. Em seguida, foi adicionada solução 0,109 mol.L⁻¹ de ácido nítrico e o sistema foi mantido sob agitação constante e refluxo por 14 horas.

4.2.2.2. $CeO_2- Al_2O_3$

O óxido misto $CeO_2- Al_2O_3$ foi obtido da mesma maneira que o gel de Al porém à água da síntese adicionou-se nitrato de cério (III).

4.2.2.3. $CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3$

Assim como o gel contendo somente Ce o suporte de Ce-Zr foi preparado da mesma maneira que o gel de Al porém agora dissolvendo-se à água da síntese tanto o sal de Ce como nitrato de zircônio (II).

Tabela 1: Quantidades de reagentes utilizadas para a preparação dos catalisadores.

Amostras	Reagentes Utilizados						
	Al(OC ₄ H ₉ sec) ₃ (g)	Ce(NO ₃) ₃ (g)	Zr(NO ₃) ₃ (g)	C ₂ H ₅ OH (mL)	H ₂ O (mL)	HNO ₃ (mL)	Pt (mL)
2,0% Pt / Al ₂ O ₃	9,6	--	--	56,6	10,0	9,4	80,0
2,0% Pt / CeO ₂ - Al ₂ O ₃	8,45	0,61	--	49,7	8,8	8,3	80,0
2,0% Pt / CeO ₂ - ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	8,45	0,35	0,19	49,7	8,8	8,3	80,0

4.2.3. Preparação dos catalisadores

Após as 14h de refluxo da solução do suporte o conteúdo do balão foi vertido em um bquer e o excesso de solvente foi evaporado até que restasse apenas 20% do volume da solução inicial. Em seguida, a solução coloidal das nanopartículas foi adicionada ao gel em quantidade suficiente para a obtenção de um catalisador com teor de 2% de Pt. Novamente aguardou-se a evaporação do excesso de solvente até que se formasse um gel espesso (20% do volume da solução inicial) o qual foi transferido para uma forma de vidro e seco por 48h a temperatura ambiente.

O xerogel obtido foi então triturado utilizando-se para isso um almofariz e um pistilo e peneirado em peneira de 100 mesh.

Na Tabela 2, encontram-se as designações dos precursores segundo sua composição e método utilizado para a síntese das nanopartículas que foram incorporadas.

Tabela 2: designação dos precursores sintetizados

Suspensão Coloidal	Composição do suporte		
	Al ₂ O ₃	CeO ₂ -Al ₂ O ₃	CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃
Método I	2NPA_S	2NPCA_S	nd**
Método II	2NPA_S10	2NPCA_S10	2NPCZA_S10

* O número 2 no início das siglas indica o teor de 2% de Pt; S = Método I; S10 = Método II; C = cério; Z = zircônio; A = alumina. ** não foi sintetizado.

4.2.3.1. Ensaios de calcinação realizados

Um ensaio em ar com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 400 °C permanecendo nessa temperatura por 4h foi realizado com as amostras cujas dispersões coloidais foram sintetizadas pelo Método I e outro variando-se apenas a rampa de aquecimento para 2 °C/min foi realizado à amostra 2NPA_S.

Essas amostras também foram submetidas a tratamento em He seguido de tratamento em ar tendo sido ambos os tratamentos com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 400 °C permanecendo nessa temperatura por 4h.

As amostras cujas suspensões coloidais foram sintetizadas pelo Método II foram submetidas à calcinação em ar (100 mL/min) com rampa de 4 °C/min até temperatura de 500 °C, tendo sido mantidas nessa temperatura por 4h.

4.3. Técnicas de caracterização empregadas

4.3.1. Espectroscopia na região do UV-Vis.

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

Foram analisadas amostras em diversos tempos de reação e com isso acompanhou-se a formação das partículas de Pt.

4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (HRTEM).

A microscopia eletrônica é uma técnica poderosa para a determinação do tamanho de nanopartículas. As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEM 3010, operado em 300kV, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP.

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

Alguns cálculos foram realizados a partir do diâmetro médio das nanopartículas na suspensão coloidal obtidos pelas imagens de TEM. Para uma nanopartícula (considerando-a uma esfera perfeita), o volume é $(1/6) \pi D^3$ (D é o diâmetro da nanopartícula). Se um átomo for considerado como uma esfera ideal, seu volume será $(1/6) \pi d^3$ (d é o diâmetro do átomo). O número total de átomos da nanopartícula (n) será igual à razão do volume da nanopartícula pelo volume do átomo:

$$n = \frac{D^3}{d^3}$$

A área superficial de uma nanopartícula esférica é πD^2 . Um átomo na superfície contribui com $\frac{1}{4} \pi d^2$ da área superficial da nanopartícula que corresponde à sua área projetada na superfície, assim o número de átomos na superfície (N) é igual à razão:

$$N = \frac{4D^2}{d^2}$$

A dispersão (Di), ou seja, a razão de átomos presentes na superfície em relação ao número de átomos totais será portanto:

$$Di = \frac{N}{n} * 100$$

Sabendo que o raio do átomo de Pt é 1,38 Å esses cálculos foram realizados e os resultados serão apresentados adiante.

Também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão das amostras 2NPA_S e 2NPA_S10. Para isso, as amostras foram desaglomeradas e então esse material foi suspenso no solvente mais adequado para que então fosse depositado sobre a grade de cobre recoberta com filme de carbono, seguido da secagem do solvente na temperatura ambiente.

4.3.3. Difração de raios X

A análise de difração de raios X, pelo método do pó, desempenha um papel importante na caracterização dos catalisadores, especialmente na identificação de estruturas e fases cristalinas presentes.

Portanto, para verificar a cristalinidade das amostras, estas foram submetidas à análise de difração de raios X (DRX). As análises foram realizadas, utilizando-se o método do pó, em um difratômetro Rigaku Miniflex DMAX 2500 PC (30kV-10mA), com radiação CuK α na faixa de 2 θ de 5 a 90°, com velocidade de varredura de 0,02°/min.

4.3.4. Área superficial específica (SBET)

A textura do catalisador é extremamente importante para a atividade e seletividade nas reações catalíticas. A área superficial influencia a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua

dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica [53].

A adsorção gasosa de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ é rotineiramente usada na catálise heterogênea para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporos [54].

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros [58].

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa.

As medidas de área superficial específica (SBET) dos catalisadores foram realizadas por meio da adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se um equipamento Quanta Chrome Nova 1200.

4.3.5. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi empregada para auxiliar na escolha das condições adequadas para a calcinação dos precursores, tanto no que diz respeito às transformações químicas dos precursores dos catalisadores além de investigar a temperatura de remoção do polímero protetor das partículas. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA modelo 2050. As amostras foram aquecidas em atmosfera oxidante (ar sintético) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.6. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Tendo sido esta a principal técnica utilizada neste trabalho, para obter informações das propriedades eletrônicas e estruturais dos catalisadores, segue abaixo uma breve descrição dos fundamentos teóricos, as condições experimentais usadas e os modelos empregados na análise dos dados de EXAFS.

4.3.6.1. Fundamentos teóricos.

A espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (XAFS) como podemos observar pelo próprio nome, se deve à absorção de raios X pela matéria. O método utilizado para a medida dos espectros nesse trabalho foi o modo de transmissão. Nesse método, quando um feixe de raios X é incidido sobre a matéria este perde intensidade devido

à interação com o material. A perda de intensidade I é proporcional à intensidade do feixe incidente, I_0 , e à espessura da amostra, x . A constante de proporcionalidade é dada pelo coeficiente de absorção linear, μ . Portanto temos que:

$$\mu = \ln(I_0/I)/x$$

Se irradiarmos com raios X de energia $h\nu$ (h = constante de Plank e ν = frequência) um átomo isolado (ex. fase gasosa) com elétrons com energia de ligação E_b ocorrerá absorção se $h\nu \geq E_b$ e os elétrons deixam o átomo com energia cinética $E_k = h\nu - E_b$. O principal fenômeno a ser observado será uma descontinuidade ou salto na borda de absorção uma vez que o átomo está isolado.

Já para átomos presentes na fase condensada (ex. moléculas e sólidos) a variação do coeficiente de absorção em energias acima da borda de absorção exibe uma estrutura fina devido ao átomo absorvedor estar cercado por vizinhos. Nesse caso, o fotoelétron, o qual tem caráter onda / partícula, ao ser ejetado devido à absorção do fóton de raios X pode ser retro-espalhado pelos átomos vizinhos. Devido ao seu caráter ondulatório os fotoelétrons ejetados e retro-espalhados sofrem interferência. Dependendo do comprimento de onda, da distância entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador entre outros fatores, a interferência pode ser construtiva ou destrutiva originando as oscilações, ou estrutura fina, acima da borda de absorção.

O espectro de absorção de raios X pode ser dividido em duas regiões: XANES (do inglês X-ray absorption near-edge structure) e EXAFS (do inglês extended X-ray absorption fine structure) que diferem pela energia cinética do fotoelétron ejetado. O início da região de EXAFS é considerado aproximadamente acima de 50 eV (até ~ 1000 eV) da borda de absorção e é dominada por espalhamentos simples. Dessa região do espectro é possível obter informações estruturais da amostra como número e tipo de vizinhos, distância interatômica e desordem do sistema. Porém para isso, é necessário o uso de equações matemáticas que descrevam essas oscilações e o ajuste dos espectros através da comparação com padrões.

A estrutura fina associada a uma borda de absorção é dada por:

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

Onde

μ é o coeficiente de absorção medido;
 μ_0 é o sinal representando a absorção do átomo isolado;
 $\Delta\mu_0$ é o salto ou descontinuidade do coeficiente de absorção na energia de ligação, E_b .

Para obter a função de EXAFS, $\chi(k)$, é necessário relacionar a energia cinética e o módulo do vetor de onda do fotoelétron, k , que é dado por:

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e E_k} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e (h\nu - E_b)}$$

Onde

k é o módulo do vetor de onda do fotoelétron

h é a constante de Plank

m_e é a massa do elétron

E_k é a energia cinética do fotoelétron

ν é a frequência do raio X

E_b é a energia de ligação do elétron fotoemitido

Logo, a função de EXAFS relaciona a contribuição do espalhamento de todos os átomos ao redor do átomo absorvedor e é dada por:

$$\chi(k) = \sum_j N_j \frac{e^{-2r_j/\lambda(k)}}{kr_j^2} S_0^2(k) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

Na qual:

$\chi(k)$ é a equação de EXAFS;

j é o índice da esfera de coordenação que engloba átomos vizinhos similares;

r_j é a distância entre o átomo central e os átomos vizinhos;

ϕ é a mudança de fase total do fotoelétron no processo de retroespalhamento;

N_j é o número de coordenação

S_0 é uma correção para efeitos de relaxamento no átomo emissor

F_j é a amplitude de retroespalhamento dos átomos

λ é o livre caminho médio inelástico do elétron

σ^2 é a média quadrática da distribuição dos átomos em uma amostra

O número de coordenação, N_j , é igual ao número de vizinhos similares ao átomo absorvedor. Devido ao menor tamanho da nanopartícula em relação ao *bulk* esta apresentará um menor número de coordenação médio, ou seja, um menor número de vizinhos.

O segundo termo da expressão, por ser função da distância interatômica, mostra que os vizinhos mais próximos dominam as contribuições de espalhamento para o sinal de EXAFS portanto, quanto mais distante do átomo absorvedor estiver determinado vizinho menor será sua contribuição. A dependência da amplitude em relação a $1/r^2$ mostra que o elétron ejetado se comporta como uma onda esférica, sendo que sua intensidade decresce com a distância ao quadrado. O termo $\exp(-2r/\lambda)$ representa a atenuação exponencial do elétron quando este viaja através do sólido. O fator 2 se deve ao elétron ter que fazer uma viagem de ida e volta entre o átomo emissor e o espalhador no processo de interferência.

O termo $S_0^2(k)$ é um termo de redução da amplitude devido a efeitos de multi-corpos no processo de absorção.

O fator $F_j(k)$ é a amplitude de retroespalhamento e é um parâmetro atômico.

O termo $\exp(-2k^2\sigma^2)$ considera a desordem do sólido. O termo σ^2 é conhecido como o fator Debye Waller, que pode ser dividido em duas contribuições:

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{estrutural}}^2 + \sigma_{\text{vibracional}}^2$$

A componente vibracional está relacionada à vibração dos átomos na rede e depende da temperatura sendo dada por:

$$\sigma_{\text{vibracional}}^2 = \frac{h}{2w\mu} \frac{1 + \exp\left(-\frac{\theta_e}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_e}{T}\right)}$$

Onde:

h = constante de Plank dividida por 2π ($1,05459 \cdot 10^{-34}$ J.s)

μ = massa reduzida (para a Pt $1,62 \cdot 10^{-25}$ Kg)

$w = \frac{\theta_e k_b}{h}$ sendo

θ_e = temperatura de Einstein (190 K)

k_b = constante de Boltzman ($1,38062 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹)

T = temperatura

Dessa maneira, através da análise de EXAFS podemos determinar os seguintes parâmetros: número de coordenação, distância de ligação e desordem do sistema. Esses parâmetros são obtidos através do ajuste dos dados experimentais das amostras e padrões.

Já a região de XANES compreende a região até 50 eV acima da borda de absorção tendo o fotoelétron nessa região uma menor energia e maior probabilidade de espalhamento múltiplo. Os dados de XANES podem ser interpretados de maneira qualitativa, comparando com padrões e podem revelar informações sobre características eletrônicas do material, por exemplo, como o estado de oxidação.

Para os átomos de Pt o estudo das bordas L_2 e L_3 dá informações quantitativas sobre a densidade dos estados 5d não ocupados através da medida da transição eletrônica nessas bordas.

Lytle e colaboradores [59] mostraram que a intensidade do pico na borda de absorção L_3 é proporcional às vacâncias no orbital d. Nos seus estudos, eles utilizaram os espectros de absorção na borda L_3 dos elementos platina, irídio e ouro na forma metálica pura e variações desses compostos. Eles constataram que quando o espectro da borda L_3 normalizado do metal era subtraído da do composto metálico o espectro resultante dessa diferença estava relacionado a diferenças na estrutura eletrônica do átomo absorvedor. Gallezot e colaboradores [60] estudaram o espectro da borda de absorção L_3 da Pt em várias amostras de catalisadores como função de sua cristalinidade e efeito do suporte. Através da avaliação da área abaixo do espectro de absorção da borda L_3 normalizado eles concluíram que as propriedades eletrônicas das pequenas partículas mudavam com o tamanho e a vizinhança.

Os estudos mencionados anteriormente consideraram apenas o espectro de absorção da borda L_3 . Além disso, não realizaram nenhuma determinação quantitativa nas vacâncias nos orbitais d. O trabalho de Mansour e colaboradores [61] estendeu essas idéias e incluiu as bordas de absorção L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$) e L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}, 5d_{5/2}$) e o efeito de acoplamento spin órbita dos estados finais d para desenvolver uma técnica que quantificasse o número de vacâncias nos orbitais d. Para quantificar a diferença na intensidade da linha branca entre o catalisador e a folha de Pt foi utilizado uma variação do método descrito por Mansour e colaboradores [61]. Após subtrair os espectros correspondentes da folha de Pt dos dados dos catalisadores a curva resultante foi numericamente integrada entre -10 e 14 eV

tanto para L_2 (ΔA_2) como L_3 (ΔA_3). A mudança no número total de estados desocupados na banda d da amostra comparada à folha de Pt (f_d) é calculada por:

$$f_d = \frac{\Delta A_3 \sigma_3 + 1.11 \Delta A_2 \sigma_2}{A_{3r} \sigma_3 + 1.11 A_{2r} \sigma_2}$$

onde o sub-índice r refere-se ao padrão.

As áreas foram normalizadas através da multiplicação da sessão de choque de absorção de raios X correspondente (σ). Valores de 117,1 e 54,2 g^{-1} foram utilizados para as sessões de choque nas bordas L_3 e L_2 da Pt, respectivamente [62]. Quando o número total de estados desocupados de carácter d do material de referência (h_{Tr}) é conhecido, o número de estados desocupados na amostra pode ser calculado por:

$$h_{Ts} = (1 + f_d) h_{Tr}$$

4.3.6.2. Condições experimentais

Medidas dos espectros XANES e EXAFS nas bordas L_2 e L_3 da Pt (13273 eV e 11564 eV, respectivamente) foram realizadas, no modo transmissão na linha D08B-XAFS2 no LNLS. As amostras foram conformadas como pastilhas e colocadas em um forno tubular de quartzo (diâmetro de 20 mm e comprimento de caminho de raios X de 440 mm) com janelas refrigeradas de kapton.

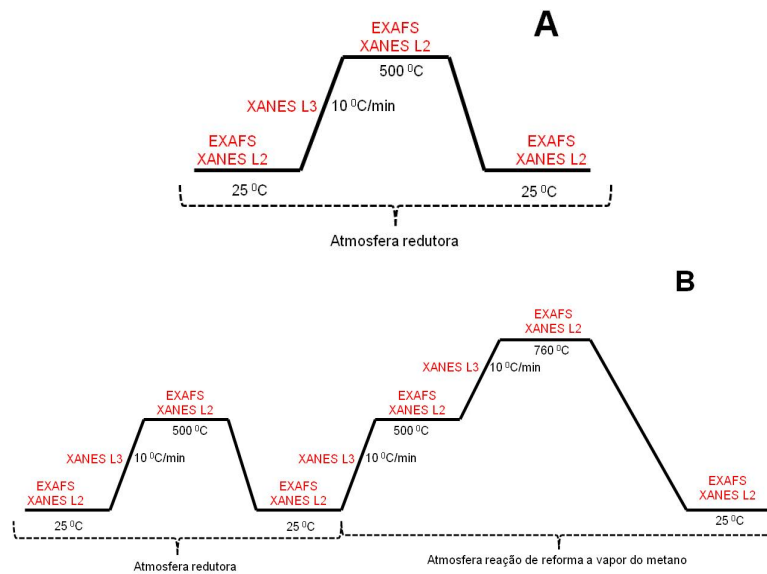


Figura 7. Esquema dos experimentos de XAFS *in situ* onde: (A) tratamentos realizados com as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S e (B) tratamentos realizados com as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10.

Primeiramente foram medidos espectros de EXAFS das amostras dos catalisadores de alumina e cério-alumina com as partículas sintetizadas pelos Métodos I e II. Em seguida, foram aquecidas da temperatura ambiente até 500 °C a 10 °C/min sob fluxo de 200 mL/min de H₂:N₂ (5:95), as quais foram mantidas a essa temperatura por 1h, tempo necessário para a coleta dos espectros de EXAFS e depois resfriadas à temperatura ambiente, sempre mantendo-se a atmosfera redutora. Após esse tratamento térmico os espectros de EXAFS foram coletados. Em seguida as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 foram submetidas à reação de reforma a vapor do metano (RVM). As condições de reação foram: CH₄:3H₂O (sendo 20%CH₄/He) com fluxo de 5,7 mL/min e fluxo de He (para arraste da água) de 100 mL/min. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min primeiramente até a temperatura de 500 °C onde foram mantidas nesse patamar para que espectros de EXAFS fossem coletados e em seguida foram novamente aquecidas, ainda sob atmosfera de reação, a 10 °C/min até 760 °C onde novamente nesse patamar espectros de EXAFS foram coletados. Os espectros de EXAFS após a redução foram coletados até 13100 eV e os espectros em alta temperatura e após reação foram coletados até 12400 eV. Durante as rampas de aquecimento, tanto sob atmosfera redutora como sob reação, foram coletados espectros de XANES. Os espectros de XANES na borda L₂ da Pt foram coletados a baixa temperatura e nos patamares em alta temperatura. Um esquema dos experimentos se encontra na Figura 7. Também foram realizadas medidas dos padrões Pt e PtO₂ a temperatura e atmosfera ambiente. A análise foi realizada utilizando-se o software IFEFFIT [63].

4.3.6.3. Modelos para nanopartículas

A análise dos dados de EXAFS envolve primeiramente a análise de padrões os quais servirão posteriormente como “pontos de partida” para o ajuste das amostras. Neste trabalho foram utilizados como padrões a Pt⁰ e o PtO₂.

Os seguintes caminhos do fotoelétron para os espalhamentos da Pt⁰ foram considerados os mais importantes e adequados para a descrição dos dados de EXAFS até 5,5 Å correspondente à distância da quarta esfera de coordenação dos vizinhos mais próximos na estrutura fcc com parâmetro de rede $a = 3,92 \text{ \AA}$. Foram considerados quatro espalhamentos simples (SS1-SS4) em relação ao átomo absorvedor Pt⁰, até seus vizinhos mais próximos Pt_i (i = 1,4); 3 caminhos de espalhamento não colineares; um duplo espalhamento colinear e um espalhamento triplo. Na Figura 8 são mostrados os esquemas dos espalhamentos onde Reff

corresponde à medida da distância total percorrida pelo fotoelétron desde quando é ejetado até retornar ao átomo absorvedor.

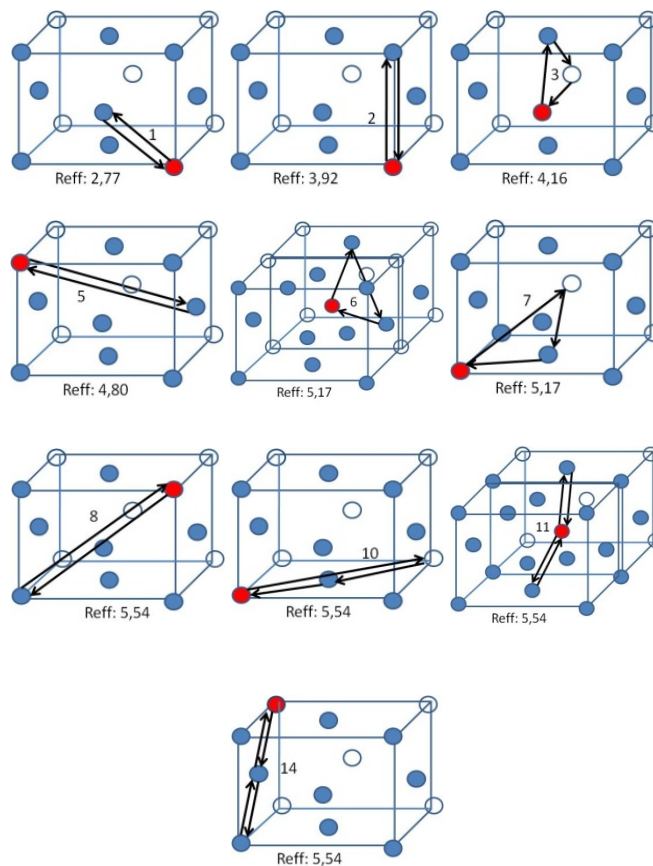


Figura 8. Esquema dos espalhamentos considerados para a Pt^0 . ● átomo absorvedor; ● átomo retroespalhador; \rightleftharpoons caminho percorrido pelo fotoelétron; Reff corresponde à metade da distância percorrida pelo fotoelétron.

Um total de 11 parâmetros de ajuste foram usados (sendo 16 pontos independentes). Para o PtO_2 as mesmas considerações foram feitas do que para o Pt^0 porém na região compreendida em um caminho até 4,15 Å. A Tabela 3 lista todos os parâmetros considerados os vínculos entre eles. Os caminhos cujas amplitudes contribuíam com menos de 10% foram desprezados.

Tabela 3: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para os padrões de Pt⁰ e PtO₂.

Padrão de Pt						
Parâmetros (cte)			Variáveis e vínculos			
Caminhos	N	Reff	Amp	ΔR	σ^2	E ₀
1	12	2.7719	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_1	E ₀
2	6	3.9200	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_2	E ₀
5	24	4.8010	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_3	E ₀
7	96	5.1724	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_3	E ₀
8	12	5.5437	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_3	E ₀
10	24	5.5437	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_3	E ₀
11	12	5.5437	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_3	E ₀
14	12	5.5437	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_3	E ₀
Padrão de PtO ₂						
Parâmetros (cte)			Variáveis e vínculos			
Caminhos	N	Reff	Amp	ΔR	σ^2	E ₀₂
1	6	2.07	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_1	E ₀₂
2	6	3.10	Amp	Alfa ₂ *Reff	σ^2_2	E ₀₂
3	1	3.12	Amp	Alfa ₁ *Reff	σ^2_1	E ₀₂
4	12	3.44	Amp	Alfa ₃ *Reff	σ^2_2	E ₀₂
5	3	3.60	Amp	Alfa ₃ *Reff	σ^2_3	E ₀₂
6	12	3.62	Amp	Alfa ₃ *Reff	σ^2_3	E ₀₂
8	6	3.73	Amp	Alfa ₃ *Reff	σ^2_3	E ₀₂

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S_0^2 ; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, Alfa = fator de contração da distância de ligação; σ^2 = fator Debye Waller, E₀, E₀₂ = deslocamento na energia da borda de absorção. Para o PtO₂ o espectro foi primeiramente deslocado do valor de E₀ e em seguida E₀₂ foi ajustado; os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 3 foi considerado o mesmo que para o caminho 1.

Para as amostras os parâmetros e vínculos empregados se encontram na Tabela 4. Para o ajuste das amostras essas foram primeiramente deslocadas segundo o valor de E₀ encontrado para o padrão Pt⁰ de tal maneira que E₀ das amostras fosse zero segundo um modelo proposto por Shelly Kelly [64].

Como o número médio de coordenação em nanopartículas é uma variável que depende do tamanho, foi fixado o valor de S_0^2 encontrado para a Pt padrão e determinado N através do ajuste dos dados. Os cumulantes cc₃ e cc₄, que representam correções a aproximação de potencial atômico harmônico foram incluídos seguindo o trabalho de Frenkel e colaboradores [65].

Tabela 4: Parâmetros e vínculos utilizados para realizar o ajuste das amostras contendo nanopartículas.

Pt-Pt								
Parâmetros (cte)			Variáveis e vínculos					
Caminhos	S_0^2	Reff	NP	ΔR	σ^2	E_0	cc ₃	cc ₄
1	Amp	2.7719	NP ₁	Alfa ₁ *Reff	σ_{1}^2	E_0	cc _{3_1}	cc _{4_1}
2	Amp	3.9200	NP ₂	Alfa ₂ *Reff	σ_{2}^2	E_0	--	--
3	Amp	4.1578	NP ₃	Alfa ₃ *Reff	σ_{3}^2	E_0	--	--
5	Amp	4.8010	NP ₅	Alfa ₅ *Reff	σ_{5}^2	E_0	--	--
6	Amp	5.1724	NP ₆	Alfa ₆ *Reff	σ_{6}^2	E_0	--	--
7	Amp	5.1724	NP ₇	Alfa ₆ *Reff	σ_{6}^2	E_0	--	--
8	Amp	5.5437	NP ₈	Alfa ₈ *Reff	σ_{8}^2	E_0	--	--
10	Amp	5.5437	NP ₁₀	Alfa ₁₀ *Reff	σ_{10}^2	E_0	--	--
11	Amp	5.5437	NP _{10,2}	Alfa ₁₀ *Reff	σ_{10}^2	E_0	--	--
14	Amp	5.5437	NP ₁₄	Alfa ₁₄ *Reff	σ_{14}^2	E_0	--	--

Pt-O								
Parâmetros (cte)			Constrains					
Caminho	S_0^2	Reff	NP	ΔR	σ^2	E_0	cc ₃	cc ₄
1	Amp	2.07	NP _{1,O}	Alfa _{1,O} *Reff	ss _{1,O}	$E_{0,O}$	--	--

Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoeltron no processo de retroespalhamento; Amp = S_0^2 ; NP = número de coordenação para a nanopartícula; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, Alfa = fator de contração da distância de ligação; σ^2 = fator Debye Waller, E_0 = deslocamento na energia da borda de absorção; cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 7 foi considerado o mesmo que para o caminho 6. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Pt-O.

Para que pudéssemos realizar a interpretação dos dados de EXAFS alguns modelos propostos na literatura foram avaliados.

Primeiramente foi utilizado o modelo proposto por Calvin e colaboradores [66] que aproxima o formato da partícula para o formato esférico. Nesse modelo, o raio da nanopartícula é relacionado com a distância interatômica e número de coordenação da primeira esfera de coordenação através da equação:

$$N_{nano} = \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r}{R} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] N_{bulk}$$

Onde:

N_{nano} = número de coordenação da primeira esfera encontrado no ajuste;

r = distância interatômica da primeira esfera de coordenação encontrado no ajuste;

R = raio da nanopartícula

$N_{bulk} = 12$

Em seguida, realizamos a análise proposta por Frenkel e colaboradores [67] que permitiu correlacionar a variação do número de coordenação e da distância de ligação com as diversas etapas do processo do tratamento de XAFS assumindo um modelo de nanopartícula cubo-octaédrica (Figura 9). A análise foi feita considerando-se apenas o número de coordenação e variação na distância de ligação na primeira esfera de coordenação. Com este modelo, foi possível relacionar o número de coordenação da primeira esfera ao número de átomos constituintes da partícula. Em seguida, através do número total de átomos constituintes da partícula o diâmetro da partícula foi calculado segundo a equação:

$$D = a_0 \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi} N_{TOT}}^{1/3}$$

Onde:

D = diâmetro da partícula (nm)

a_0 = parâmetro de rede (calculado em relação às distâncias de ligação para cada amostra)

N_{TOT} = número total de átomos constituinte das nanopartículas

Esta análise, é uma análise mais próxima ao formato real da partícula uma vez que a geometria considerada foi a cubo-octaédrica.

Segundo o modelo de Montejano-Carrizales [68] os *clusters* estudados apresentam um átomo central em torno do qual o *cluster* cresce. Pode-se considerar o *cluster* com a estrutura de uma cebola (não esférica, tendo a geometria do *cluster*) formada por diversas camadas concêntricas em torno do átomo central. O número de camadas τ , define a ordem do *cluster*. A ordem zero corresponde ao átomo central. O *cluster* de ordem 1 é formado adicionando uma camada com um número de sítios de tal maneira que cubram o átomo central e formem uma superfície com uma forma geométrica específica (cuboctaedrica, icosaédrica, cúbica de corpo centrado e cúbico simples entre outras). Um *cluster* de segunda ordem é formado pela adição de outra camada sobre a primeira mantendo o mesmo formato geométrico. *Clusters* de ordem maior são formados de maneira semelhante.

O número de sítios em uma camada cresce com a ordem τ de maneira que depende da estrutura geométrica. Existe uma serie de números definidos de sítios como uma função da ordem τ para cada geometria. Para *clusters* cubo-octaédricos e icosaédricos a série

é a mesma e é dada por: 13, 55, 147, 309, 561... Para *clusters* cúbicos a série é dada por 9, 35, 91, 189... e 27, 125, 343, 729 para cúbico simples.

Os *clusters* mencionados possuem faces triangulares (111) e quadradas (100) as quais geram bordas e vértices. Assim, os tipos de sítio disponível na superfície do cluster são: face quadrada, face triangular, bordas e vértices.

A geometria que está sendo considerada é a cubo-octaédrica (Figura 9), assim como no segundo modelo mencionado. Essa geometria é formada por 8 faces triangulares e 6 faces quadradas agrupadas por 24 bordas e 12 vértices. Um *cluster* cubo-octaédrico de ordem 1 consiste de um átomo central e de uma primeira camada com 12 sítios do tipo vértice. Um *cluster* cubo-octaédrico de ordem 2 é formado adicionando-se uma camada com 42 sítios sendo: 6 quadrados, 24 cantos e 12 vértices. Assim por diante para as demais ordens.

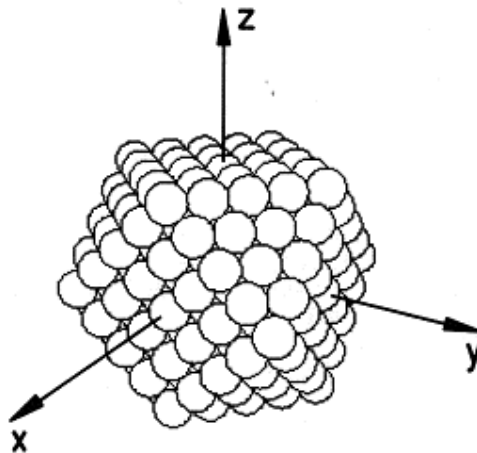


Figura 9. Cubo-octaédrico com faces triangulares (1,1,1).

A dispersão total D , definida como a razão de sítios na superfície em relação aos sítios totais que compõe o *cluster* é uma propriedade muito importante. Uma vez que o comportamento dos átomos na superfície é diferente dos átomos internos é razoável esperar então, que as propriedades do *cluster* serão diferentes da do *bulk*.

As seguintes expressões foram utilizadas para calcular as características geométricas considerando as amostras como cubo-octaédricas.

- Número total de átomos

$$N = 10\frac{\tau^3}{3} + 5\tau^2 + 11\frac{\tau}{3} + 1$$

- Número de átomos nas faces quadradas:

$$N_s = 6(\tau - 1)^2$$

- Número de átomos nas faces triangulares:

$$N_T = 4(\tau - 1)(\tau - 2)$$

- Número de átomos nas bordas:

$$N_E = 24(\tau - 1)$$

- Número de átomos nos vértices:

$$N_V = 12/N$$

Ao final, uma comparação entre os modelos será realizada.

4.4. Reações catalíticas

4.4.1. Reação de desidrogenação do ciclohexano

A reação de desidrogenação do ciclohexano é classificada como sendo uma reação insensível à estrutura. No caso de catalisadores de Pt é uma reação bastante seletiva na faixa de temperatura de 235 a 335 °C, com formação apenas de benzeno, segundo a reação:



Esta reação tem sido utilizada como uma medida indireta da dispersão metálica [69]. A reação de desidrogenação do ciclohexano foi utilizada para calcular a dispersão de Pt nos catalisadores. A reação foi realizada utilizando-se 20 mg de catalisador e 100 mg de

dilúente (quartzo). Inicialmente, a amostra foi seca a 150 °C (aquecimento a 10 °C/min) por 30 min sob atmosfera de He a 30 mL/min. Ao final da secagem foi resfriada à temperatura ambiente ainda sob He. Em seguida a amostra foi reduzida a 400 °C por 60 min sob atmosfera de H₂ a 30 mL/min, tendo sido usada a mesma taxa de aquecimento. Ao final, a amostra foi resfriada até temperatura de 270 °C, sob atmosfera de H₂. A mistura reacional foi então introduzida tendo sido obtida pelo arraste do vapor do ciclohexano por uma corrente de H₂ (200 mL/min) utilizando um saturador mantido à temperatura de 13 °C. A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian 3800.

4.4.2. Reação de reforma a vapor do metano

A reação de reforma a vapor do metano foi realizada em um reator de leito fixo com um termopar do tipo K acoplado, o qual ficou em contato com o leito catalítico. As reações foram realizadas à pressão atmosférica utilizando-se 100 mg de catalisador diluído com 300 mg de quartzo. As amostras foram secas e reduzidas nas mesmas condições da reação de desidrogenação do ciclohexano. Em seguida, a reação de reforma a vapor do metano com composição da alimentação de CH₄:H₂O de 1:3 foi realizada a partir da temperatura de 500 °C. A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian 450. A energia de ativação aparente foi estimada usando-se métodos não lineares dos dados experimentais aplicados à equação de Arrhenius:

$$\ln K = K_0 - E_a^{ap} \frac{1}{RT}$$

onde,

K é a velocidade específica da reação;

K₀ é um fator pré-exponencial;

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

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

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

A frequência de conversão do CH₄ (TOF_{CH4}) foi calculada a partir dos dados da conversão na reação de reforma a vapor a 500 °C e dos resultados de dispersão obtidos na desidrogenação do ciclohexano.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Resultados e Discussão serão divididos em 3 partes para uma abordagem mais clara dos resultados. São elas: suspensão coloidal, precursores e catalisadores. E ainda, a seção destinada aos resultados e discussão sobre os catalisadores será subdividida em estudos estruturais e eletrônicos e catalíticos.

5.1. Parte I: Suspensão coloidal

Os espectros de UV-visível obtidos durante as sínteses das nanopartículas estão apresentados na Figura 10.

A mistura reacional, antes do refluxo, apresenta uma banda característica em 263 nm, que foi atribuída por Duff e colaboradores [70], à 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. O resultado dessa transformação é indicada pela mudança da coloração da solução, que inicialmente se apresenta amarela, tornando-se após a redução marrom escuro.

Observamos na Figura 10 a banda relativa ao $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ no início da reação. Depois de iniciado o aquecimento, quando o meio reacional atingiu $120\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre o desaparecimento dessa banda indicando assim a completa redução e o fim da reação.

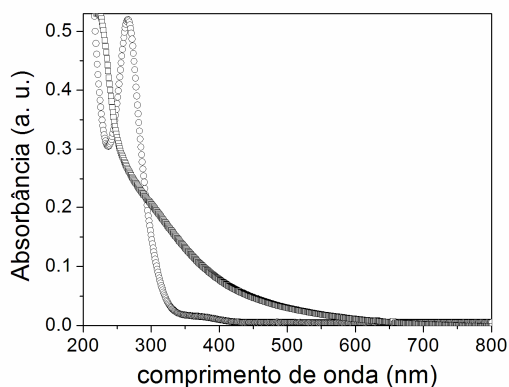
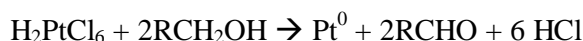


Figura 10. Espectro de absorção em UV-visível durante a síntese das NPs-Pt para os dois métodos descritos.
Onde: ○ = início da reação; □ = fim da reação

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



Segundo Teranishi e colaboradores [72] a partir de medidas de UV-vis, FT-IR e XPS, verifica-se que nos primeiros minutos de refluxo ocorre a complexação das espécies $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ com o polímero PVP, através dos átomos 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 nm nos primeiros minutos de refluxo. Essa etapa é seguida pela liberação total dos íons Cl^- , da espécie $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ resultando na formação dos cátions Pt^{+4} . A redução desses cátions leva à formação de Pt^0 , ocorrendo então a formação dos primeiros núcleos das partículas de Pt. E em seguida, ocorre o crescimento e estabilização total das nanopartículas de Pt.

O etilenoglicol é um agente redutor forte quando comparado aos outros álcools devido à sua elevada temperatura de ebulição, o que leva a ser necessário um pequeno tempo para a completa redução dos íons de Pt^{+4} . Desta forma diversos núcleos de Pt são gerados e conseqüentemente partículas com menor diâmetro.

A Figura 11 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das dispersões coloidais sintetizadas pelo Método I e II. Para ambos os métodos observamos (Figura 11A e 11B) a formação de nanopartículas com formato esférico, não aglomeradas e bem dispersas provavelmente devido ao etilenoglicol atuar não só como agente redutor mas também como agente estabilizante das partículas.

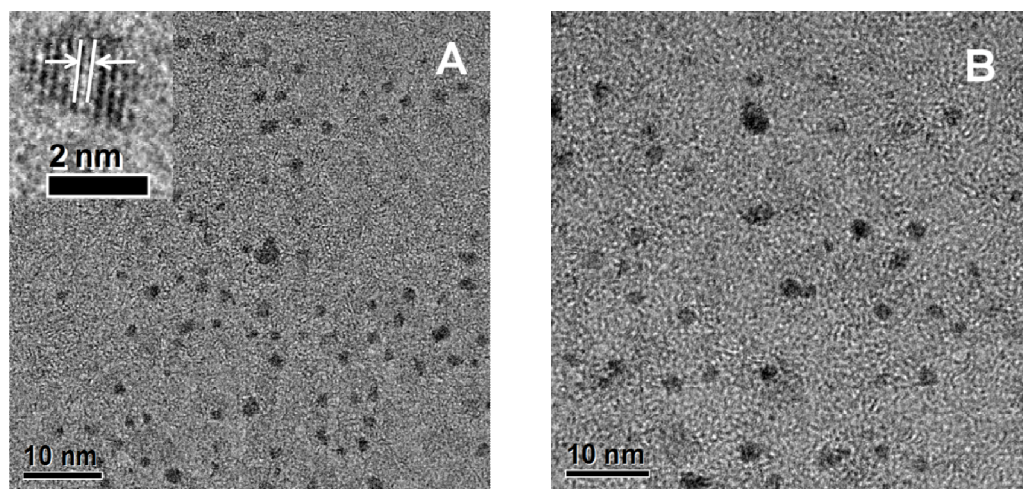


Figura 11. Imagens de TEM das dispersões coloidais. A: Método I e B: Método II.

O destaque na Figura 11A, apresenta uma imagem em alta resolução (HRTEM) para as partículas sintetizadas pelo Método I. Através dessa imagem, é possível observar os

planos cristalinos da partícula. A medida da distância entre esses planos possibilitou a obtenção do valor da distância interplanar (0,22 nm) que corresponde ao plano (1 1 1) para a estrutura do tipo fcc da Pt. Para ambos os métodos observamos a formação de partículas monocristalinas.

Uma análise de distribuição de tamanho de partículas foi realizada, para cada um dos métodos de síntese, considerando-se partículas individuais e esféricas e o resultado é apresentado na Figura 12. O tamanho médio a partir dos histogramas para cada uma das sínteses é de: $2,0 \pm 0,4$ nm (Método I) e $2,8 \pm 0,1$ nm (Método II). Podemos observar uma variação no tamanho médio das partículas sintetizadas por cada um dos métodos. Essa variação não é muito significativa podendo ser considerado o método de síntese reprodutível. Essa variação de tamanho pode ter se dado por uma dificuldade encontrada na microscopia e não por uma não reprodutibilidade do método de síntese. A variação se deve provavelmente à dispersão coloidal sintetizada com mais PVP (Método II) apresentar menos contraste à microscopia devido à presença do excesso de PVP e fazer com que não seja possível observar as partículas de menor diâmetro. O importante é ressaltar que para ambos os métodos a distribuição do tamanho de partícula pode ser bem definida ao contrário dos métodos convencionais de síntese que apresentam geralmente partículas polidispersas. Portanto, a utilização das suspensões coloidais como precursoras da fase ativa do catalisador permite a realização desse trabalho ao fixar o tamanho de partícula e variar a composição do suporte e assim observar sua influência.

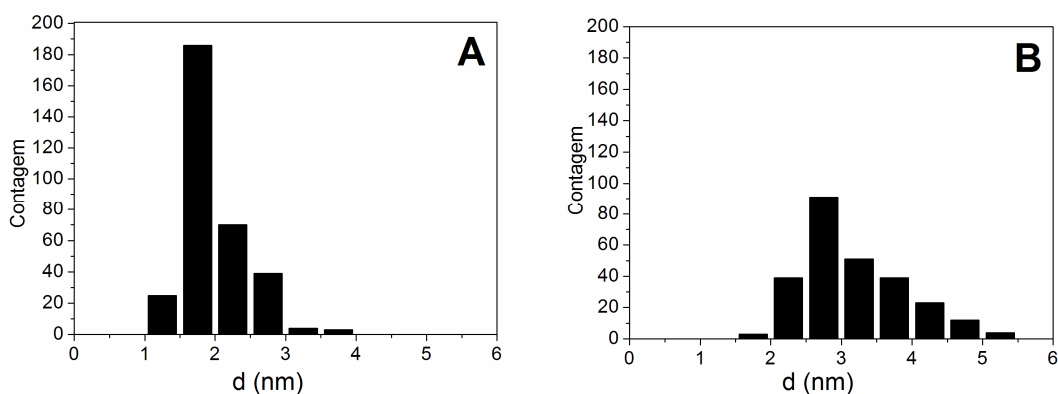


Figura 12. Histograma da distribuição dos tamanhos de partículas. A: Método I e B: Método II.

A Tabela 5 apresenta os resultados do diâmetro médio de partículas obtidos por TEM, número total de átomos e dispersão (%) calculados para as nanopartículas de Pt

sintetizadas pelos Métodos I e II. Podemos observar que a alta dispersão se deve ao diminuto tamanho das partículas.

Tabela 5: Diâmetro médio obtido por TEM, número de átomos totais (n) e dispersão dos átomos de Pt (%).

Amostras	d (nm)	n	Dispersão (%)
NP_S	2,0 ± 0,4	381	55
NP_S10	2,8 ± 0,1	1044	39

5.2. Parte II: Precursores dos catalisadores

As nanopartículas foram incorporadas ao gel de alumina e alumina promovida com Ce e CeZr para constituírem os precursores dos catalisadores.

Na Figura 13 observamos os difratogramas de raios X de um padrão de boehmita (a), de uma boehmita sintetizada pelo método sol-gel nas mesmas condições que os precursores dos catalisadores para efeito de comparação (b) e dos precursores dos catalisadores (c-g).

Pela análise dos difratogramas pode-se constatar que o precursor, obtido pelo método sol-gel, apresenta reflexões referentes à estrutura do tipo boehmita [72]. Em todas as amostras pode-se observar o aparecimento de picos correspondentes a essa fase em 12, 28, 38, 48, 55, 64, 72, 86°. Logo, a adição das partículas ao gel não influenciou a cristalinidade das amostras.

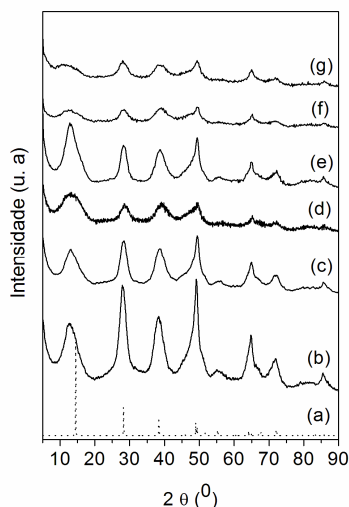


Figura 13. Difratogramas de raios X (a) padrão de boehmita para referência; (b) boehmita pura sintetizada; (c) 2NPA_S; (d) 2NPCA_S; (e) 2NPA_S10; (f) 2NPCA_S10; (g) 2NPCZA_S10.

Na Figura 14 está apresentada a análise termogravimétrica para as amostras dos precursores. Observamos quatro regiões distintas. A primeira, entre 25 e 110 °C que

corresponde a perda da água fisissorvida à superfície contribuindo aproximadamente com 18% da perda de massa total. A segunda, entre 110 e 260 °C que corresponde à perda da água quimissorvida e à queima de parte do material orgânico. No caso da amostra contendo Ce observa-se uma perda mais pronunciada nessa região provavelmente devido à eliminação do nitrato.

Considerando que nas amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 o PVP contribui com aproximadamente 11 % da massa total enquanto que para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S o PVP contribui com aproximadamente 1,2 % da massa total era de se esperar que a diferença de perda de massa no final da segunda região entre as amostras fosse de aproximadamente 10 % corresponde à perda de massa do PVP. Na análise termogravimétrica observamos que essa diferença para as amostras contendo somente alumínio é de 7% enquanto que para as amostras com os promotores é de 8%. Isso indica que entre 3 e 4% do PVP total ainda será eliminado a temperaturas superiores a 260 °C.

A terceira região de 260 °C a 450 °C corresponde à eliminação de água estrutural ocorrida devido à transição de fase da boehmita para γ -alumina ($\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) e à degradação do polímero PVP. Ao final da terceira região para as amostras somente com Al observamos uma diferença de perda de massa de aproximadamente 2% entre as amostras enquanto que para as amostras contendo Ce observamos uma diferença de perda de massa de 1%. Considerando que toda a boehmita se transforme em γ -alumina da mesma maneira para todas as amostras, o esperado era que a diferença de perda de massa fosse de 3% e 4% para as amostras com Al e CeAl, respectivamente. Isso pode indicar que parte do PVP não é degradado e fica depositado na amostra na forma de carbono, sendo que uma maior quantidade de resíduo fica presente na amostra contendo Ce em relação à amostra contendo somente Al.

Acima de 450 °C, compreendendo a quarta região temos a desidratação da γ -alumina e a perda de água envolvida nas posteriores transições de fase ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

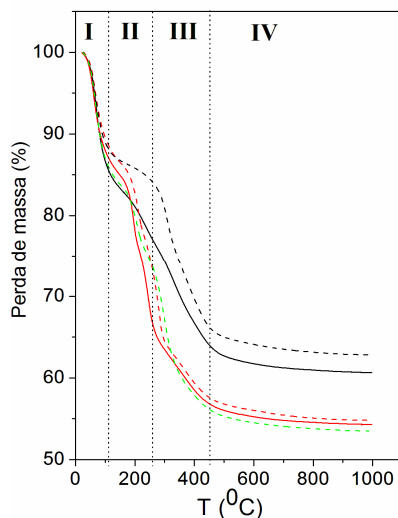


Figura 14. Análise termogravimétrica. (—) 2NPA_S; (---) 2NPCA_S; (---) 2NPA_S10; (---) 2NPCA_S10; (---) 2NPCZA_S10.

Em concordância com esses resultados temos o trabalho de Ogata e colaboradores [73] que realizaram um estudo de transformações de fase da boehmita através da calcinação a diversas temperaturas. Observaram que a calcinação acima de 400 °C provoca a transformação da boehmita em γ -alumina. Quanto maior o aumento da temperatura diversas fases de transição do óxido de alumínio foram formadas até que se formasse sua fase mais estável a α -alumina.

Portanto, o processo de calcinação deve ser realizado a no mínimo 400 °C, pois é a temperatura mínima na qual há a transformação de fase da boehmita para γ -alumina sendo esta última mais estável que a primeira e por isso mais adequada para ser utilizada como catalisador.

Como comentado, a aplicação desses sistemas em catálise exige a remoção do ligante da superfície das nanopartículas uma vez que o PVP se liga fortemente à Pt podendo assim bloquear os sítios catalíticos e essa remoção deverá também ocorrer durante a calcinação.

Portanto, em seguida à síntese dos precursores realizaram-se tratamentos térmicos (calcinações) para que estes se transformassem nos catalisadores.

5.3. Parte III: Catalisadores

5.3.1. Estudos estruturais e eletrônicos

Os precursores 2NPA_S e 2NPCA_S foram então calcinados em ar sintético a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na Figura 15 observamos os

difratogramas de raios X de padrões de alumina (a), platina (b) assim como de uma amostra de γ -alumina obtida a partir da calcinação da boehmita nas mesmas condições dos precursores para efeito de comparação (c) e dos catalisadores 2NPA_S (d) e 2NPCA_S (e) após terem sido submetidos ao tratamento térmico. Os picos referentes à fase γ -alumina aparecem em $2\theta = 31,7; 37,5; 45,7; 56,6; 60,7; 66,5; 84,6^\circ$ os quais podem ser observados para todas as amostras. Os picos referentes à fase Pt estão muito próximos aos picos da alumina estando em $39,7; 46,2; 67,4^\circ$ que correspondem a $\{1\ 1\ 1\}$, $\{2\ 0\ 0\}$, $\{2\ 2\ 0\}$ da estrutura fcc da Pt. O pico em $81,2^\circ$ que corresponde a $\{3\ 1\ 1\}$ é o único pico da Pt que aparece isolado, sem interferência da alumina. Logo, tentar identificar a formação da fase relacionada à Pt pelos 3 primeiros picos se torna bastante complicado uma vez que estão sobrepostos aos picos da alumina. Logo, a identificação da fase da Pt pode ser feita mais facilmente pelo pico em $81,2^\circ$. Portanto, o aparecimento do pico em $81,2^\circ$ indica o crescimento do tamanho das partículas, e é através dele que se pode concluir que houve a aglomeração das nanopartículas. Além disso, outro fator que indica a aglomeração das partículas, uma vez que há a sobreposição das fases no difratograma para os três primeiros picos, é o formato dos mesmos, onde podemos observar uma base mais alargada e um estreitamento da parte superior do pico, característica dessa sobreposição de fases e da aglomeração das partículas.

Uma vez que o tratamento térmico em ar a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ levou ao crescimento das partículas, o tratamento térmico com uma menor taxa de aquecimento, $2^\circ\text{C}/\text{min}$, foi realizado para verificar qual a influência da taxa de aquecimento no crescimento das partículas. Somente a amostra 2NPA_S foi submetida a esse ensaio (Figura 15 (f)).

O tratamento com menor taxa de aquecimento provocou um crescimento um pouco menos pronunciado das partículas, mas não foi eficiente para impedir o crescimento das mesmas.

Já no tratamento com He a 400°C por 4h com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Difratograma (c), Figura 16A e B para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S, respectivamente) a cristalinidade diminuiu e não houve o aparecimento do pico a cerca de 81° referente à Pt. Logo, um menor tamanho de partícula foi obtido com esse tratamento.

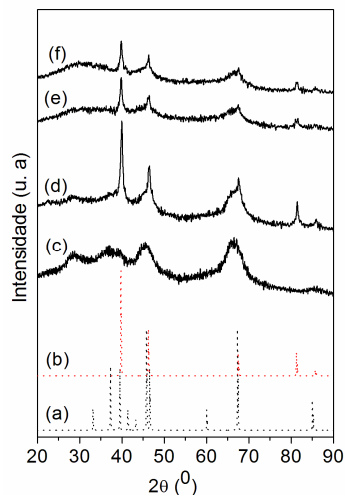


Figura 15. Difratogramas de raios X: (a) padrão de gama-alumina; (b) padrão de Pt; (c) gama alumina sintetizada; (d) 2NPA_S; (e) 2NPCA_S tratadas em ar sintético a 400 °C por 4h com taxa de aquecimento de 10 °C/min e (f) 2NPA_S tratada em ar sintético a 400 °C por 4h com taxa de aquecimento de 2 °C/min.

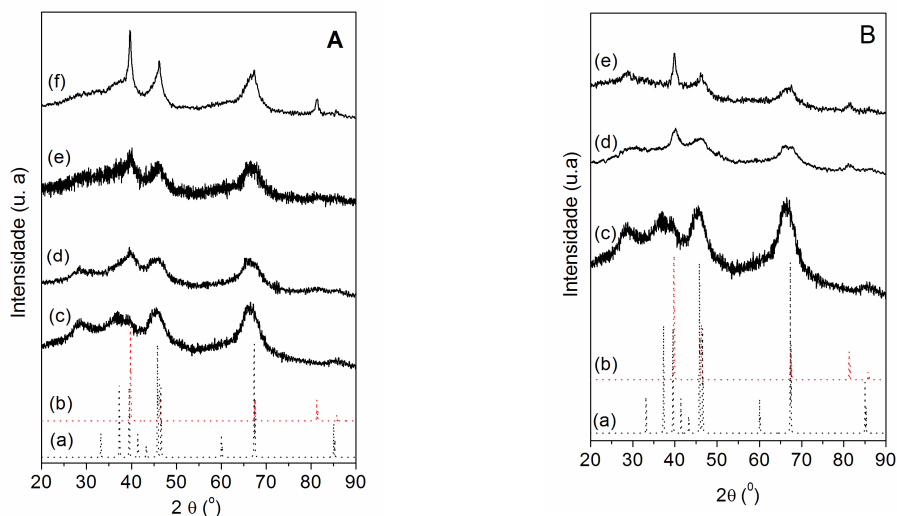


Figura 16. Difratogramas das amostras 2NPA_S (A) e 2NPCA_S (B) onde: (a) padrão gama-alumina; (b) padrão de Pt; (c) gama-alumina sintetizada; (d) tratamento em He a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min; (e) tratamento subsequente em ar nas mesmas condições que em He e (f) tratamento em H₂ a 400 °C por 1h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Estudos de ATG realizados por Song e colaboradores [74] com nanopartículas de Pt com PVP como agente protetor em diversas atmosferas indicaram que a remoção do PVP ocorre em atmosferas ricas em O₂. Medidas de DRIFTS *in situ* realizadas com partículas sintetizadas por outro método de preparação, referentes a um outro trabalho, em andamento, realizado pelo grupo, mas com razão PVP/Pt de 10 que haviam sido tratadas em He nas mesmas condições descritas anteriormente, mostraram que após esse tratamento em He ainda

havia PVP na amostra detectado pela presença da banda da carbonila do PVP interagindo com a Pt na região de 1670 cm^{-1} . Com o subsequente tratamento em atmosfera oxidante foi possível monitorar a faixa de temperatura de remoção do PVP indicada pela diminuição da intensidade dessa banda, que ocorre na faixa de 300 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Portanto a atmosfera de He não é capaz de remover todo o polímero protetor presente na superfície da partícula, o que pode fazer com que os sítios ativos da Pt fiquem recobertos pelo ligante. Logo, para completar a remoção do PVP foi realizado um tratamento em ar subsequente ao He com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4h. O difratograma desses tratamentos pode ser observado na Figura 16A e B para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S, respectivamente, correspondendo ao difratograma (e) onde aparentemente não observamos picos característicos da aglomeração da Pt para a amostra de Al e um pico de baixa intensidade para a amostra com Ce. Logo, as amostras sintetizadas com pouco PVP e calcinadas em He e ar constituíram os catalisadores 2NPA_S e 2NPCA_S.

A amostra 2NPA_S foi ainda submetida a um tratamento de redução até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por 1h tratamento realizado antes da reforma a vapor do metano para que pudéssemos observar como a amostra estaria nas condições antecessoras à reação e observamos a aglomeração das partículas pelo aparecimento do pico em $81,2^{\circ}$ (Figura 16 A (f)). Portanto, as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S não se mostraram estáveis para uso na reação de reforma a vapor do metano.

As amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 foram tratadas em ar a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4h com taxa de aquecimento de $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Podemos observar a formação da fase γ -alumina para todas as amostras, Figura 17, e que não houve a formação do pico em cerca de 81° referente à fase da Pt. Logo os precursores sintetizados com razão PVP/Pt = 10 e calcinados em ar nas condições descritas anteriormente passaram a constituir os catalisadores: 2NPA_S10, 2NPCA_S10 e 2NPCZA_S10.

O catalisador 2NPA_S10 foi então submetido ao tratamento de redução com fluxo de $30\text{ mL}/\text{min}$ de H_2 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta condição é prévia à reação e este ensaio foi realizado para garantir que as partículas estariam estáveis até o momento de serem submetidas às condições de reação. O difratograma está mostrado na Figura 17 (g) em que não se observou o pico característico da Pt.

Nenhuma fase relativa à Ce ou Zr foi observada em nenhuma das amostras o que indica que estão presentes de forma dispersa na amostra e que a temperatura utilizada

para o tratamento térmico não foi suficiente para que se formasse uma estrutura cristalina característica desses materiais.

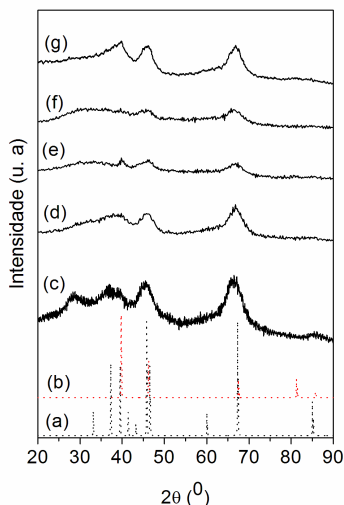


Figura 17. Difratogramas de raios X: (a) padrão de gama-alumina; (b) padrão de Pt; (c) gama-alumina sintetizada; (d) 2NPA_S10; (e) 2NPCZA_S10 calcinadas a 500 °C em ar sintético por 4h a 4 °C/min e (f) 2NPA_S10 reduzido a 400 °C, 1h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para os catalisadores 2NPA_S e 2NPA_S10. Como o catalisador 2NPA_S foi tratado termicamente primeiro em He depois em ar imagens foram feitas após cada um desses tratamentos (Figura 18 (A) e (B)). As imagens da Figura 18 (C) e (D) correspondem ao catalisador 2NPA_S10.

Para a amostra 2NPA_S tratada em He observamos um pequeno crescimento quando comparamos ao tamanho das partículas na suspensão coloidal e por isso nenhum pico relativo à Pt foi detectado no difratograma após esse tratamento. Com o tratamento subsequente em ar há uma aglomeração muito mais pronunciada (apesar de não ter sido observada no difratograma para esta amostra) chegando a partículas de 10 nm.

Para a amostra 2NPA_S10 observamos partículas bem dispersas no suporte e não aglomeradas sendo que na Figura 18 (D) podemos ver um partícula na superfície da alumina de 2 nm mostrando que essas amostras são mais estáveis que as amostras sintetizadas com menor quantidade de PVP.

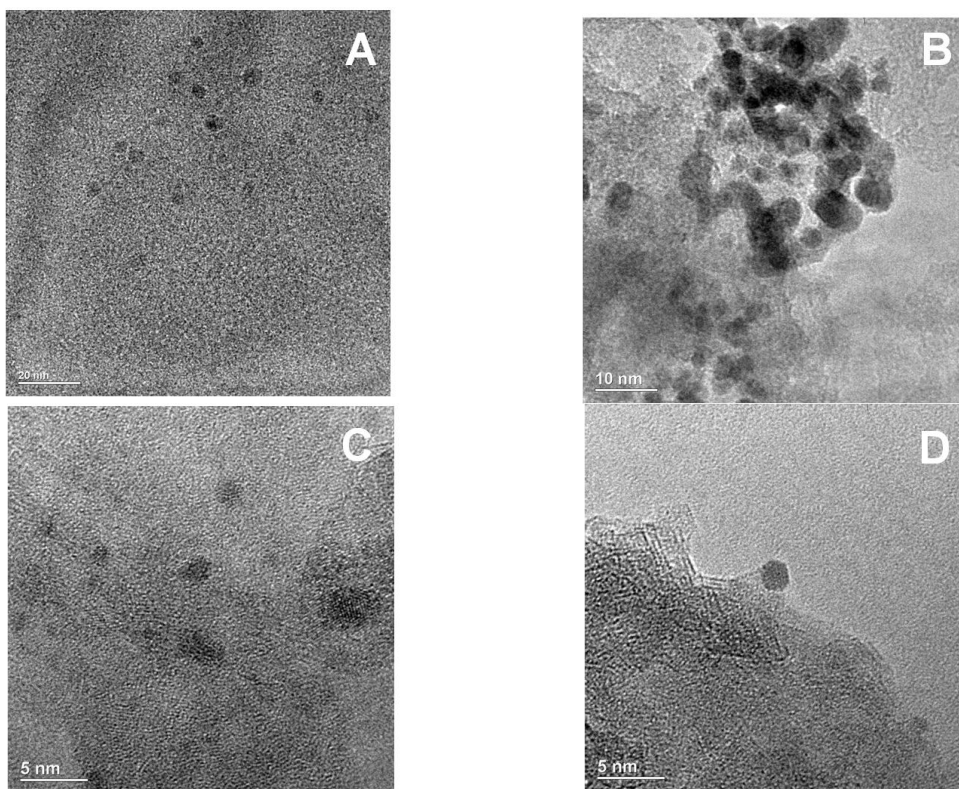


Figura 18. Imagens de TEM. (A) 2NPA_S tratada em He; (B) 2NPA_S tratada em He e ar, (C) e (D) 2NPA_S10 calcinada em ar.

As análises da área superficial específica dos catalisadores foram realizadas e os resultados estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Análise da área superficial específica e volume de poros.

Catalisador	Área (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
2NPA_S	284,0	0,373	5,3
2NPCA_S	277,0	0,208	3,0
2NPA_S10	282,3	0,269	3,8
2NPCA_S10	251,0	0,237	3,8
2NPCZA_S10	274,7	0,206	2,9

Podemos observar que praticamente não há diferença em relação à área das amostras. Em relação ao volume total de poros podemos observar que a amostra contendo mais PVP possui um volume de poros um pouco menor do que a sintetizada com menos PVP. A razão pela qual há a diminuição do volume de poros pode ser devido a algum resíduo do polímero protetor na forma de carbono na amostra após o tratamento térmico obstruindo parte dos poros.

As isotermas de fissorção estão mostradas na Figura 19. Por intermédio das curvas é possível verificar que todas as amostras analisadas tiveram isotermas do tipo IV associada à presença de mesoporos.

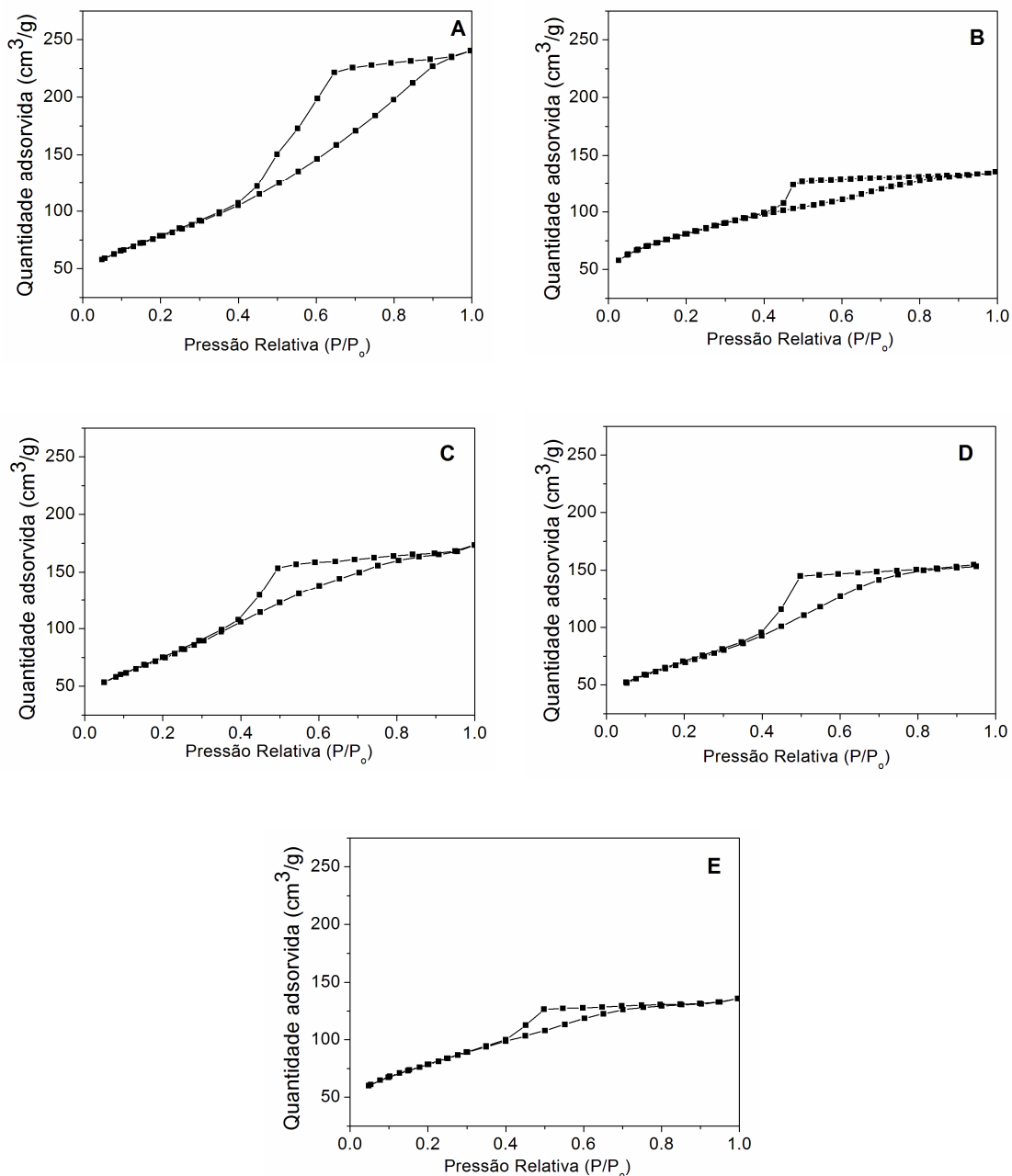


Figura 19. Isotermas de fissorção. (A) 2NPA_S, (B) 2NPCA_S, (C) 2NPA_S10, (D) 2NPCA_S10, (E) 2NPCZA_S10.

Os catalisadores foram então submetidos a análises de XAFS *in situ*. As amostras 2NPA_S e 2NPCA_S foram submetidas a ensaios de redução a temperatura

programada (TPR) e as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10, uma vez que são mais estáveis, foram submetidas além dos ensaios de TPR à reação de reforma a vapor do metano (RVM).

Na Figura 20 estão apresentadas as oscilações de EXAFS das amostras em cada etapa do processo.

As amostras após o tratamento de redução a temperatura ambiente foram medidas a valores maiores em energia (13100 eV) devido à boa qualidade do sinal com exceção da amostra 2NPA_S, que foi medida inicialmente até 12400 eV e não houve tempo para remedi-la.

Todas as amostras, com exceção da 2NPCA_S10 após a reação de reforma a vapor, possuem uma boa razão sinal/ruído mesmo em alta temperatura, devido ao teor de 2% de Pt utilizado. A pior qualidade na razão sinal/ruído para a amostra 2NPCA_S10 depois da reação se deve provavelmente à inhomogeneidades na pastilha criadas pela mobilidade do cério durante a reação. Devido à essa limitação, esse espectro não será analisado.

Podemos observar diferença na amplitude das amostras ao compararmos as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S com as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 antes do tratamento de redução a temperatura ambiente. Essa diferença se deve provavelmente ao menor tamanho de partícula apresentado pelas amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 fazendo com que estas interajam mais com o suporte e apresentem então essas diferenças nas oscilações, que como será visto mais adiante se reflete nos valores dos números de coordenação dessas amostras.

Podemos ainda observar uma diminuição na amplitude das oscilações quando as amostras são submetidas a altas temperaturas. Esse efeito é provocado pelo aumento na vibração do sistema devido ao acréscimo da temperatura. Qualitativamente para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 não observamos diferença nas oscilações com a mudança da atmosfera redutora para a atmosfera reacional a 500 °C.

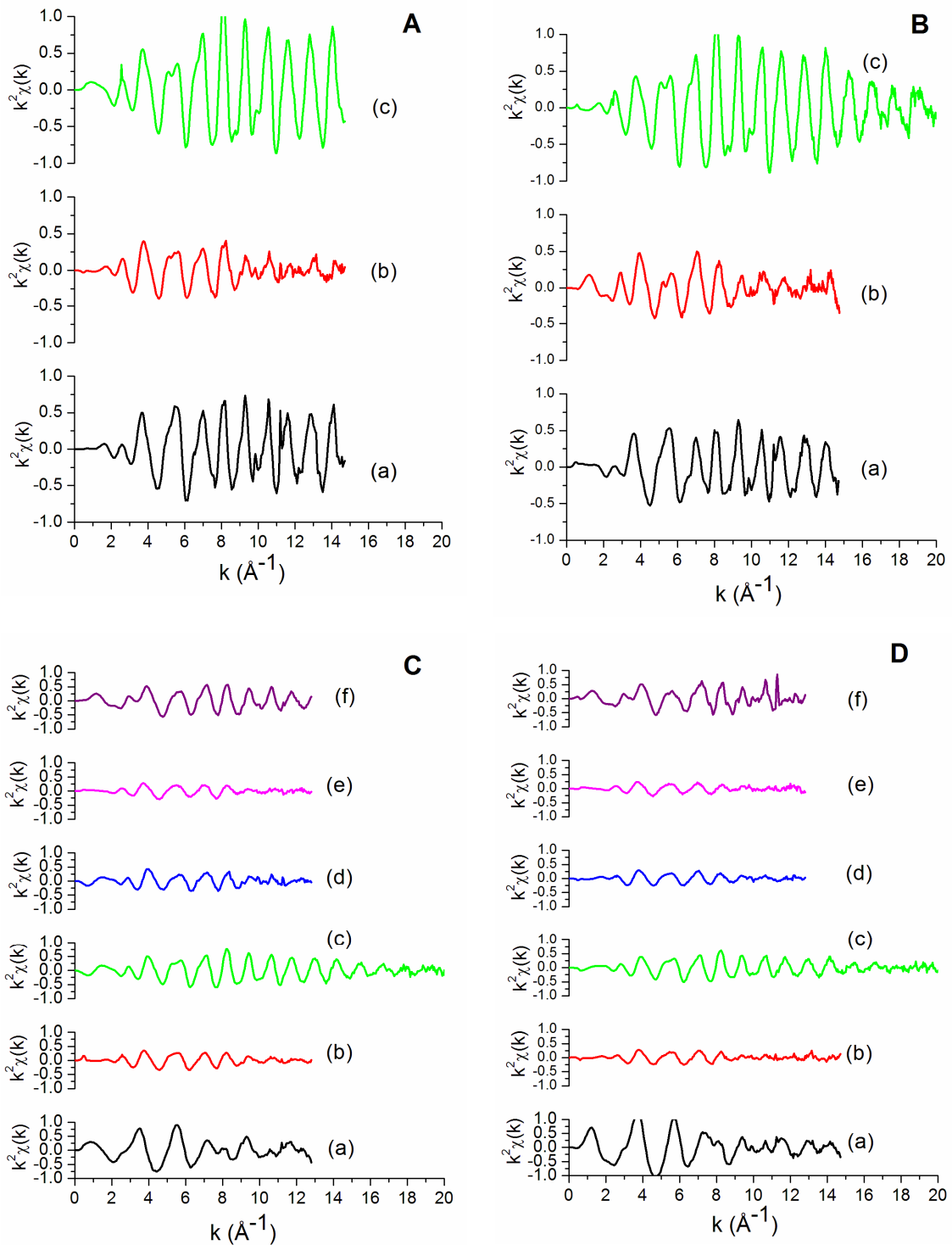


Figura 20: Oscilações de EXAFS. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. Onde: (a) antes do tratamento de redução a 25 °C; (b) atmosfera de redução 500 °C; (c) atmosfera de redução 25 °C; (d) atmosfera de reação 500 °C; (e) atmosfera de reação 760 °C; (f) atmosfera de reação 25 °C.

Para que estes espectros de EXAFS pudessem ser ajustados primeiramente foi realizado o ajuste dos padrões de Pt⁰ e PtO₂ e os resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros ajustados para os padrões de Pt⁰ e PtO₂

Resultados Pt ⁰			Resultados PtO ₂		
Amp		0,85 (± 0,01)	Amp		0,79 (± 0,02)
E ₀		0	E ₀		6,43 (± 0,27)
Pt-Pt	r ₁ (Å)	2,7642 (± 0,0003)	Pt-O	r ₁ (Å)	2,0189 (± 0,0013)
	σ ₁ ² (Å ²)	0,00494 (± 0,00007)		σ ₁ ² (Å ²)	0,00221 (± 0,00033)
Pt-Pt	r ₂ (Å)	3,9091 (± 0,0003)	Pt-Pt	r ₁ (Å)	3,0938 (± 0,0007)
	σ ₂ ² (Å ²)	0,00681 (± 0,00059)		σ ₁ ² (Å ²)	0,00266 (± 0,00018)
Pt-Pt	r ₃ (Å)	4,7877 (± 0,0003)	Pt-O	r ₂ (Å)	3,1034 (± 0,0041)
	σ ₃ ² (Å ²)	0,00743 (± 0,00028)		σ ₂ ² (Å ²)	0,00309 (± 0,00238)
Pt-Pt	r ₄ (Å)	5,5283 (± 0,0003)	Pt-O	r ₃ (Å)	3,5777 (± 0,00411)
	σ ₄ ² (Å ²)	0,00743 (± 0,00028)		σ ₃ ² (Å ²)	0,00309 (± 0,00238)

Amp = S₀²; E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller, os números subscritos indicam as esferas de coordenação

Na Figura 21 são mostrados os ajustes para a Pt⁰ e PtO₂ em k, com peso de kw = 2, e no espaço R. Observamos para os dois padrões uma boa correlação entre o parâmetro de rede obtido no ajuste (3,909 Å, 2,86 Å para Pt⁰ e PtO₂, respectivamente) e o assumido no modelo (3,92 Å, 2,93 Å para Pt⁰ e PtO₂, respectivamente).

Foram realizados ajustes dos espectros das amostras antes do tratamento de redução. A Tabela 4 mostra os parâmetros e vínculos utilizados para o ajuste das amostras contendo as nanopartículas. A Tabela 8 mostra os resultados dos ajustes.

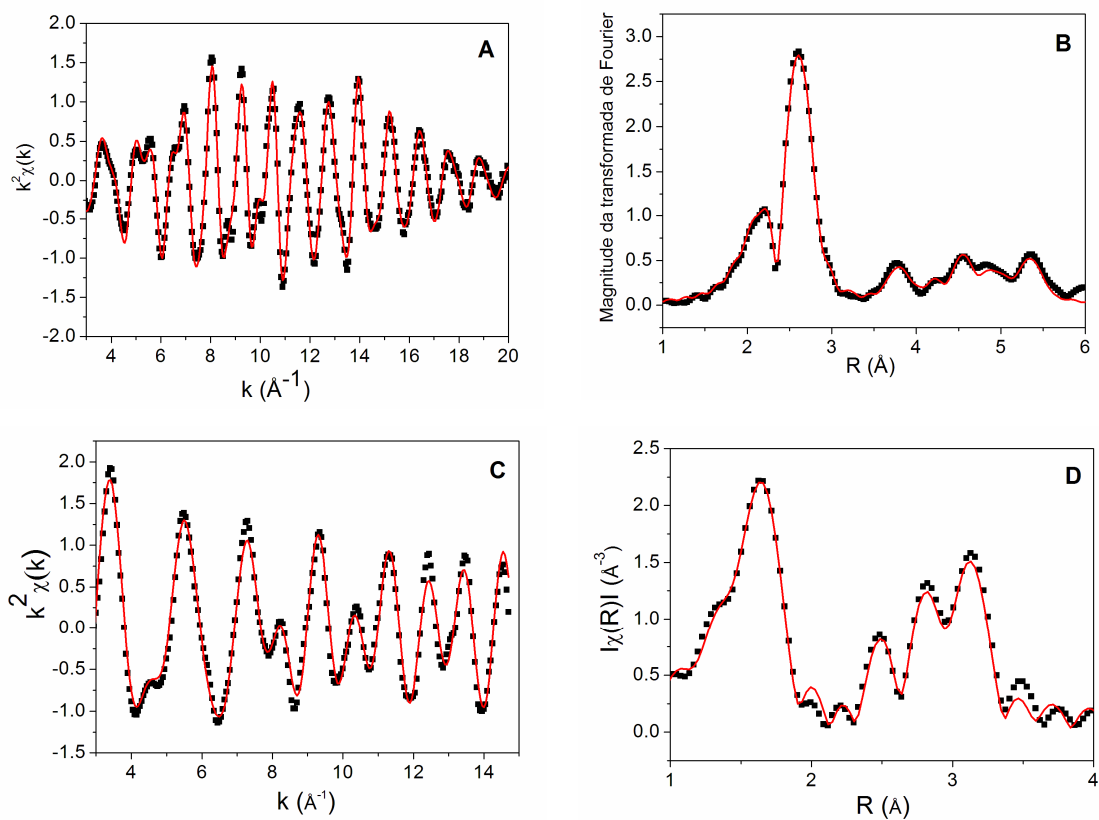


Figura 21. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste dos padrões Pt⁰ (A) e (B) e PtO₂ (C) e (D). ■ dados experimentais e (—) ajuste.

Tabela8: Parâmetros ajustados antes do TPR

	Resultados			
	2NPA_S	2NPCA_S	2NPA_S10	2NPCA_S10
Amp	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)
E ₀	0	0	0	0
E _{0_O}	6,43	6,43	6,43	6,43
NP ₁	7,8 ($\pm 0,5$)	4,0 ($\pm 0,2$)	2,1 ($\pm 0,4$)	5,9 ($\pm 0,9$)
NP ₂	2,0 ($\pm 0,6$)	2,0 ($\pm 0,5$)	0,6 ($\pm 0,5$)	0,5 ($\pm 0,7$)
NP ₃			36,5 ($\pm 15,7$)	
NP ₅	4,8 ($\pm 1,8$)	4,1 ($\pm 1,2$)	1,4 ($\pm 1,8$)	1,1 ($\pm 4,5$)
NP ₆	21,0 ($\pm 25,4$)	28,6 ($\pm 18,4$)	29,4 ($\pm 42,7$)	3,07 ($\pm 61,0$)
NP ₇	9,2 ($\pm 7,7$)	4	10,7 ($\pm 10,9$)	11,3 ($\pm 17,3$)
NP ₈	4,8 ($\pm 1,9$)	5,8 ($\pm 1,2$)	6,9 ($\pm 4,5$)	2,0 ($\pm 2,4$)
NP ₁₀	1,0 ($\pm 0,3$)	0,8 ($\pm 0,2$)	0,7 ($\pm 0,4$)	0,3 ($\pm 0,3$)
NP ₁₄	0,8 ($\pm 0,8$)	0,8 ($\pm 0,5$)	0,2 ($\pm 0,6$)	0,4 ($\pm 0,4$)
NP _{1_O}	1,1 ($\pm 0,2$)	1,5 ($\pm 0,1$)	3,7 ($\pm 0,2$)	3,6 ($\pm 0,3$)
r ₁ (Å)	2,74 ($\pm 0,00$)	2,74 ($\pm 0,00$)	2,71 ($\pm 0,00$)	2,63 ($\pm 0,01$)
r ₂ (Å)	3,89 ($\pm 0,00$)	3,90 ($\pm 0,00$)	3,83 ($\pm 0,02$)	3,63 ($\pm 0,04$)
r ₃ (Å)			4,19 ($\pm 0,01$)	
r ₅ (Å)	4,80 ($\pm 0,00$)	4,78 ($\pm 0,00$)	4,69 ($\pm 0,01$)	4,80 ($\pm 0,02$)
r ₆ (Å)	4,74 ($\pm 0,00$)	4,73 ($\pm 0,00$)	4,79 ($\pm 0,01$)	4,75 ($\pm 0,01$)
r ₈ (Å)	5,37 ($\pm 0,00$)	5,39 ($\pm 0,00$)	5,50 ($\pm 0,01$)	5,30 ($\pm 0,01$)
r ₁₀ (Å)	5,62 ($\pm 0,00$)	5,65 ($\pm 0,00$)	5,54 ($\pm 0,01$)	5,60 ($\pm 0,01$)
r ₁₄ (Å)	5,20 ($\pm 0,01$)	5,26 ($\pm 0,01$)	5,43 ($\pm 0,05$)	5,16 ($\pm 0,01$)
r _{1_O} (Å)	2,03 ($\pm 0,01$)	2,02 ($\pm 0,00$)	2,02 ($\pm 0,00$)	1,97 ($\pm 0,00$)
σ^2_1 (Å ²)	0,010 ($\pm 0,000$)	0,004 ($\pm 0,000$)	0,004 ($\pm 0,001$)	0,009 ($\pm 0,001$)
σ^2_2 (Å ²)	0,004 ($\pm 0,002$)	0,005 ($\pm 0,001$)	0,006 ($\pm 0,007$)	0,003 ($\pm 0,005$)
σ^2_3 (Å ²)			0,001	
σ^2_5 (Å ²)	0,006 ($\pm 0,002$)	0,006 ($\pm 0,001$)	0,007 ($\pm 0,005$)	0,008 ($\pm 0,020$)
σ^2_6 (Å ²)	0,001 ($\pm 0,002$)	0,002 ($\pm 0,002$)	0,003 ($\pm 0,001$)	0,002 ($\pm 0,005$)
σ^2_8 (Å ²)	0,005 ($\pm 0,004$)	0,004 ($\pm 0,001$)	0,005 ($\pm 0,003$)	0,004 ($\pm 0,005$)
σ^2_{10} (Å ²)	0,003 ($\pm 0,002$)	0,004 ($\pm 0,001$)	0,000 ($\pm 0,002$)	0,001 ($\pm 0,004$)
σ^2_{14} (Å ²)	0,011 ($\pm 0,011$)	0,009 ($\pm 0,004$)	0,004 ($\pm 0,035$)	0,003 ($\pm 0,004$)
$\sigma^2_{1_O}$ (Å ²)	0,003 ($\pm 0,002$)	0,003370 ($\pm 0,00088$)	0,005121 ($\pm 0,00066$)	0,003998 ($\pm 0,00094$)
cc _{3_1}	-0,000102 ($\pm 0,00005$)	-0,000104 ($\pm 0,00009$)	-0,000417 ($\pm 0,00015$)	-0,001306 ($\pm 0,00022$)
cc _{4_1}	0,000080 ($\pm 0,00001$)	-0,000022 ($\pm 0,00004$)	-0,000052 ($\pm 0,00003$)	-0,000020 ($\pm 0,00004$)

Amp = S_0^2 ; E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; NP = número de coordenação para a nanopartícula; r = distância de ligação; σ^2 = fator Debye Waller; cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Pt-O. TPR = redução a temperatura programada.

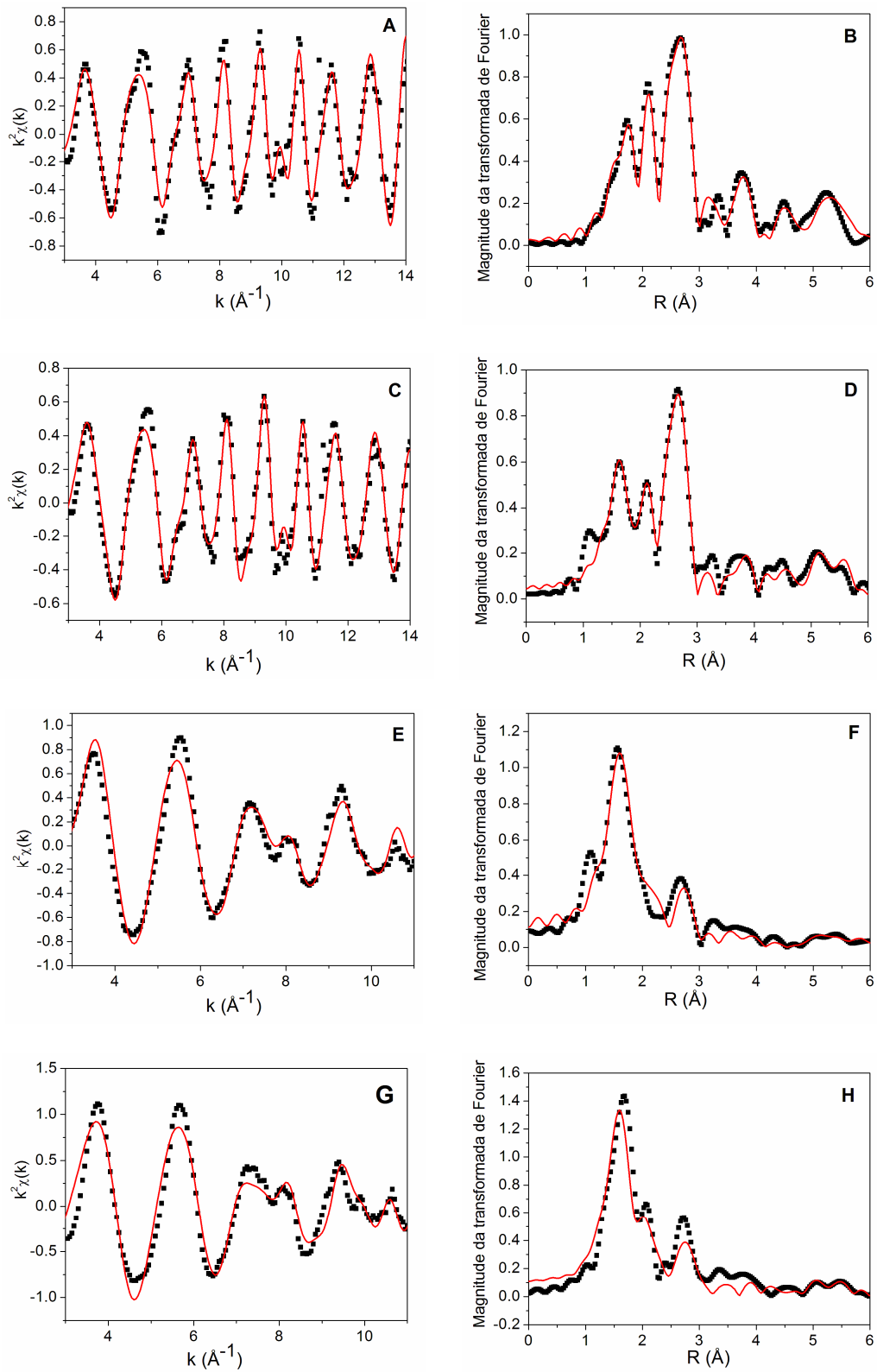


Figura 22. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S (A) e (B); 2NPCA_S (C) e (D); 2NPA_S10 (E) e (F); 2NPCA_S10 (G) e (H) antes do tratamento de redução. ■ dados experimentais e (—) ajuste.

A Figura 22 mostra as oscilações de EXAFS, a magnitude da transformada de Fourier e o ajuste das amostras iniciais, antes da redução, e a temperatura ambiente.

O ajuste das amostras revela que essas possuem um número de coordenação menor quando comparadas ao padrão de Pt assim como uma menor distância interatômica. Também observamos um aumento do fator Debye Waller. O comportamento desses parâmetros é característico de nanopartículas.

Podemos observar também que para as amostras antes do tratamento de redução há uma forte contribuição do oxigênio revelado pelo número de coordenação da ligação Pt-O. Essa contribuição é maior nas amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 devido ao seu menor tamanho de partícula. Essa contribuição da ligação Pt-O surge provavelmente devido à calcinação em atmosfera oxidante. Portanto, a maior quantidade de PVP auxilia na estabilidade das partículas durante a calcinação fazendo com que as partículas nas amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 não aglomerem.

Na Figura 23 observamos os espectros das amostras no patamar a 500 °C sob atmosfera redutora assim como os espectros dessas mesmas amostras após terem sido reduzidas. Também observamos os ajustes para cada espectro da primeira esfera de coordenação. Os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 9. Os ajustes das amostras revelam que após o tratamento de redução a esfera de coordenação relacionada a Pt-O não é mais observada indicando a completa redução da amostra.

Fazendo-se o ajuste com o modelo adotado assumimos que não há variação na estrutura fcc da Pt durante o aquecimento. Esta consideração é razoável, pois estamos considerando apenas a primeira esfera de coordenação que corresponde a um arranjo local da estrutura. Uma vez que é assumido que o fator Debye Waller estático para as amostras é igual as pequenas alterações no número de coordenação podem sugerir mudanças de morfologia nas amostras.

Não foram observadas variações em relação à distância de ligação devido ao aquecimento. Comparando-se o Debye Waller estrutural ajustado para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S com os das amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 observamos que a desordem nas amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 é maior devido aos seus menores tamanhos de partícula.

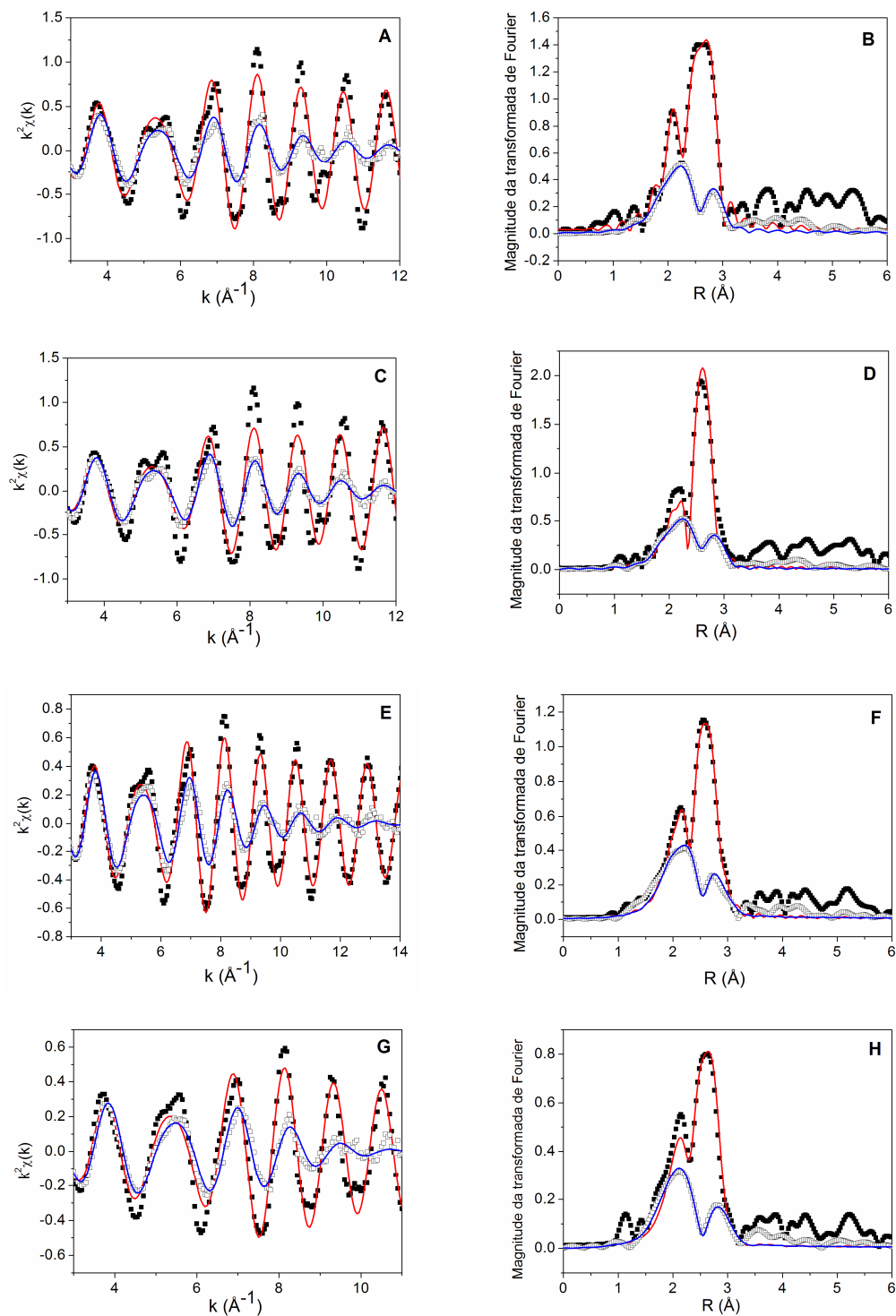


Figura23. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S (A) e (B); 2NPCA_S (C) e (D); 2NPA_S10 (E) e (F); 2NPCA_S10 (G) e (H) patamar de redução a 500 °C. ■ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a temperatura ambiente e □ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a 500 °C ambos sob atmosfera de redução.

Tabela9: Parâmetros ajustados patamar TPR 500 °C.

Resultados				
	2NPA_S	2NPCA_S	2NPA_S10	2NPCA_S10
Amp	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)
E_0	0	0	0	0
T_1	298	298	298	298
T_2	773	773	773	773
t_e	190	190	190	190
Amostra em atmosfera de redução a 25 °C				
NP _{1_r}	10,0 ($\pm 0,9$)	6,8 ($\pm 0,5$)	7,7 ($\pm 0,4$)	5,0 ($\pm 0,3$)
r_{1_r} (Å)	2,76 ($\pm 0,00$)	2,76 ($\pm 0,00$)	2,76 ($\pm 0,00$)	2,76 ($\pm 0,00$)
σ_e^2 (Å ²)	0,001 ($\pm 0,000$)	0,001 ($\pm 0,000$)	0,002 ($\pm 0,001$)	0,003 ($\pm 0,000$)
σ_v^2 (Å ²)	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042
σ_T^2 (Å ²)	0,0052	0,0052	0,0062	0,0072
cc _{3_1_r}	-0,000103 ($\pm 0,00010$)	-0,000050 ($\pm 0,00005$)	0,000002 ($\pm 0,00004$)	-0,000089 ($\pm 0,00007$)
cc _{4_1_r}	-0,001220 ($\pm 0,00028$)	-0,000000 ($\pm 0,00000$)	0,000000 ($\pm 0,00000$)	-0,000039 ($\pm 0,00001$)
Amostra em atmosfera de redução a 500 °C				
NP _{1_p}	9,4 ($\pm 0,6$)	7,6 ($\pm 0,4$)	8,6 ($\pm 0,7$)	5,0 ($\pm 0,3$)
r_{1_p} (Å)	2,76 ($\pm 0,00$)	2,76 ($\pm 0,00$)	2,76 ($\pm 0,00$)	2,75 ($\pm 0,00$)
σ_e^2 (Å ²)	0,001 ($\pm 0,000$)	0,001 ($\pm 0,000$)	0,002 ($\pm 0,001$)	0,003 ($\pm 0,000$)
σ_v^2 (Å ²)	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107
σ_T^2 (Å ²)	0,0117	0,0159	0,0127	0,0137
cc _{3_1_p}	-0,000153 ($\pm 0,00020$)	-0,000126 ($\pm 0,00020$)	0,000411 ($\pm 0,00025$)	0,000372 ($\pm 0,00029$)
cc _{4_1_p}	-0,000045 ($\pm 0,00003$)	-0,000131 ($\pm 0,00002$)	-0,000049 ($\pm 0,00003$)	-0,000413 ($\pm 0,000041$)

Amp = S_0^2 ; E_0 = deslocamento na energia da borda de absorção; T_1 = temperatura ambiente (K); T_2 = temperatura do patamar de redução (K); t_e = temperatura de Einstein; NP = número de coordenação para a nanopartícula; r = distância de ligação; σ_e^2 = fator Debye Waller estrutural; σ_v^2 = fator Debye Waller vibracional; σ_T^2 = fator Debye Waller total (vibracional + estrutural); cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; O número 1 subscrito indica a 1^o esfera de coordenação; O índice r subscrito indica a amostra a temperatura ambiente, reduzida. O índice p subscrito indica a amostra sob atmosfera de redução a 500 °C. TPR = redução a temperatura programada.

Na Figura 24 observamos os ajustes das esferas de coordenação até uma distância de 6Å das mesmas amostras, em atmosfera redutora e temperatura ambiente após o tratamento e redução. Os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 10.

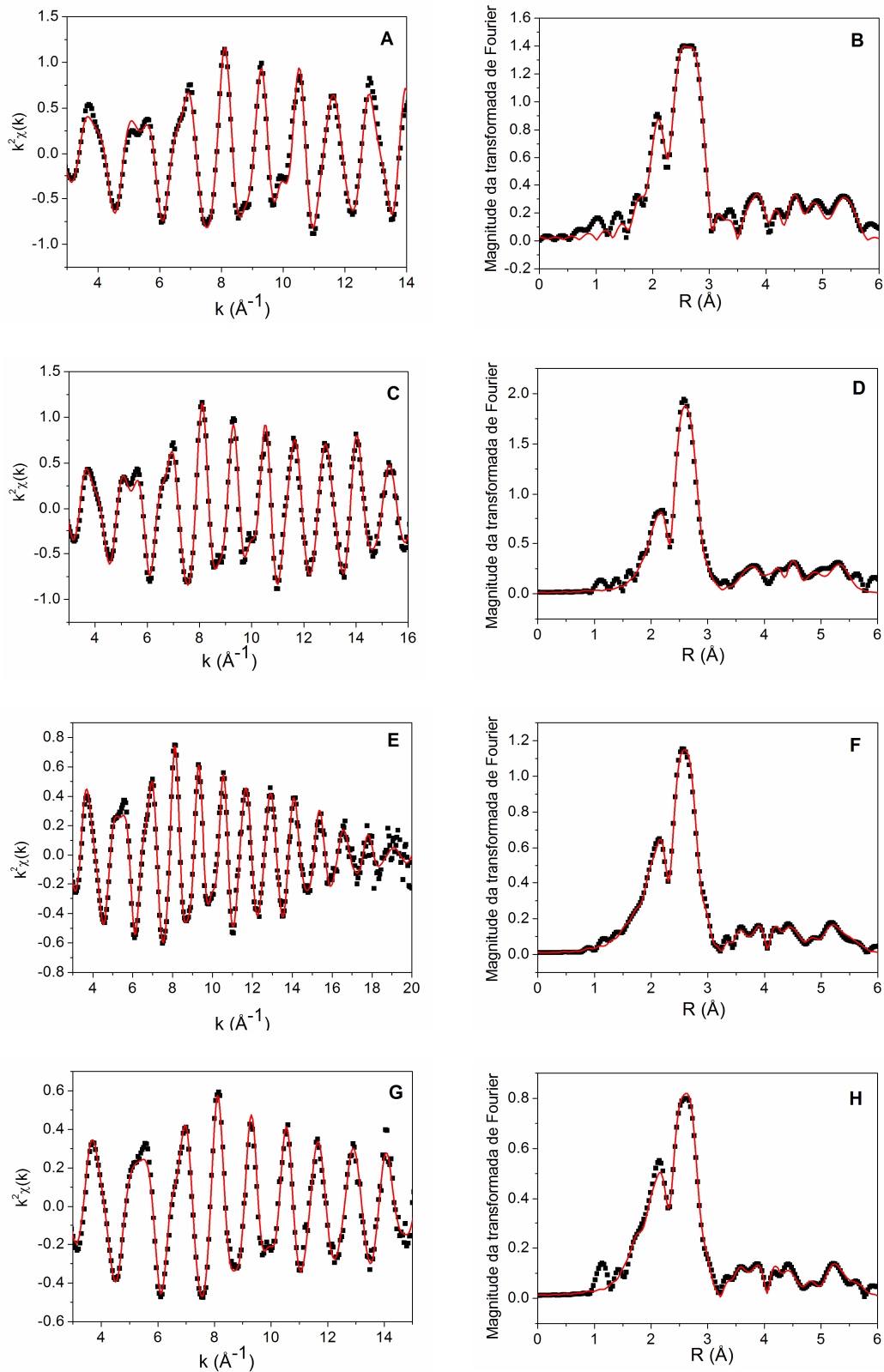


Figura 24. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S (A) e (B); 2NPCA_S (C) e (D); 2NPA_S10 (E) e (F); 2NPCA_S10 (G) e (H) pós redução. ■ dados experimentais e (—) ajuste.

Tabela 10: Parâmetros ajustados pós TPR

	Resultados			
	2NPA_S	2NPCA_S	2NPA_S10	2NPCA_S10
Amp	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)
E ₀	0	0	0	0
E _{0_O}	6,43	6,43	6,43	6,43
NP ₁	9,1 ($\pm 0,2$)	8,31 ($\pm 0,2$)	7,6 ($\pm 0,1$)	6,3 ($\pm 0,2$)
NP ₂	5,5 ($\pm 0,9$)	4,7 ($\pm 0,8$)	2,9 ($\pm 0,5$)	3,2 ($\pm 0,6$)
NP ₃	26,4 ($\pm 8,2$)	50,7 ($\pm 16,5$)	17,6 ($\pm 4,1$)	23,1 ($\pm 5,3$)
NP ₅	8,5 ($\pm 0,8$)	13,0 ($\pm 1,7$)	14,4 ($\pm 2,2$)	17,5 ($\pm 3,7$)
NP ₆	10,7 ($\pm 35,7$)	4,3 ($\pm 30,9$)	28,1 ($\pm 29,3$)	28,9 ($\pm 32,6$)
NP ₇	47,4 ($\pm 10,1$)	60,2 ($\pm 14,9$)	38,6 ($\pm 16,3$)	35,1 ($\pm 17,5$)
NP ₈	6,7 ($\pm 1,2$)	12,9 ($\pm 3,6$)	2,9 ($\pm 0,7$)	2,8 ($\pm 0,8$)
NP ₁₀	1,3 ($\pm 0,3$)	4,0 ($\pm 1,5$)	6,0 ($\pm 1,4$)	6,4 ($\pm 1,5$)
NP ₁₄	3,7 ($\pm 0,6$)	5,8 ($\pm 1,3$)	2,1 ($\pm 0,4$)	3,2 ($\pm 0,8$)
NP _{1_O}			0,3 ($\pm 0,1$)	0,3 ($\pm 0,1$)
r ₁ (Å)	2,74 ($\pm 0,00$)	2,74 ($\pm 0,00$)	2,74 ($\pm 0,00$)	2,74 ($\pm 0,00$)
r ₂ (Å)	3,89 ($\pm 0,00$)	3,90 ($\pm 0,00$)	3,88 ($\pm 0,00$)	3,88 ($\pm 0,00$)
r ₃ (Å)	3,96 ($\pm 0,01$)	4,03 ($\pm 0,01$)	4,15 ($\pm 0,00$)	4,14 ($\pm 0,01$)
r ₅ (Å)	4,79 ($\pm 0,00$)	4,78 ($\pm 0,00$)	4,77 ($\pm 0,00$)	4,78 ($\pm 0,00$)
r ₆ (Å)	5,19 ($\pm 0,00$)	5,17 ($\pm 0,00$)	5,12 ($\pm 0,01$)	5,10 ($\pm 0,01$)
r ₈ (Å)	5,49 ($\pm 0,00$)	5,49 ($\pm 0,00$)	5,39 ($\pm 0,00$)	5,41 ($\pm 0,00$)
r ₁₀ (Å)	5,45 ($\pm 0,00$)	5,46 ($\pm 0,00$)	5,58 ($\pm 0,00$)	5,58 ($\pm 0,02$)
r ₁₄ (Å)	5,46 ($\pm 0,00$)	5,47 ($\pm 0,00$)	5,52 ($\pm 0,01$)	5,57 ($\pm 0,02$)
r _{1_O} (Å)			2,02 ($\pm 0,01$)	2,06 ($\pm 0,02$)
σ^2_1 (Å ²)	0,004 ($\pm 0,000$)	0,004 ($\pm 0,000$)	0,006 ($\pm 0,000$)	0,007 ($\pm 0,000$)
σ^2_2 (Å ²)	0,008 ($\pm 0,001$)	0,008 ($\pm 0,0010$)	0,009 ($\pm 0,001$)	0,011 ($\pm 0,002$)
σ^2_3 (Å ²)	0,001 ($\pm 0,001$)	0,0140 ($\pm 0,009$)	0,001 ($\pm 0,001$)	0,002 ($\pm 0,001$)
σ^2_5 (Å ²)	0,004 ($\pm 0,000$)	0,006 ($\pm 0,001$)	0,012 ($\pm 0,001$)	0,016 ($\pm 0,001$)
σ^2_6 (Å ²)	0,003 ($\pm 0,001$)	0,003 ($\pm 0,001$)	0,009 ($\pm 0,004$)	0,009 ($\pm 0,004$)
σ^2_8 (Å ²)	0,003 ($\pm 0,001$)	0,006 ($\pm 0,002$)	0,006 ($\pm 0,001$)	0,006 ($\pm 0,001$)
σ^2_{10} (Å ²)	0,001 ($\pm 0,001$)	0,006 ($\pm 0,002$)	0,023 ($\pm 0,004$)	0,018 ($\pm 0,016$)
σ^2_{14} (Å ²)	0,004 ($\pm 0,001$)	0,007 ($\pm 0,002$)	0,012 ($\pm 0,003$)	0,013 ($\pm 0,006$)
$\sigma^2_{1_O}$ (Å ²)			0,006 ($\pm 0,003$)	0,004 ($\pm 0,003$)
cc _{3_1}	-0,000087 ($\pm 0,00002$)	-0,000066 ($\pm 0,00001$)	0,000008 ($\pm 0,00002$)	-0,000033 ($\pm 0,00001$)
cc _{4_1}	-0,000026 ($\pm 0,00000$)	-0,000017 ($\pm 0,00000$)	0,000000 ($\pm 0,00000$)	-0,000000 ($\pm 0,00001$)

Amp = S_0^2 ; E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; NP = número de coordenação para a nanopartícula; r = distância de ligação; σ^2 = fator Debye Waller; cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Pt-O. TPR = redução a temperatura programada.

Para todas as amostras observamos um aumento dos números de coordenação (em todas as esferas) quando comparamos as amostras antes e após o tratamento de redução o que indica o crescimento das partículas com esse tratamento. As amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 são mais estáveis uma vez que apresentaram um menor aumento nos números de coordenação quando comparadas às amostras 2NPA_S e 2NPCA_S. Não foram observadas grandes diferenças em relação às distâncias de ligação para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S antes e após o tratamento de redução provavelmente devido às partículas mesmo antes do tratamento de redução já não serem de tamanho tão pequeno. Já para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 observamos um aumento nas distâncias de ligação com o tratamento de redução e estes valores ficam mais próximos aos das amostras 2NPA_S e 2NPCA_S o que pode estar relacionado ao aumento do tamanho de partícula.

Devido à menor estabilidade das amostras 2NPA_S e 2NPCA_S estas não foram submetidas à reação de reforma a vapor do metano.

Nas Figuras 25 e 26 observamos os espectros das amostras a 500 e 760 °C sob atmosfera de reação assim como essas mesmas amostras a temperatura ambiente reduzida e seus ajustes da primeira esfera de coordenação. Os resultados do ajuste são apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Assim como para as amostras a 500 °C sob atmosfera redutora para o ajuste das amostras em alta temperatura sob atmosfera de reação (RVM) considerou-se que não há variação da estrutura da Pt e que mudanças no número de coordenação estão relacionadas a mudanças de forma.

Como já mencionado anteriormente, devido ao efeito da temperatura são observadas mudanças na amplitude dos espectros. Essa mudança se deve em parte à vibração do sistema representada pelo Debye Waller vibracional que a 500 °C é de 0.0107 \AA^2 e a 760 °C é de 0.0142 \AA^2 , valores muito maiores quando comparados ao valor a temperatura ambiente de 0.0042 \AA^2 . Para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 não observamos mudanças morfológicas com a mudança de atmosfera, pois tanto em atmosfera de redução como em atmosfera de reação, o valor do Debye Waller estático a 500 °C é o mesmo e a variação no número de coordenação está dentro do erro experimental. Portanto, não é possível observar através dos dados de EXAFS mudanças provocadas pela mudança na atmosfera a 500 °C. A 760 °C sob atmosfera de reação parece que as amostras mudam de morfologia quando comparadas às amostras a 500 °C o que é observado pela diminuição do número de coordenação. Logo, as partículas a 500 °C (sob atmosfera de reação ou redução) e a 760 °C

aparentam ter morfologias diferenciadas se comparadas entre si e ainda diferem da morfologia dessas mesmas amostras a temperatura ambiente. Esta variação é outro fator que influencia a amplitude dos espectros.

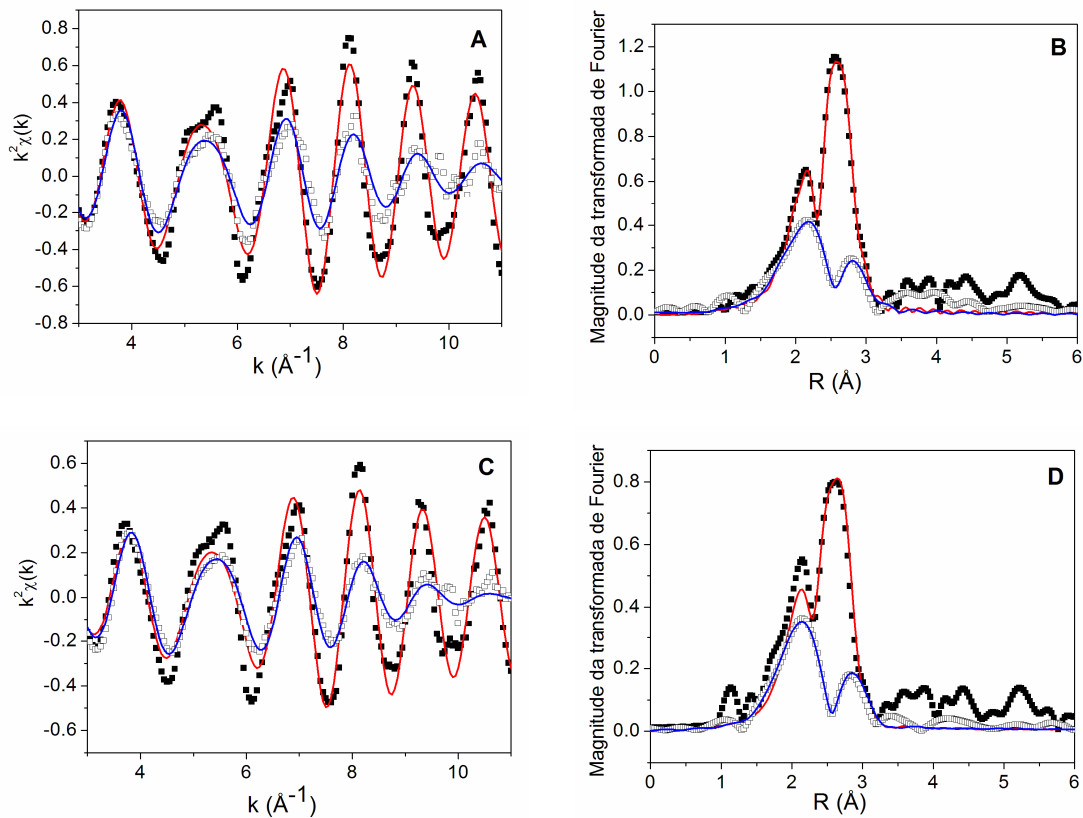


Figura25. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S10 (A) e (B); 2NPCA_S10 (C) e (D) patamar RVM 500 $^{\circ}\text{C}$. ■ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a temperatura ambiente sob atmosfera de redução e □ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a 500 $^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de reação.

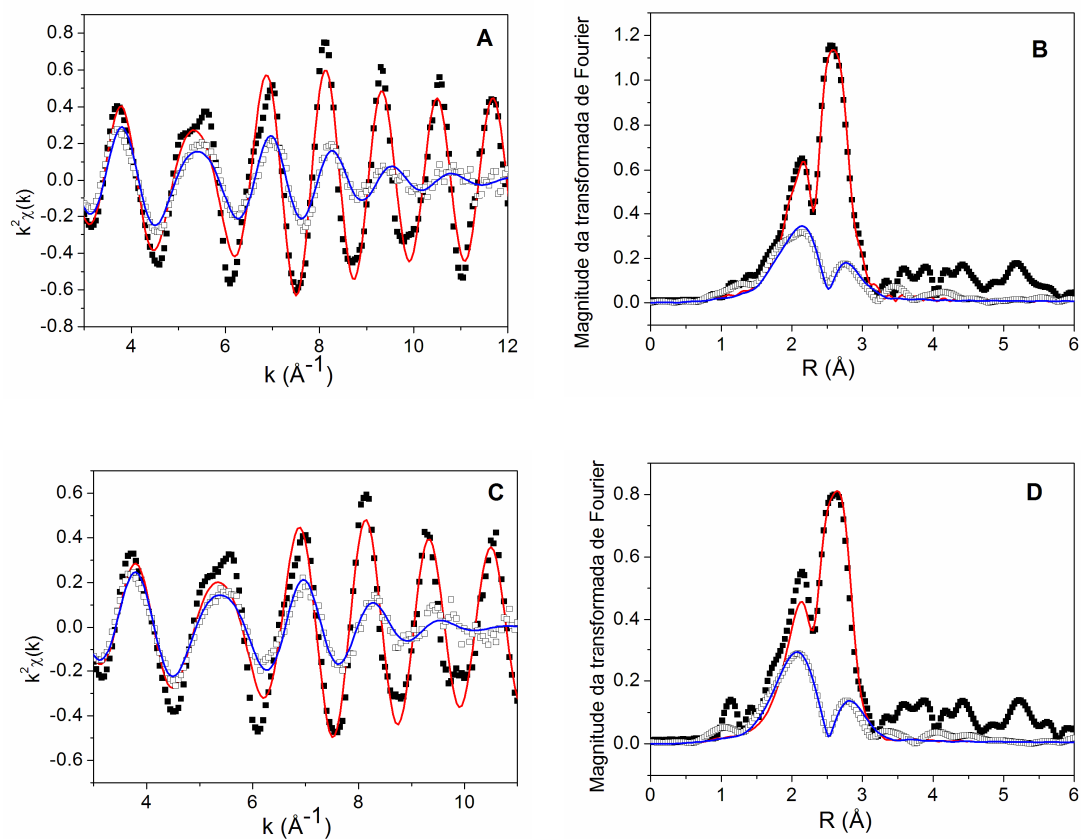


Figura 26. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S10 (A) e (B); 2NPCA_S10 (C) e (D) patamar RVM 760 °C. ■ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a temperatura ambiente sob atmosfera de redução e □ dados experimentais e (—) ajuste das amostras a 760 °C sob atmosfera de reação.

Tabela 11: Parâmetros ajustados patamar RVM 500.

Resultados		
	2NPA_S10	2NPCA_S10
Amp	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)
E_0	0	0
T_1	298	298
T_2	773	773
t_e	190	190
Amostra em atmosfera de redução a 25 °C		
NP _{1_r}	7,9 ($\pm 0,3$)	5,0 ($\pm 0,3$)
r_{1_r} (Å)	2,74 ($\pm 0,00$)	2,76 ($\pm 0,00$)
σ_e (Å ²)	0,002 ($\pm 0,000$)	0,003 ($\pm 0,000$)
σ_v (Å ²)	0,0042	0,0042
σ_T (Å ²)	0,0062	0,0072
cc _{3_1_r}	0,000001 ($\pm 0,00002$)	-0,000089 ($\pm 0,00007$)
cc _{4_1_r}	0,000000 ($\pm 0,00000$)	0,000039 ($\pm 0,00023$)
Amostra em atmosfera de RVM a 500 °C		
NP _{1_p}	8,6 ($\pm 0,8$)	5,3 ($\pm 0,4$)
r_{1_p} (Å)	2,74 ($\pm 0,01$)	2,75 ($\pm 0,00$)
σ_e (Å ²)	0,002 ($\pm 0,000$)	0,003 ($\pm 0,000$)
σ_v (Å ²)	0,0107	0,0107
σ_T (Å ²)	0,0127	0,0137
cc _{3_1_p}	-0,000052 ($\pm 0,00005$)	0,000034 ($\pm 0,00033$)
cc _{4_1_p}	-0,002221 ($\pm 0,00016$)	-0,000398 ($\pm 0,00005$)

Amp = S_0^2 ; E_0 = deslocamento na energia da borda de absorção; T_1 = temperatura ambiente (K); T_2 = temperatura do patamar de reação (K); t_e = temperatura de Einstein; NP = número de coordenação para a nanopartícula; r = distância de ligação; σ_e^2 = fator Debye Waller estrutural; σ_v^2 = fator Debye Waller vibracional; σ_T^2 = fator Debye Waller total (vibracional + estrutural); cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; O número 1 subscrito indica a 1^o esfera de coordenação; O índice r subscrito indica a amostra a temperatura ambiente, reduzida. O índice p subscrito indica a amostra sob atmosfera de reação a 500 °C. RVM = reforma a vapor do metano.

Tabela 12: Parâmetros ajustados patamar RVM 760.

Resultados		
	2NPA_S10	2NPCA_S10
Amp	0,85 ($\pm 0,01$)	0,85 ($\pm 0,01$)
E_0	0	0
T_1	298	298
T_2	773	773
t_e	190	190
σ_e (\AA^2)	0,002 (0,000)	0,003 (0,000)
Amostra em atmosfera de redução a 25 °C		
NP _{1_r}	7,7 (0,4)	5,0 (0,3)
r_{1_r} (\AA)	2,76 (0,00)	2,76 (0,00)
σ_e (\AA^2)	0,002 (0,000)	0,003 (0,000)
σ_v (\AA^2)	0,0042	0,0042
σ_T (\AA^2)	0,0062	0,0072
cc _{3_1_r}	0,000002 (0,00004)	-0,000089 (0,00007)
cc _{4_1_r}	0,000000 (0,00000)	0,000039 (0,00023)
Amostra em atmosfera de RVM a 760 °C		
NP _{1_p}	7,0 (0,6)	4,7 (0,4)
r_{1_p} (\AA)	2,76 (0,01)	2,76 (0,00)
σ_e (\AA^2)	0,002 (0,000)	0,003 (0,000)
σ_v (\AA^2)	0,0142	0,0142
σ_T (\AA^2)	0,0162	0,0172
cc _{3_1_p}	0,000996 (0,00035)	0,001266 (0,000348)
cc _{4_1_p}	-0,000094 (0,00005)	-0,000466 (0,00005)

Amp = S_0^2 ; E_0 = deslocamento na energia da borda de absorção; T_1 = temperatura ambiente (K); T_2 = temperatura do patamar de reação (K); t_e = temperatura de Einstein; NP = número de coordenação para a nanopartícula; r = distância de ligação; σ_e^2 = fator Debye Waller estrutural; σ_v^2 = fator Debye Waller vibracional; σ_T^2 = fator Debye Waller total (vibracional + estrutural); cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; O número 1 subscrito indica a 1^o esfera de coordenação; O índice r subscrito indica a amostra a temperatura ambiente, reduzida. O índice p subscrito indica a amostra sob atmosfera de reação a 500 °C. RVM = reforma a vapor do metano.

Na Figura 27 observamos o espectro da amostra 2NPA_S10 após a reação de reforma a vapor do metano juntamente com o ajuste para todas as esferas de coordenação até uma distância de 6Å. Os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 13. Como já mencionado anteriormente a razão sinal/ruído da amostra 2NPCA_S10 após a reação de reforma a vapor do metano não permitiu o ajuste do seu espectro.

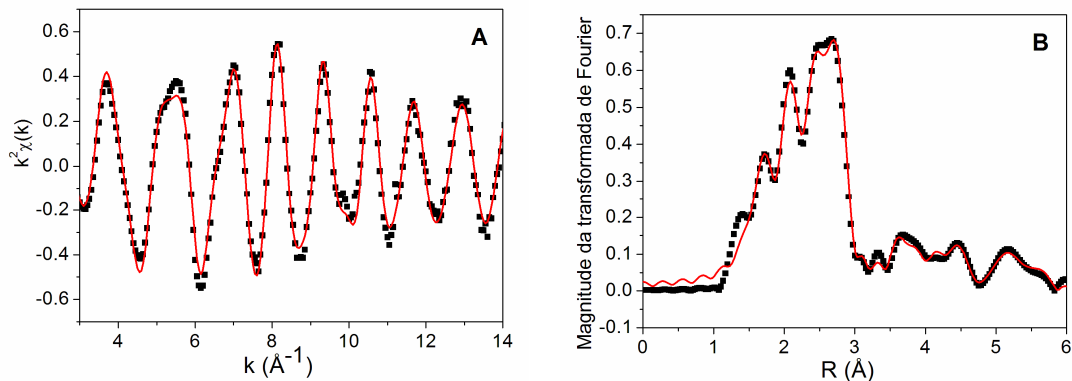


Figura 27. Oscilações de EXAFS com peso de k^2 , magnitude da transformada de Fourier e ajuste das amostras 2NPA_S10 (A) e (B) após a RVM. ■ dados experimentais e (—) ajuste.

Para a amostra 2NPA_S10 observamos que praticamente não houve variação da amostra em relação a antes do tratamento de redução mostrando assim sua estabilidade.

Alguns modelos foram realizados considerando-se apenas a primeira esfera de coordenação ajustada para os espectros em cada uma das etapas do processo. A realização de modelos com as esferas de ordem superior, que foram ajustadas para os espectros a temperatura ambiente, não foi bem sucedida. Os resultados ajustados para as esferas de coordenação superiores à primeira apresentam, por exemplo, valores de número de coordenação maiores do que os preditos no modelo para o tamanho de partícula em questão. Portanto, o ajuste dessas esferas terá que ser revisto e assim aplicar os valores a modelos teóricos para obtermos maiores informações sobre as características estruturais das nanopartículas.

Tabela 13: Parâmetros ajustados pós RVM

Resultados	
	2NPA_S10
Amp	0,85 ($\pm 0,01$)
E_0	0
E_{0_O}	6,43
NP ₁	7,1 ($\pm 0,2$)
NP ₂	3,5 ($\pm 0,5$)
NP ₃	17,2 ($\pm 7,3$)
NP ₅	6,5 ($\pm 0,9$)
NP ₆	22,6 ($\pm 16,1$)
NP ₇	10,8 ($\pm 4,5$)
NP ₈	19,4 ($\pm 12,1$)
NP ₁₀	9,6 ($\pm 3,0$)
NP ₁₄	2,8 ($\pm 1,0$)
NP _{1_O}	0,5 ($\pm 0,1$)
r_1 (Å)	2,73 ($\pm 0,00$)
r_2 (Å)	3,88 ($\pm 0,00$)
r_3 (Å)	4,14 ($\pm 0,01$)
r_5 (Å)	4,78 ($\pm 0,00$)
r_6 (Å)	5,18 ($\pm 0,00$)
r_8 (Å)	5,55 ($\pm 0,01$)
r_{10} (Å)	5,60 ($\pm 0,00$)
r_{14} (Å)	5,63 ($\pm 0,00$)
r_{1_O} (Å)	2,03 ($\pm 0,00$)
σ_1^2 (Å ²)	0,008 ($\pm 0,000$)
σ_2^2 (Å ²)	0,009 ($\pm 0,001$)
σ_3^2 (Å ²)	0,012 ($\pm 0,012$)
σ_5^2 (Å ²)	0,009 ($\pm 0,001$)
σ_6^2 (Å ²)	0,003 ($\pm 0,001$)
σ_8^2 (Å ²)	0,014 ($\pm 0,004$)
σ_{10}^2 (Å ²)	0,011 ($\pm 0,002$)
σ_{14}^2 (Å ²)	0,008 ($\pm 0,002$)
$\sigma_{1_O}^2$ (Å ²)	0,001 ($\pm 0,001$)
cc _{3_1}	-0,000065 ($\pm 0,00002$)
cc _{4_1}	-0,000002 ($\pm 0,00000$)

Amp = S_0^2 ; E_0 = deslocamento na energia da borda de absorção; NP = número de coordenação para a nanopartícula; r = distância de ligação; σ^2 = fator Debye Waller; cc₃ = terceiro cumulante; cc₄ = quarto cumulante; Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Pt-O. RVM = reforma a vapor do metano.

Através do modelo de Calvin e colaboradores [66] os raios das nanopartículas metálicas dos catalisadores após o processo de redução foram calculados, considerando geometria esférica da partícula, e estão apresentados na Tabela 14. Como este modelo leva em consideração apenas a contribuição Pt-Pt da primeira esfera de coordenação ele não se aplica às amostras que possuam contribuições da ligação Pt-O, como por exemplo, as amostras antes do tratamento de redução.

Tabela 14: Tamanho das nanopartículas após o processo de redução.

Pós TPR	Diâmetro das nanopartículas (nm)			
	2NPA_S	2NPCA_S	2NPA_S10	2NPCA_S10
	1,7	1,3	1,1	0,8

O mesmo tipo de análise proposta por Frenkel e colaboradores [67] foi realizada e apresentamos os valores do número de coordenação da primeira esfera referente a Pt-Pt (N_{Pt-Pt}) (Figura 28) e os valores da contração da ligação (ΔR) (Figura 29) em relação ao padrão também da primeira esfera de coordenação, ambos encontrados com os ajustes para cada uma das etapas do processo aos quais foram submetidas as amostras. Na Figura 28 como referência observamos “números mágicos” (linhas tracejadas) que seriam o número de átomos encontrados em um *cluster* perfeito para determinado número de coordenação. Este modelo, assim como o anterior, só leva em consideração a primeira esfera de coordenação e a ligação Pt-Pt e portanto, se aplica apenas às amostras que não possuam contribuições da ligação Pt-O significativas, pois se houvesse uma grande contribuição do oxigênio poderia levar a uma interpretação errada dos resultados. Portanto, as etapas do processo serão mostradas nas figuras a partir das amostras a 500 °C sob atmosfera de redução.

Para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S observamos que o número total de átomos dessas partículas está em torno de 55 e 147 átomos. Observamos que o tamanho das partículas da amostra 2NPA_S é maior do que para a amostra 2NPCA_S. A variação do número de coordenação observada para a temperatura de 500 °C em relação à temperatura ambiente, como já mencionado anteriormente, pode estar relacionada a mudanças morfológicas.

Para a amostra 2NPA_S10 observamos que o número de coordenação caracteriza partículas com aproximadamente 55 átomos. A amostra 2NPCA_S10 apresenta partículas com número de coordenação menor se comparada à amostra somente com Al. A variação do número de coordenação observada sugere como mencionado anteriormente variações morfológicas e podemos observar a estabilidade dessas amostras (2NPA_S10 e

2NPCA_S10) devido à pouca variação do número de coordenação. Esta maior estabilidade se deve provavelmente à presença do PVP em maior quantidade, fazendo com que as partículas permaneçam em tamanhos menores e interajam mais com o suporte, ficando mais bem ancoradas. Observamos também a contribuição do Ce na estabilidade das partículas uma vez que as amostras com Ce possuem número de coordenação menor quando comparadas às amostras somente com Al.

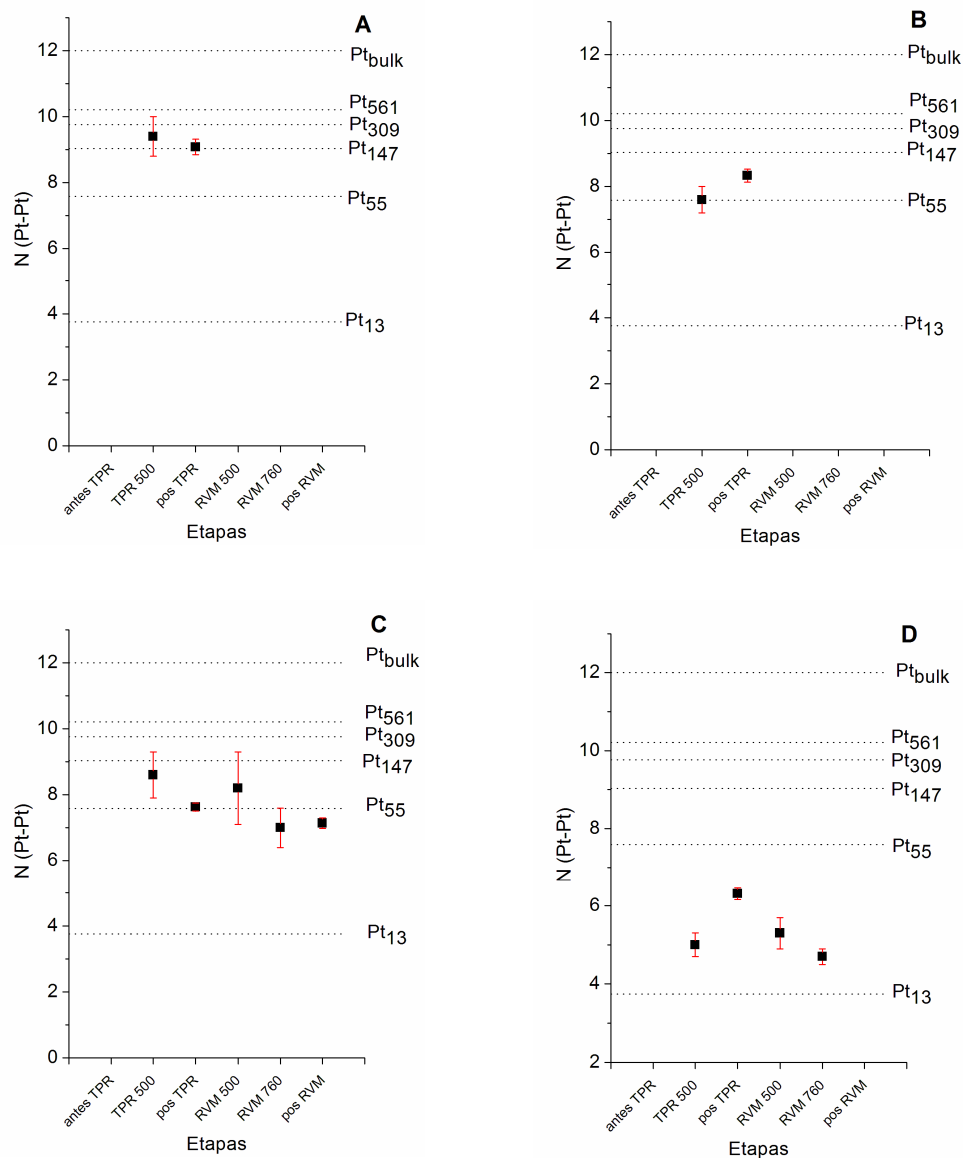


Figura 28. Evolução do número de coordenação com os tratamentos térmicos. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. ■ números de coordenação obtidos com o ajuste de EXAFS com a barra de erros; --- “números mágicos” para um *cluster* perfeito.

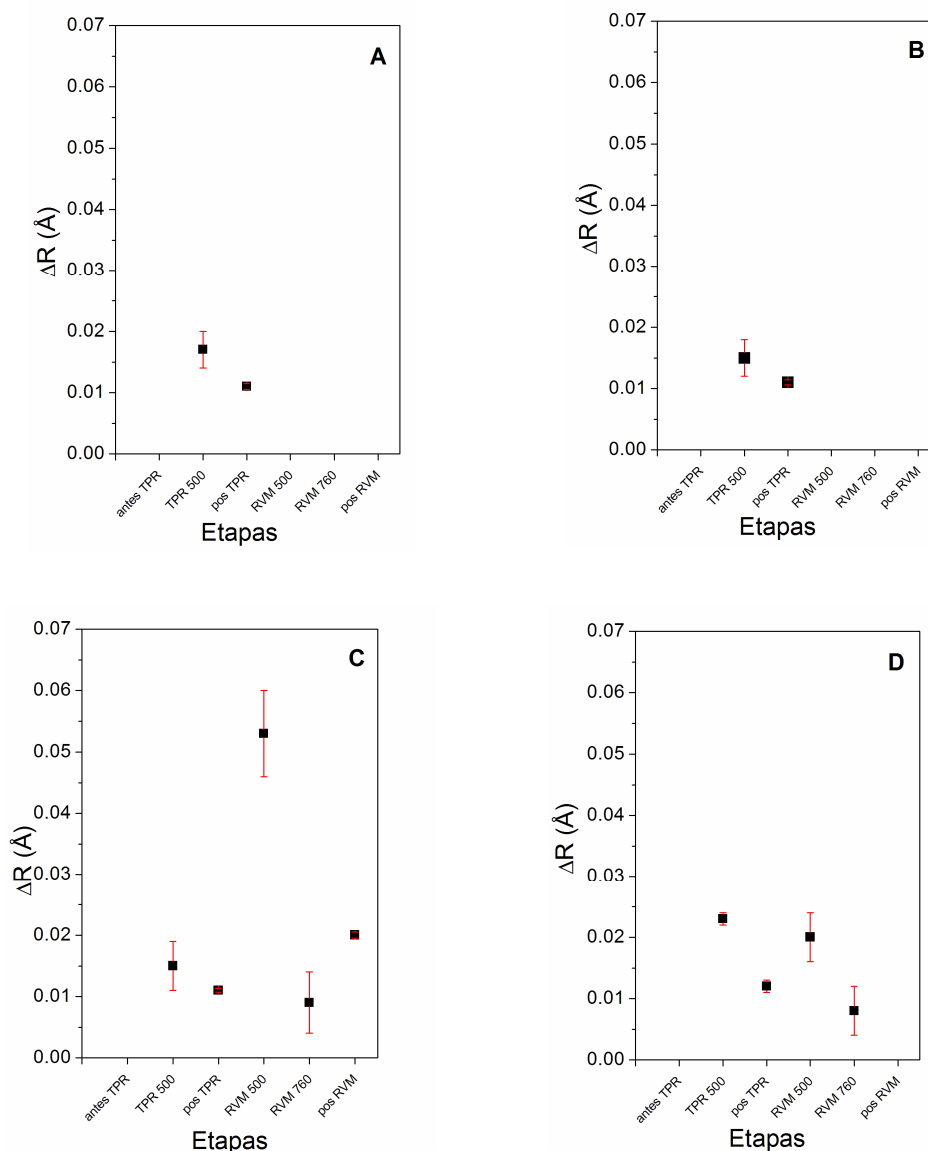


Figura 29. Evolução da variação na distância de ligação com os tratamentos térmicos. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. ■ pontos experimentais da variação das distâncias de ligação obtidos pelos ajustes de EXAFS.

Em relação à contração das ligações Pt-Pt observamos que para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S estas variam entre 0.01 e 0.02 Å em relação ao padrão. Já para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 há uma maior variação na distância de ligação ao longo dos processos. Se compararmos as amostras após o tratamento de redução com as amostras sob atmosfera de redução a 500 °C observamos que a temperatura ambiente há um relaxamento da ligação provavelmente devido à mudança morfológica provocada pela temperatura.

Para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 a 500 °C sob atmosfera de reação observamos a contração da ligação, e quando essa temperatura é aumentada para 760 °C há o relaxamento da ligação. Essa mudança mais uma vez deve estar relacionada às mudanças morfológicas.

Os resultados para o cálculo do tamanho de partícula para as amostras após o tratamento de redução considerando-se apenas a primeira esfera de coordenação e a ligação Pt-Pt (segundo ponto nos gráficos da Figura 25) estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Tamanho de partícula calculado a partir do número de coordenação obtido pelo ajuste do espectro de EXAFS.

	2NPA_S	2NPCA_S	2NPA_S10	2NPCA_S10
N	9,1	8,3	7,6	6,3
N _{TOT}	154	56	86	30
r (Å)	2,74	2,74	2,74	2,74
a ₀ (nm)	0,388	0,388	0,388	0,388
D (nm)	1,6	1,1	1,3	0,9

N = número de coordenação; N_{TOT} = número total de átomos; r = distancia de ligação (experimental, vinda do ajuste); a₀ = parâmetro de rede; D = diâmetro da partícula.

Frenkel [67] demonstrou que para clusters de ordem maior ou igual a dois ($\tau \geq 2$) a aproximação do formato da partícula para uma esfera ao invés da consideração mais realística de cubo-octaédro é aceitável. Comparando o modelo de Frenkel e o modelo de Calvin é exatamente o que observamos, uma vez que os valores dos diâmetros de partículas calculados com a aproximação esférica são bem próximos aos calculados considerando-se a partícula cubo-octaédrica.

Comparando esses resultados aos resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão das dispersões coloidais para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10, observamos que por EXAFS obtemos um menor tamanho de partícula. Esse menor tamanho de partícula obtida por EXAFS concorda com a suposição de que por microscopia não teria sido possível observar as partículas de menor diâmetro, devido ao baixo contraste da grade de microscopia devido ao excesso de PVP, e assim a amostra na realidade é constituída por uma grande população de partículas de pequeno diâmetro.

Uma vez que é conhecido o tamanho das partículas, é interessante determinar como os átomos se arranjam na partícula e principalmente como estão dispostos na superfície, uma vez que isto influenciará diretamente a atividade do catalisador.

Através do modelo de Montejano Carrizales [68] foi possível calcular a dispersão relativa à morfologia da partícula (Figura 30). A dispersão relacionada ao vértice é a única contribuição na primeira ordem do *cluster*, uma vez que a superfície desses *clusters* é somente constituída por vértices. Essa contribuição decresce rapidamente devido ao número de vértices ser constante (12) e não depender da ordem do *cluster*. A contribuição das faces quadradas e das bordas começa em $\tau = 2$ e a contribuição das faces triangulares começa em $\tau = 3$. A contribuição das bordas é maior para *clusters* menores. Essa contribuição decresce e permanece praticamente constante para *clusters* de maior ordem. A dispersão em relação às faces quadradas e triangulares aumenta com um aumento do *cluster*, chegam a um valor máximo e decrescem vagarosamente. Finalmente permanecem praticamente constantes para *clusters* de alta ordem.

Podemos observar que a geometria cubo-octaédrica é uma boa aproximação para as amostras, uma vez que os pontos experimentais apresentam pequeno desvio em relação às curvas previstas no modelo. Para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S há uma pequena variação na morfologia se compararmos às amostras a 500 °C e temperatura ambiente em atmosfera de redução. Essa pequena variação se deve provavelmente ao tamanho das partículas por não serem tão pequenas. Observamos ainda, que ambas as amostras apresentam *cluster* da ordem de 2-3 e que para esta ordem de *cluster* há uma presença maior de átomos em sítios do tipo bordas do que dos outros tipos.

A 500 °C tanto em atmosfera de reação como em atmosfera de redução as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 apresentam praticamente as mesmas características morfológicas. A 760 °C para estas amostras considerando apenas a dispersão em relação às bordas e vértices vemos que estas são maiores do que as dispersões em relação a quadrados e triângulos isso faz com que os catalisadores sejam mais ativos a 760 do que a 500 °C uma vez que o metano é ativado nas superfícies com átomos de baixa coordenação. Além disso, a amostra com Ce apresenta um número ainda maior de átomos de baixa coordenação, devido ao seu menor tamanho de partícula, fazendo com que essa seja mais ativa do que a amostra somente com Al.

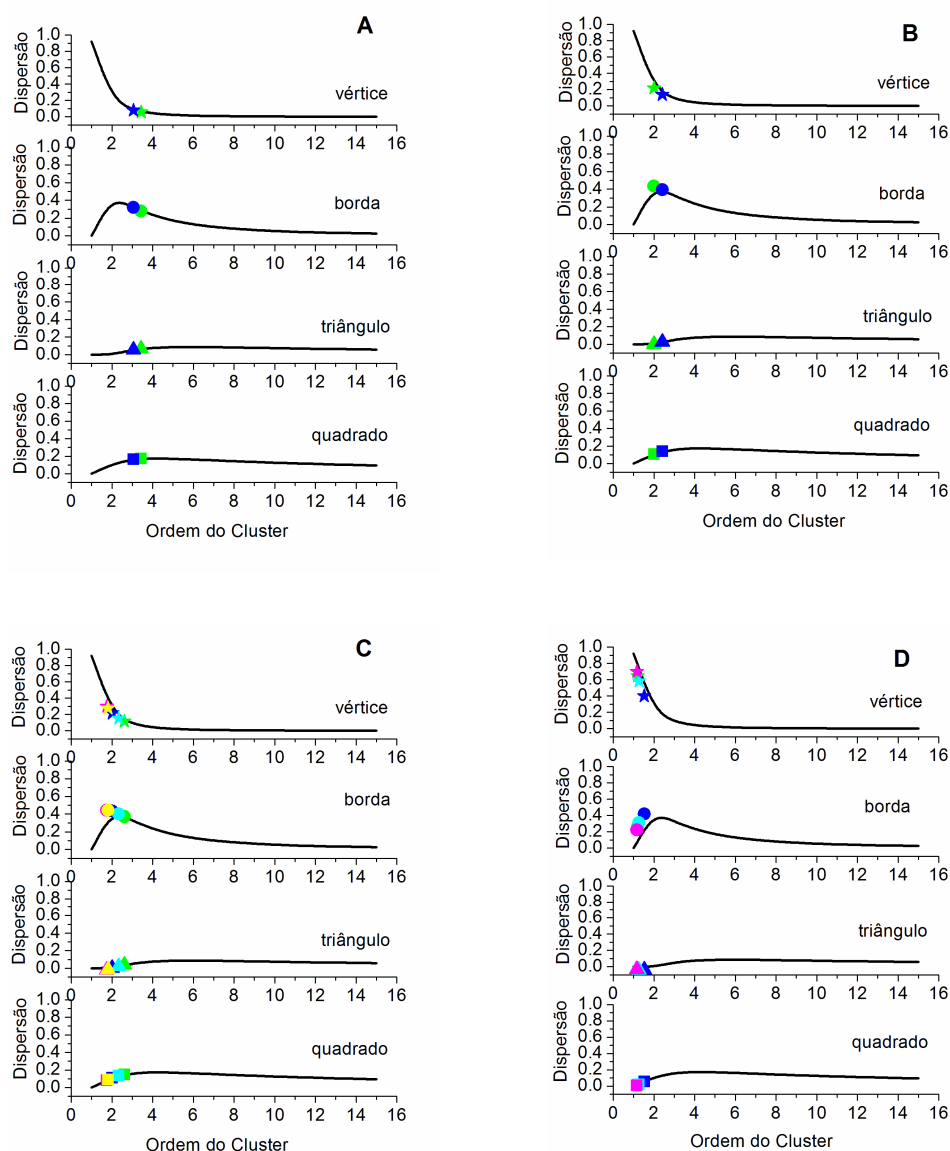


Figura 30. Dispersão para cada característica geométrica em função da ordem do cluster. (A) 2NPA_S, (B) 2NPCA_S, (C) 2NPA_S10, (D) 2NPCA_S10. As cores dos símbolos correspondem à cada etapa do processo sendo: (—) patamar TPR 500 0C, (—) pós TPR, (—) patamar RVM 500, (—) patamar RVM 760, (—) pós RVM. A linha corresponde ao comportamento previsto pelo modelo.

Portanto, segundo o modelo proposto, no tamanho de partícula em questão (1-2 nm) há um maior número de átomos de baixa coordenação (localizados nas bordas e vértices) os quais parecem aumentar com o acréscimo da temperatura provavelmente devido a mudanças morfológicas favorecendo a ativação do metano na superfície do catalisador.

Medidas de XANES foram realizadas durante o aquecimento tanto em condições de redução como em condições de reação. A comparação dos espectros na borda L_3

iniciais e finais de cada etapa do processo está mostrada na Figura 31 sendo que o conjunto completo dos espectros estão mostrados nas Figuras 1 e 2 respectivamente, do Anexo A. Os espectros dos padrões de Pt⁰ e PtO₂ são mostrados para comparação.

A análise qualitativa dos espectros de XANES está em concordância com os dados de EXAFS, indicando que em todas as amostras inicialmente as nanopartículas estão parcialmente oxidadas. O processo de redução é acompanhado pela diminuição significativa da intensidade da linha branca, como esperado. Com o resfriamento e sob atmosfera de RVM há uma pequena oxidação das partículas vista pelo aumento da linha branca, porém com o aumento da temperatura as partículas voltam ao estado reduzido. Não há variação no estado de oxidação das amostras com o aumento de temperatura de 500 para 760 °C sob condições de reação.

Uma vez que as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S apresentam um maior tamanho de partícula elas encontram-se menos oxidadas, inicialmente se reduzem muito mais rapidamente do que as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 que por possuírem um menor tamanho de partícula sofrem uma maior influência do suporte e demoram mais para se reduzirem completamente.

Além disso, observamos que a amostra 2NPA_S10 quando resfriada e submetida à atmosfera de reação apresenta uma re-oxidação maior do que a amostra 2NPCA_S10 mostrando mais uma vez a estabilidade conferida pelo Ce e sua influência nos processos de oxi-redução das partículas.

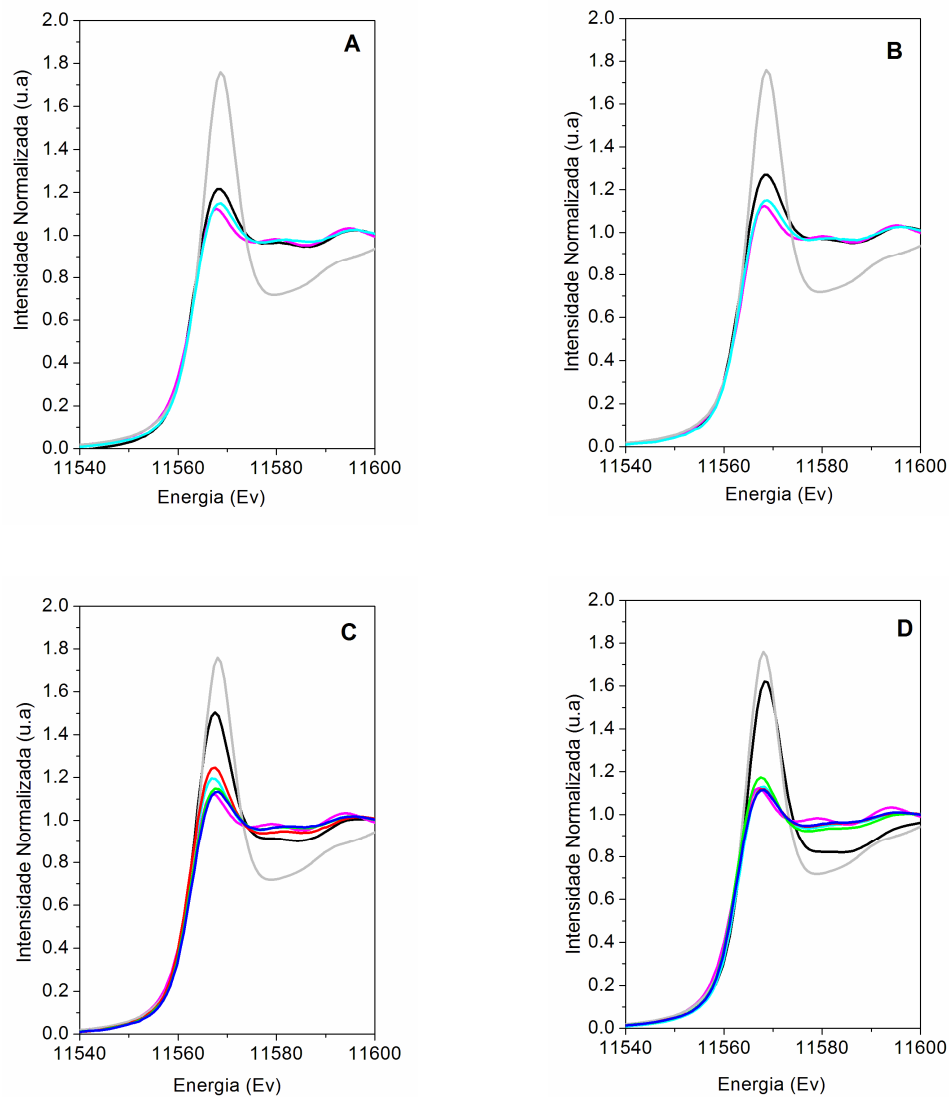


Figura 31. Comparação entre espectros de XANES iniciais e finais de cada etapa do processo. (A) 2NPA_S, (B) 2NPCA_S, (C) 2NPA_S10, (D) 2NPCA_S10. Onde (—) padrão de Pt⁰; (—) padrão de PtO₂; (—) início da redução, (—) patamar redução, (—) pós redução; (—)patamar RVM 500 °C; (—) patamar RVM 760 °C.

Na Figura 32 observamos os resultados obtidos pelo espectrômetro de massas durante a reação de reforma a vapor do metano durante os experimentos de XAFS. A região I corresponde ao aquecimento da temperatura ambiente a 500 °C onde observamos a formação dos produtos H₂, CO e CO₂. A região II corresponde ao patamar a 500 °C onde se observa a predominância na formação de H₂ em relação aos outros produtos. Observa-se uma maior formação de CO₂ do que de CO. A região III corresponde ao aquecimento de 500 a 760 °C onde observamos um aumento na formação de H₂ e um aumento pouco pronunciado em relação ao CO e CO₂. A mais alta temperatura há uma maior formação de CO do que de CO₂.

Este comportamento é observado para as duas amostras (2NPA_S10 e 2NPCA_S10). Para os resultados do espectrômetro de massas durante o tratamento de redução não é observado consumo de H₂ nem a liberação de nenhum outro composto que pudesse estar aderido ao catalisador para nenhuma das amostras. A não observância do consumo de H₂ se deve provavelmente a este ser muito pequeno, uma vez que as amostras estavam pouco oxidadas, não tendo o espectrômetro sensibilidade para detectá-lo. Por isso, os resultados não serão apresentados.

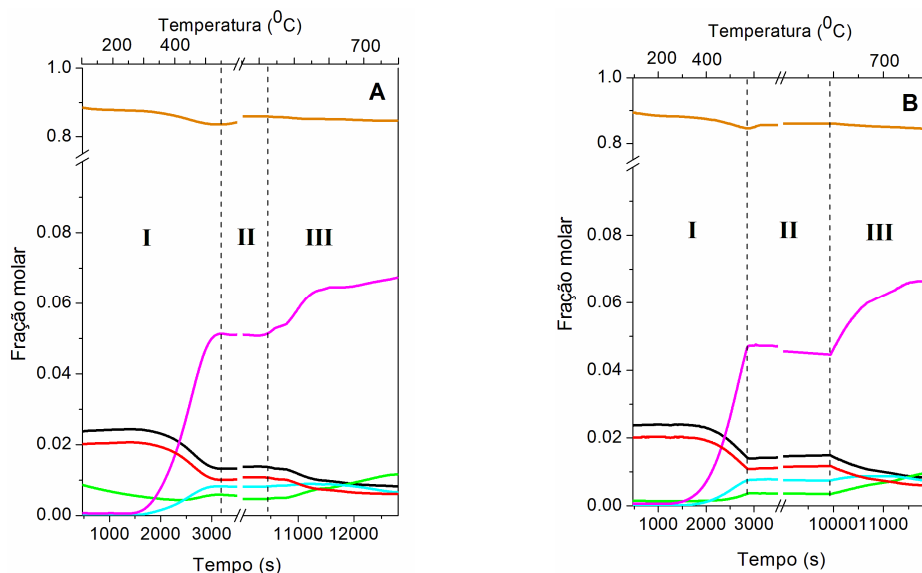


Figura 32. Resultados obtidos pelo espectrômetro de massas durante a reação de reforma a vapor do metano durante os experimentos de XAS. (A) 2NPA_S10 e (B) 2NPCA_S10. (—) H₂O, (—) CO, (—) CO₂, (—) H₂, (—) CH₄, (—) He

Os espectros normalizados de XANES nas bordas L₂ e L₃ das amostras em temperatura ambiente como nos patamares em atmosfera de redução e reação em comparação com a folha de Pt estão mostrados nas Figuras 1 e 2 do Anexo B. As amostras praticamente não apresentaram mudanças de energia na borda de absorção para nenhuma das duas bordas (L₂, L₃) em relação à folha de Pt. Os resultados da integração das áreas geradas pela diferença entre as amostras e o padrão encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16: Área da diferença entre as amostras e os padrões para as bordas L_2 e L_3 .

	Antes TPR		Patamar TPR		Pós TPR		RVM 500		RVM 760		Pós RVM	
	ΔA_3	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_2
2NPA_S	2,13	-0,48	0,06	-0,5	0,13	0,69						
2NPCA_S	2,3	0,59	0,02	-0,06	0,14	0,17						
2NPA_S10	3,08	0,84	0,21	0,10	0,73	0,45	0,19	0,27	-0,17	0,23	0,73	0,22
2NPCA_S10	3,62	1,97	-0,11	0,38	0,2	1,44	0,004	0,52	-0,13	0,62	0,57	0,22

Para quantificar esses efeitos eletrônicos estimamos as mudanças na banda d da Pt. A mudança no número total de estados na banda d desocupados da amostra em relação à folha de Pt (f_d) foram calculados. O número de estados não ocupados na amostra foram calculados usando 1.6 como o número de estados desocupados 5d da Pt [75]. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados de f_d e h_{T_s}

	Antes TPR		Patamar TPR		Pós TPR		RVM 500		RVM 760		Pós RVM	
	f_d	h_{T_s}	f_d	h_{T_s}	f_d	h_{T_s}	f_d	h_{T_s}	f_d	h_{T_s}	f_d	h_{T_s}
2NPA_S	0,25	1,99	-0,03	1,56	0,06	1,70						
2NPCA_S	0,34	2,15	0,00	1,60	0,02	1,63						
2NPA_S10	0,46	2,34	0,03	1,66	0,13	1,80	0,04	1,67	-0,01	1,60	0,11	1,78
2NPCA_S10	0,61	2,57	0,01	1,62	0,12	1,80	0,04	1,66	0,03	1,64	0,09	1,74

O valor de h_{T_s} é diretamente proporcional ao número de estados desocupados e portanto inversamente proporcional à densidade eletrônica. Logo, quanto maior o valor de h_{T_s} mais oxidada está a amostra.

Se compararmos as amostras antes do TPR observaremos que as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S possuem menores valores de h_{T_s} confirmando estarem mais reduzidas em relação às amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10. Isso já havia sido observado com os dados de EXAFS uma vez que o tamanho de partícula para as amostras 2NPA_S e 2NPCA_S é maior e, portanto as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 por apresentarem menor tamanho de partícula sofrem maior influência do suporte e estão mais oxidadas.

Com o aumento da temperatura sob atmosfera de redução observamos uma diminuição do h_{T_s} indicando o processo de redução das amostras o que está em concordância com os dados dos espectros de XANES onde durante esse processo observamos uma diminuição da intensidade da linha branca. O pequeno aumento do h_{T_s} com a diminuição da temperatura também já havia sido observado nos espectros de XANES indicando uma leve re-oxidação das amostras.

Para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 sob atmosfera de reação a 500 °C observamos que o valor de h_{T_s} é ligeiramente maior que o valor encontrado a 500 °C sob

atmosfera de redução. Esse aumento, indica a diminuição da densidade eletrônica e que portanto sob atmosfera de reação as amostras se apresentam mais oxidadas. Isso nos leva a concluir que a análise de XANES somente na borda L_3 não permite uma boa avaliação das configurações eletrônicas para a Pt uma vez que nos espectros de XANES na borda L_3 as amostras pareceram completamente reduzidas. Portanto, a combinação da análise das bordas L_2 e L_3 permitiu observar uma diminuição da densidade eletrônica que provavelmente se deve à reação, ou seja, está relacionada com as transições eletrônicas que ocorrem durante a reação entre os reagentes e a superfície do catalisador.

Com o aumento da temperatura para $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de reação observamos uma diminuição no valor de h_{T_s} para as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 indicando que a amostras nesta temperatura estão mais reduzidas do que a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mais uma vez, essa variação na densidade eletrônica está provavelmente relacionada a transições eletrônicas que ocorrem durante a reação entre os reagentes e a superfície do catalisador. Para a amostra 2NPCA_S10 esta diminuição é menos pronunciada provavelmente devido ao efeito da céria do suporte que promove um maior recobrimento das partículas fazendo com que estas tenham uma maior densidade eletrônica.

Com o final da reação, a temperatura ambiente, temos um aumento do valor de h_{T_s} logo temos amostras mais oxidadas do que sob atmosfera de reação porém mais reduzidas do que no início do processo antes do tratamento de redução.

Portanto, através dos espectros de XANES e EXAFS foi possível observar o comportamento eletrônico e morfológico das amostras em condições de reação.

5.3.2 Estudos catalíticos

A desidrogenação do ciclohexano foi utilizada para calcular a dispersão aparente da Pt nos catalisadores e os resultados estão na Tabela 18 onde também se encontra a taxa de reação.

A taxa de reação de desidrogenação do ciclohexano a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentou-se ligeiramente maior para o catalisador sem promotor do que para os catalisadores com promotores. Isso se deve provavelmente a um maior recobrimento das partículas pelo suporte dos catalisadores que contém promotores. Assim como a dispersão dos catalisadores 2NPA_S e 2NPCA_S foi menor devido ao maior tamanho das partículas. Além do maior tamanho de partícula o catalisador 2NPCA_S sofre ainda com o recobrimento do suporte diminuindo ainda mais sua dispersão.

Tabela 18: Taxa de reação para a desidrogenação do ciclohexano a 270 °C e dispersão aparente

Catalisadores	Taxa de reação (mol/gcat.h) 270 °C	Dispersão aparente (%)
2NPA_S	0,06 ($\pm 0,000027$)	20,5
2NPCA_S	0,03 ($\pm 0,00126$)	10,2
2NPA_S10	0,16 ($\pm 0,000109$)	54,5
2NPCA_S10	0,14 ($\pm 0,00106$)	47,8
2NPCZA_S10	0,08 ($\pm 0,00035$)	27,3

Esses dados estão em concordância com os resultados obtidos com o estudo de XANES nas bordas L₂ e L₃ da Pt que também mostraram um maior recobrimento para as amostras contendo promotores.

A Figura 33 apresenta o ajuste à equação de Arrhenius dos dados experimentais obtidos por intermédio da reação de reforma a vapor do metano para os catalisadores 2NPA_S10, 2NPCA_S10 e 2NPCZA_S10.

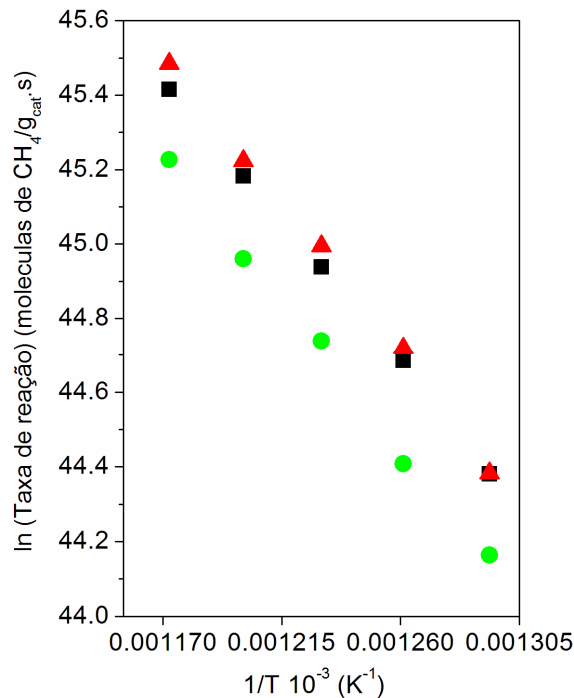


Figura 33. Ajuste dos dados experimentais obtidos na reforma a vapor do metano à equação de Arrhenius. Sendo ■ 2NPA_S10, ■ 2NPCA_S10 e ■ 2NPCZA_S10

Os valores da energia de ativação aparente estão apresentados na Tabela 19 juntamente com os valores de TOF_{CH₄} (s⁻¹). O TOF_{CH₄} foi calculado dividindo-se o valor da

velocidade da reação a 500 °C pela densidade de sítios calculada pela reação de desidrogenação.

Tabela 19: Energia de Ativação aparente e TOF.

Catalisadores	Energia de ativação aparente (kJ/mol)	TOF (s ⁻¹) 500 °C
2NPA_S10	74,2	0,56
2NPCA_S10	70,4	0,64
2NPCZA_S10	73,4	0,90

Os valores de energia de ativação aparente são muito próximos e, portanto, dentro da faixa de erro da medida podendo ser considerados iguais. Estes valores estão de acordo com os valores relatados na literatura por Wei e Iglesia que encontraram $E_{ap}^a = 75$ kJ/mol para catalisadores de Pt/ZrO₂ 1,6 % em massa de Pt e E_{ap}^a de aproximadamente 72 kJ/mol para catalisadores Pt/12CeO₂-Al₂O₃ com 1% em peso de Pt [77].

Considerando-se que a dissociação da molécula de metano é uma reação sensível à estrutura do catalisador [78], que os catalisadores foram preparados com dispersões coloidais com partículas de mesmo tamanho e forma pode-se inferir que o aumento do TOF_{CH₄} e, portanto a atividade do catalisador, é dependente do suporte utilizado estando de acordo com resultados observados em trabalhos anteriores para catalisadores de Pd/xCeO₂-Al₂O₃, obtidos por impregnação convencional, onde os valores de TOF_{CH₄} aumentam com o aumento da carga de Ce.

Portanto, é razoável considerar o mecanismo de reação para explicar a diferença de TOF_{CH₄} apresentada entre os catalisadores.

Um mecanismo bastante aceito, para explicar a reação de reforma a vapor, foi proposto por Wei e colaboradores [9, 77] onde o metano se decompõe a carbono quimissorvido (C*). Essa espécie de carbono pode se acumular na superfície do metal diminuindo as taxas relativas de ativação do metano. Este carbono pode ser removido da superfície do metal pela reação com o oxigênio da superfície produzindo CO.

Assim sendo, 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 metano e nos quais as etapas de ativação do metano e remoção do carbono estão em equilíbrio. Provavelmente então, a etapa de remoção do carbono é favorecida pela adição de promotores.

Logo, através desse sistema foi possível observar as propriedades eletrônicas e estruturais dos catalisadores e uma vez que as amostras possuíam uniformidade no tamanho das partículas através da variação do suporte pode-se notar como a adição de promotores influencia na atividade desses catalisadores na reação de reforma a vapor do metano.

6. CONCLUSÕES

- A utilização do etilenoglicol como agente redutor na preparação levou a obtenção de partículas com uma distribuição relativamente estreita de tamanho de partículas com pequeno diâmetro provavelmente devido ao etilenoglicol ser um agente redutor mais forte do que outros álcoois;

- O método de síntese empregado deu origem a nanopartículas monocristalinas e bem dispersas devido à adição simultânea do agente precursor metálico e do agente redutor. Outro parâmetro que contribuiu para isto foi o etilenoglicol atuar não só como agente redutor, mas também como agente protetor das partículas, evitando a aglomeração;

- A etapa de adição das partículas ao gel não provocou a aglomeração das mesmas e também não influenciou na cristalinidade do precursor formado;

- Através dos dados de EXAFS foi possível obter características estruturais das amostras como número de coordenação, distância de ligação e desordem do sistema e a partir desses foi possível constatar que as amostras 2NPA_S10 e 2NPCA_S10 são mais estáveis devido à presença de uma maior quantidade de PVP e que a adição do Ce auxilia ainda mais a estabilidade das partículas;

- A variação no número de coordenação das amostras em alta temperatura quando comparado com o número de coordenação a baixa temperatura sugere que ocorram mudanças na morfologia das amostras a altas temperaturas fazendo com que nessas condições as amostras apresentem um maior número de átomos de mais baixa coordenação;

- A amostra com Ce, devido ao menor tamanho de partículas, possui um número maior de átomos de baixa coordenação do que a amostra somente com Al fazendo com que seja mais ativa para a reação de reforma a vapor do metano;

- A variação na densidade eletrônica foi observada através do estudo das bordas L_2 e L_3 da Pt e mostrou que inicialmente as amostras se apresentam bastante oxidadas e que após a redução e mesmo durante a reação se reduzem se aproximando à folha de Pt em concordância com os dados de EXAFS.

- A taxa de reação de desidrogenação do ciclohexano a 270 °C apresentou-se ligeiramente maior para o catalisador sem promotor do que para os catalisadores com promotores. Isso se deve provavelmente a um maior recobrimento das partículas pelo suporte dos catalisadores que contém promotores. Assim como a dispersão dos catalisadores 2NPA_S e 2NPCA_S foi menor devido ao maior tamanho das partículas além do recobrimento pelo suporte.

- 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 metano e nos quais as etapas de ativação do metano e remoção do carbono estão em equilíbrio. Além disso, o aumento no número de átomos de baixa coordenação também promove uma maior atividade. Portanto, a remoção do carbono e o aumento no número de átomos de baixa coordenação na superfície são favorecidos pela adição de promotores o que faz com que esses catalisadores sejam mais ativos para a reação de reforma a vapor do metano.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Realizar medidas de XAFS *in situ* nas bordas do Ce e Zr nas mesmas condições realizadas nesse trabalho (tratamento de redução e reforma a vapor do metano);

- ❖ Realizar medidas de XAFS *in situ* na reação de oxidação parcial do metano;

Com essas medidas tentar esclarecer melhor o papel do suporte das reações de reforma do metano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Disponível em: www.estado.estadao.com.br/editorias/2003/06/15/ger011.html. Acesso em: 08 fev. 2009.
- [2] DE JONG, K. P. Assembly of solid catalysts. **CatTech**, v. 2, p. 87-95, 1998
- [3] GORIŠEK, P. et al. The reduction of hexachloroplatinic (IV) acid on the surface of alumina. **Acta Chimica Slovenica**, v. 51, p. 203-211, 2004.
- [4] SOMORJAI, G. A.; PARK, J. Y. Molecular factors of catalytic selectivity. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 47, p. 9212-9228, 2008;
- [5] ARMOR, J. N. Membrane catalysis: Where is it now, What needs to be done? **Catalysis Today**, v. 25, p. 199-207, 1995
- [6] Disponível em: <http://www.celulaacombustivel.com.br>. Acesso em 08 fev. 2009.
- [7] NIEMANTSVERDIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis** 3 ed. Alemanha: WILEY-VCH, 2007. 325 p.
- [8] ROSTRUP-NIELSEN, J. in: ANDERSON, J. R. **Catalysis – Science and Technology** Berlin: Springer, 1984. vol 5.
- [9] WEI, J.M., IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004;
- [10] LARSEN, J. H.; CHORKENDORFF, I. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. **Surface Science Reports**, v. 35, p. 163-222, 1999;
- [11] BENGAARD, H. S. et al. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365-384, 2002
- [12] KOBOSEV, I., KOBOSEV, N. I. **Acta. Physicochim.** URSS 9 (1938) 1
- [13] BORESKOV, G. K., CHESALOVA, V. S. **Zh. Fiz. Khim.**, Rússia, v. 30, p. 2560, 1956.

- [14] BORESKOV, G. K., SLINKO, M. G., CHSALALOVA, V. S. **Zh. Fiz. Khim.**, Rússia, v. 30, p. 2787, 1956.
- [15] POLTORAK, O. M., BORONIN, V. S. **Zh. Fiz. Khim.**, Rússia, v. 39, p.1476, 1965;
- [16] BOUDART, M. et al. On the specific activity of platinum catalyts. **Journal of Catalysis**, v. 6, p. 92-99, 1966;
- [17] BOUDART, M. Catalysis by supported metals. **Adv. Catal.**, v. 20, p. 153-166, 1969.
- [18] CARTER, J. L., CUSUMANO, J. A., SINFELT, J. H. Catalysis over Supported Metals. V. The Effect of Crystallite Size on the Catalytic Activity of Nickel. **J. Phys. Chem.**, v. 70, p. 2257-2263, 1966;
- [19] YATES, D. J. C., SINFELT, J. H. The catalytic activity of rhodium in relation to its state of dispersion. **J. Catal.**, v. 8, p. 348-358, 1967.
- [20] VAN SANTEN, R. A. Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships. **Acc. Chem. Res.**, v. 42, p. 57-66, 2009.
- [21] POOLE, C. P. JR., OWENS, F. J. **Introduction to nanotechnology**. Nova Iorque: Willey Interscience, 2003. 328 p.
- [22] LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals formation and color. **Materials Today**, v.7, p.26-31, 2004.
- [23] SCHLÖGL, R., HAMID, S. B. A. Nanocatalysis: Mature Science Revisited or Something Really New? **Angew. Chem. Int.** v. 43, p. 1628-1637, 2004.
- [24] TURKEVICH, J., KIM, G. Palladium: Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size **Science** v. 169, p.873-879, 1970.
- [25] SOMORJAI, G. A., BORODKO, Y. G. Research in Nanosciences – Great Opportunity for Catalysis Science. **Catal. Lett.** v. 76, p. 1-5, 2001.
- [26] KUNG, H. H., KUNG, M. C. Heterogeneous catalysis: what lies ahead in nanotechnology **Appl. Catal.** v. 246, p. 193-196, 2003.

- [27] KUNG, H. H., KUNG, M. C. En route to complete design of heterogeneous catalysts **Top. Catal.** v. 34, p. 77-83, 2005.
- [28] RIOUX, R. **The Synthesis, characterization and catalytic reaction studies of monodisperse platinum nanoparticles in mesoporous oxide materials**, Tese de Doutorado – University of California, Berkeley, 2006
- [29] LA MER, V. K., DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **J. Am. Chem. Soc.** v. 72, p. 4847-4854, 1950
- [30] ZANCHET, D.; HALL, B. D.; UGARTE, D. Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles, **Journal of Physics Chemistry B**, v. 104, p.11013-11018, 2000.
- [31] ZANCHET, D. **Nanopartículas de ouro coloidais: estudo de modificações estruturais e formação de supercristais auto-organizados**, Tese de Doutorado – IFGW, Unicamp, Campinas, 1999
- [32] ZANCHET, D. et al. Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles, **Chemical Physics Letters**, v. 323, p. 167-172, 2000.
- [33] ZANCHET, D.; MORENO, M. S.; UGARTE, D. Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals, **Physical Review Letters**, v. 82, p. 5277-5280, 1999.
- [34] LEITE, E. R. Nanocrystals assembled from the bottom up. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 537-554, 2004.
- [35] TOSHIMA, N.; NAKATA, K.; KITO, H. Giant platinum clusters with organic ligands: preparation and catalysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 265, p. 149-153, 1997
- [36] ZANCHET, D. **Nanopartículas de ouro passivadas com tióis: caracterização estrutural e formação de supercristais alto-organizados**. Tese. Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2000
- [37] SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 100, p. 77-92, 1988.

- [38] BARRERA, A.; Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.34, p. 97-111, 2001;
- [39] WARD, D. A., KO, E. I. Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 34, p. 421-433, 1995
- [40] 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.** UFSCar, São Carlos, 2005
- [41] GITZEN, W. H. Alumina as a Ceramic Material. **The American Ceramic Society**, v. 1145, p. 121-199, 1970.
- [42] OBERLANDER, R. K. **Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties.** Nova Iorque: Academic Press, 1984, p. 63, v.3.
- [43] 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. 10-16, 1993
- [44] WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum **Alcoa Laboratories** 1987.
- [45] CESQUINI, R.G. **Síntese de aluminas utilizando-se o metono sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação.** Campinas, UNICAMP, 2004
- [46] TSUKADA, T. et al. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. **Journal mater chemistry**, v 9, p. 549-553, 1999.
- [47] YAO, H. C.; YAO, Y. F. Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage. **Journal of Catalysis**. v. 86, p. 254-265, 1984
- [48] ADACHI, G.-Y., MASUI, T. in: TROVARELLI, A. **Catalysis by Ceria and Related Materials** Londres: Imperial College Press 2002, p. 51, vol 3.

- [49] WEY, M. et al. Effects of metal precursor in the sol-gel synthesis on the physicochemical properties of Pd/Al₂O₃-CeO₂ catalyst: CO oxidation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2166-2172, 2006.
- [50] FORNASIERO, P. et al. Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. **Journal of Catalysis**. v. 151, p. 168-177, 1995
- [51] FORNASIERO, P. et al. Relationships between Structural/Textural Properties and Redox Behavior in Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Mixed Oxides. **Journal of Catalysis**. v. 187, p. 177-185, 1999
- [52] MAMONTOV, E., et al. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. **J. Phys. Chem. B.**, v. 104, p. 11110 -11116, 2000
- [53] NAGAI, Y. et al. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1). **Catalysis Today**, v. 74, p. 225-234, 2002
- [54] DUTTA, G. et al. Reducibility of Ce_{1-x}Zr_xO₂: Origin of Enhanced Oxygen Storage Capacity. **Catalysis Letters**. v. 108, p. 165-172, 2006
- [55] BOUDART, M. Model catalysts: reductionism for understanding. **Top. Catal.** v. 13, p. 147-149, 2000.
- [56] RIOUX, R. M., SONG, H., HOEFELMEYER, J D., YANG, P., SOMORJAI, G. A. High-surface-area catalyst design: synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica. **J. Phys. Chem. B.** v. 109, p. 2192-2202, 2005
- [57] VAZQUEZ, A. et al. X-ray diffraction, FTIR, and NMR characterization of sol-gel alumina doped with lanthanum and cerium. **J. Solid State Chem.** v. 128, p. 161-168, 1997

- [58] BERA, P. et al. Structural investigation of combustion synthesized Cu/CeO₂ catalysts by EXAFS and other physical techniques: Formation of a Ce_{1-x}Cu_xO_{2-d} solid solution. **Chem. mater.** v. 14, p. 3591-3601, 2002.
- [59] LYTLE, F. W. Determination of *d*-band occupancy in pure metals and supported catalysts by measurement of the L_{III} X-ray absorption threshold **J. Catal.** v.43, p. 376-379, 1976.
- [60] GALLEZOT, P. et al **Z. Naturforsch.** v. 34a, p. 40, 1979.
- [61] MANSOUR, A. N., COOK, J. W., SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the L_{2,3} X-ray absorption edge spectra. **J. Phys. Chem** v. 88, p. 2330-2334, 1984.
- [62] MC MASTER, W. H.; KERR DEL GRANDE, N.; HUBELL, J. H. **Compilation of X-ray Cross Sections**; National Technical Information Service: Spring-field, VA.
- [63] Disponível em: <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>. Acesso em: 9 dez. 2009.
- [64] KELLY, S. D.; HESTERBERG, D. RAVEL, B. **Methods of soil analysis. Mineralogical Methods.** SSSA Book Series, 2008, Part 5.
- [65] FRENKEL, A. I.; REHR, J. J. Thermal expansion and x-ray absorption fine-structure cumulants. **Physical Review B**, v. 48, p. 585-588, 1993.
- [66] CALVIN, S., LUO, S. X. Comparison of extended x-ray absorption fine structure and Scherrer analysis of x-ray diffraction as methods for determining mean sizes of polydisperse nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 2331021-2331023, 2005.
- [67] FRENKEL, A. I. et al. Size-controlled synthesis and characterization of tiol-stabilized gold nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 1847011-1847016, 2005.
- [68] MONTEJANO-CARRIZALES, J. M., AGUILERA-GRANJA, F., MORÁN-LÓPEZ, J. L. Direct enumeration of the geometrical characteristics of clusters **Nanostructured materials** v. 8, p. 269-287, 1997.

- [69] DULAURENT, O., BIANCHI, D. Adsorption isobars for CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst at high temperatures using FTIR spectroscopy: isosteric heat of adsorption and adsorption model **Applied Catalysis A: General** v. 196, p. 271-280, 2000.
- [70] 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. 15934-15944, 1995.
- [71] TERANISHI, T., et al. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p. 3818, 1999.
- [72] WEI, J.M., IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of methane reforming and decomposition reactions on supported iridium catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.6, p. 3754-3759, 2004
- [73] OGATA, F. et al Removal of arsenious ion by calcined aluminum oxyhydroxide (boehmite). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 88–93, 2006
- [74] SONG, H. et al Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties **J. Am. Chem. Soc.** v. 128, p. 3027-3037, 2006.
- [75] RAMALHO-LOPEZ J. M. et al. XPS and XAFS Pt L-edge studies of dispersed metallic Pt and Pt Sn clusters on SiO obtained by organometallic synthesis: structural and electronic characteristics. **The Journal of Physical Chemistry B** v. 107, p. 11441-11451, 2003.
- [76] FERREIRA, A. P. et al. The effects of CeO₂ on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis. **Journal of Catalysis** v. 263, p. 335-344, 2009.

[77] WEI, J., IGLESIA, E. Reaction Pathways and Site Requirements for the Activation and Chemical Conversion of Methane on Ru-Based Catalysts **The Journal of Physical Chemistry B** v. 108, p. 7253-7262, 2004.

[78] CHOUDHARY, T.V., GOODMAN, D. W. Methane activation on Ni and Ru model catalysts **J. Mol. Catal.** v. 163, p. 9-18, 2000.

Anexo A
Espectros de XANES durante as rampas de aquecimento

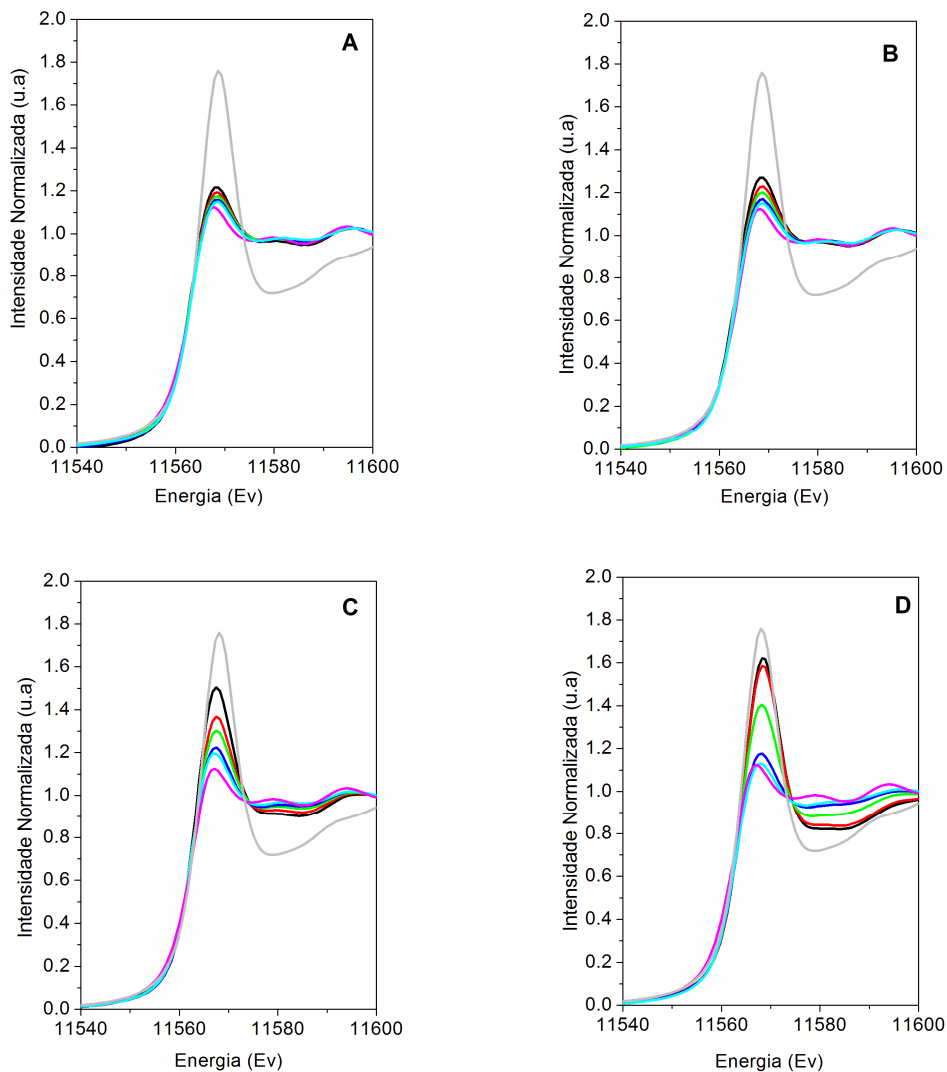


Figura 1. Espectros de XANES nas rampas de aquecimento das amostras durante a redução. (A) 2NPA_S; (B) 2NPCA_S; (C) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. (—) 25 °C, (—) 150 °C, (—) 270 °C, (—) 390 °C, (—) 500 °C, (—) padrão de Pt⁰, (—) padrão de PtO₂

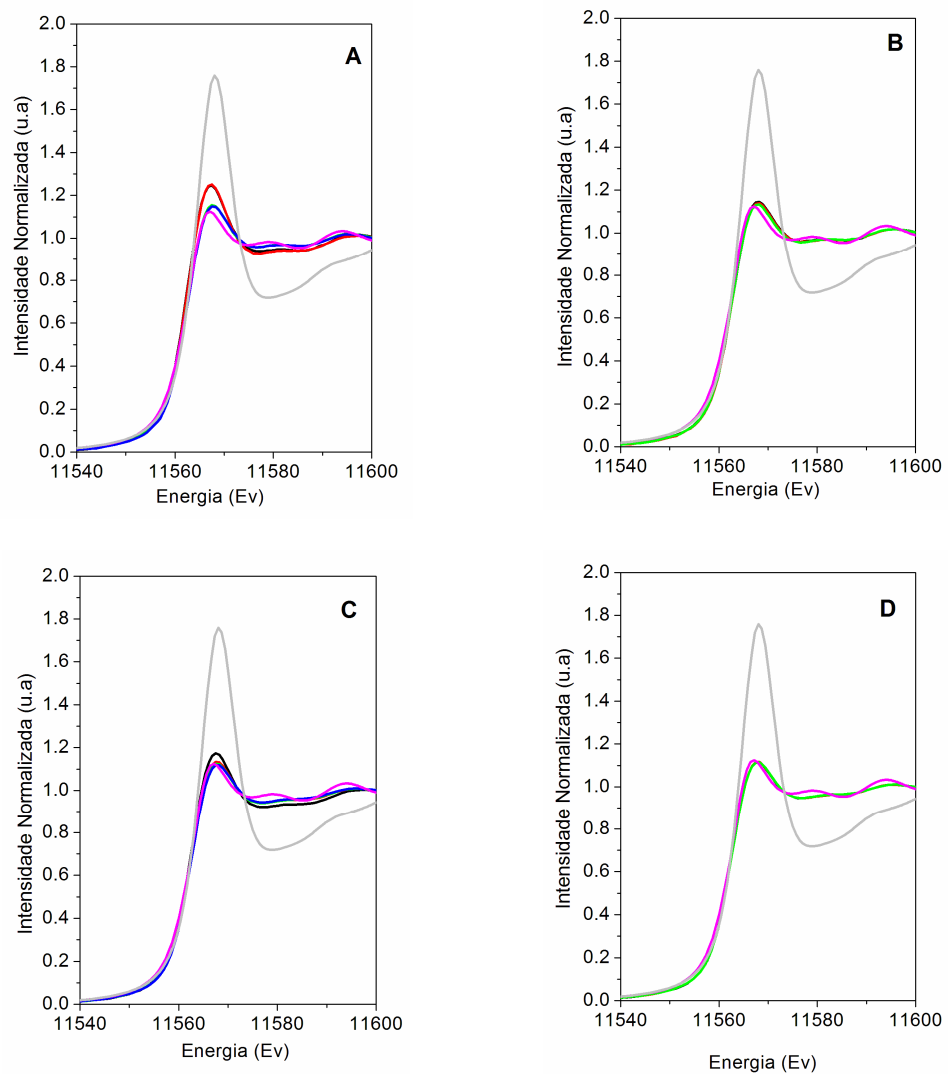


Figura 2. Espectros de XANES nas rampas de aquecimento das amostras durante a reação de reforma a vapor do metano. Até 500 °C: (A) 2NPA_S10; (C) 2NPCA_S10; Até 760 °C: (B) 2NPA_S10; (D) 2NPCA_S10. Para (A) e (C) (—) 125 °C, (—) 250 °C, (—) 375 °C, (—) 500 °C, (—) padrão de Pt⁰, (—) padrão de PtO₂. Para (B) e (D) (—) 500 °C, (—) 630 °C, (—) 760 °C, (—) padrão de Pt⁰, (—) padrão de PtO₂.

Anexo B

Espectros de XANES nas bordas L2 e L3 da Pt

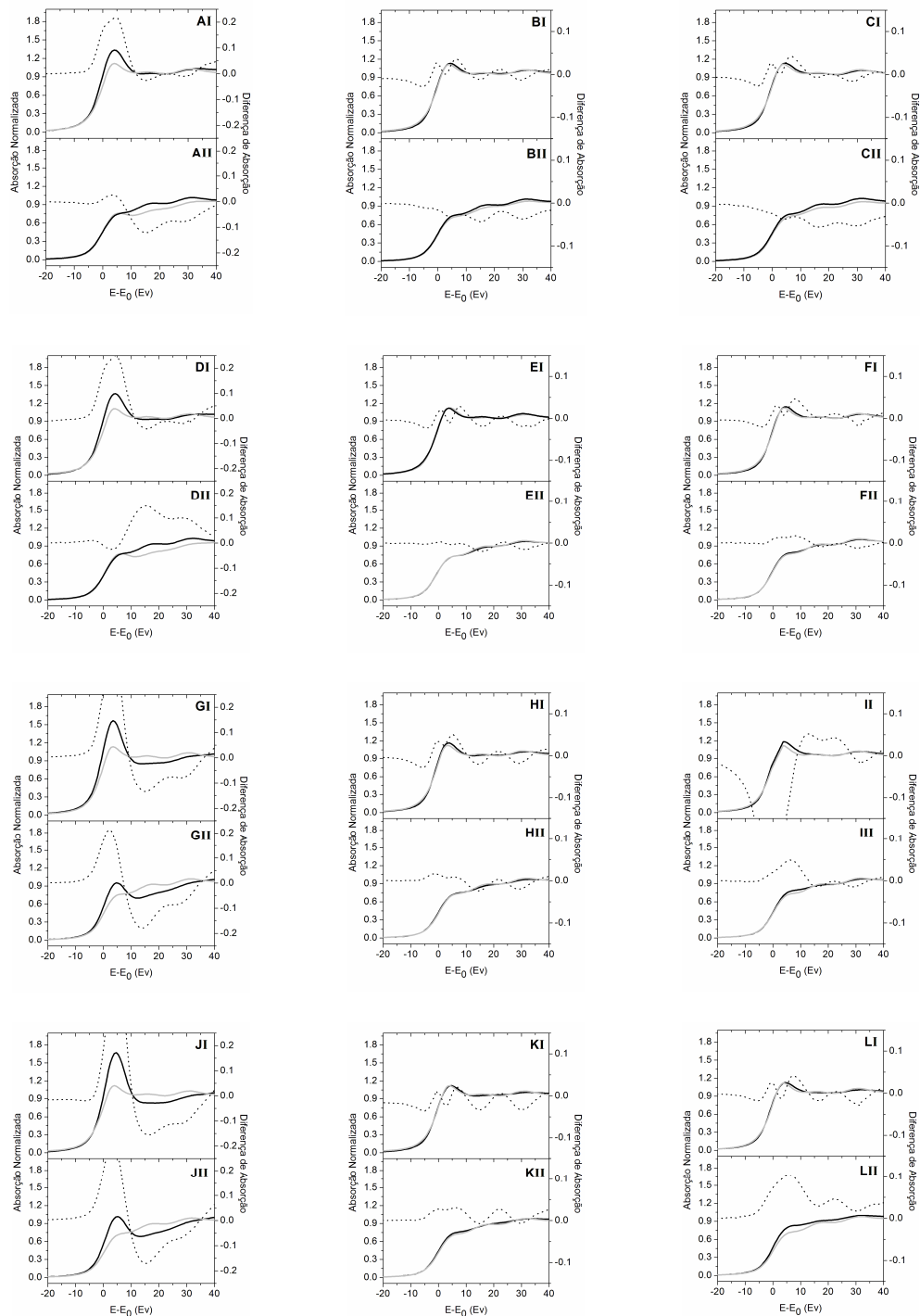


Figura 1. Espectros nas bordas L₂ e L₃ e diferença de absorção. Onde I = L₃ e II = L₂. Da esquerda para a direita: antes da redução, patamar TPR, pós TPR. (A), (B), (C) 2NPA_S; (D), (E), (F) 2NPCA_S; (G), (H), (I) 2NPA_S10; (J), (K), (L) 2NPCA_S10. — amostra; — padrão; --- diferença nas áreas.

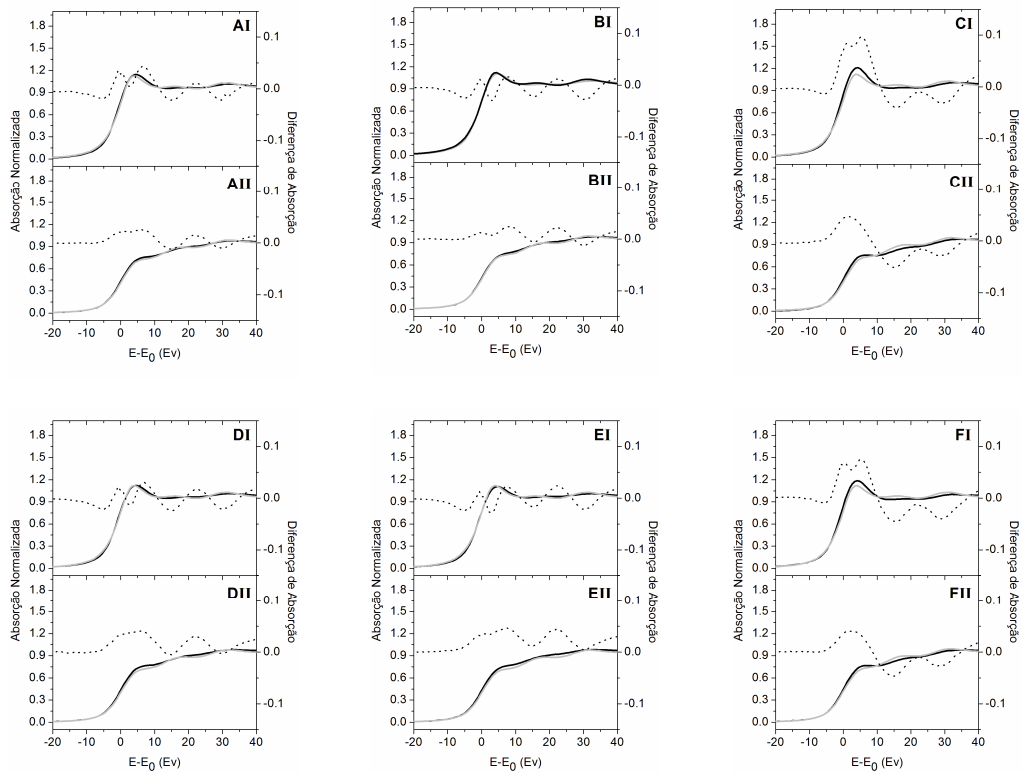


Figura 2. Espectros nas bordas L_2 e L_3 e diferença de absorção. Onde I = L_3 e II = L_2 . Da esquerda para a direita: patamar RVM 500, patamar RVM 760, pós RVM. (A), (B), (C) 2NPA_S10; (D), (E), (F) 2NPCA_S10. — amostra; - - - padrão; ··· diferença nas áreas.