

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

**Influência da composição, arranjo atômico e suporte na
reatividade de nanopartículas de Pt-Pd com o enxofre**

**Influence of the composition, atomic arrangement and support
on the sulfur reactivity of Pt-Pd nanoparticles**

Andreia Gorgeski

Orientador: Prof. Dr. Jonder Moraes

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Bernardi

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

**Influência da composição, arranjo atômico e suporte na
reatividade de nanopartículas de Pt-Pd com o enxofre ***

Andreia Gorgeski

Tese de doutorado realizada sob orientação do Prof. Dr. Jonder Morais e coorientação do Prof. Dr. Fabiano Bernardi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

Porto Alegre

2017

*Trabalho financiado pela CAPES e CNPq

Dedico este trabalho a minha mãe Clementina, tia Emília, padrasto Raul e ao meu namorado Cleberton pelo incentivo, amor, apoio e compreensão. Em memória ao maior incentivador nos meus estudos, meu avô Libório.

"Os rios não bebem sua própria água;
As árvores não comem seus próprios frutos.
O sol não brilha para si mesmo;
E as flores não espalham sua fragrância para si.
Viver para os outros é uma regra da natureza. (...)
A vida é boa quando você está feliz;
Mas a vida é muito melhor
quando os outros estão felizes por sua causa".
Papa Francisco

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus a vida, a força, a coragem e o acolhimento em todos os momentos.

Meus sinceros agradecimentos são:

Ao meu orientador Prof. Dr. Jonder por sua orientação, ensinamentos e paciência. Também gostaria de agradecer a amizade e a compreensão ao longo desses anos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Fabiano por sua orientação e disponibilidade em sanar as dúvidas. Também agradeço pela amizade e companhia nas longas semanas de medida no LNLS.

A Prof. Dr. Maria do Carmo por seus ensinamentos, paciência e idéias que sempre auxiliaram para boa execução do trabalho.

Ao Marcus pela preparação das amostras.

Aos colegas e amigos, Marcus e Willian, pela amizade, ajuda nas medidas e análise dos dados.

Aos demais colegas de laboratório, Antônio, Jéssica, Vagner, Marina, Matheus e Leonardo pela ajuda e amizade.

Aos colegas da sala M203, pela amizade e longas conversas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e à UFRGS pela oportunidade de realizar o trabalho de doutorado.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos.

Aos funcionários da UFRGS pela ajuda e qualidade de serviço prestado.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Elétrons, pela estrutura e equipamentos disponibilizados para a execução do trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela oportunidade e apoio para realização dos tempos de linha.

Ao Sr. Otelo pela realização das medidas de XRD.

Ao CMM – UFRGS pela realização das medidas de TEM.

Ao Laboratório de Implantação Iônica pelas medidas de RBS.

Ao Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS pelas medidas de EDS.

Aos membros da banca do exame de qualificação, Prof. Dr. Ricardo Papaléo, Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo e Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias pelas correções e contribuições.

Aos membros da banca de defesa do doutorado pelas correções e sugestões para a tese.

De modo especial gostaria de agradecer a minha família:

A minha mãe Clementina, tia Emília e padraсто Raul por todos os momentos dedicados a mim, pelas palavras, pelos conselhos, pelo amor, pela honestidade, pelo afeto, pela amizade e principalmente pelo amparo em momentos difíceis.

Ao Cleberton Luis, meu namorado, companheiro e amigo, pelo carinho e amor dedicado a mim em todos os momentos.

As amigas Ana Paula Mendonça e Sabrina Nunes pela amizade, conselhos, apoio e por todos os momentos, alegrias, tristezas, ganhos e perdas.

Também gostaria de agradecer ao Dr. Álvaro Soares e toda equipe médica do Hospital São Vicente de Paulo de Passo Fundo, por seus cuidados e dedicação com a saúde de minha mãe nesses últimos meses.

A todos meu muito obrigado!

Resumo

Neste trabalho, foram produzidas e caracterizadas nanopartículas (NPs) de Pt-Pd com diferentes composições e arranjos atômicos suportadas em sílica (SiO_2), carvão ativado (CA) e carbono Vulcan (C). As NPs de diferentes composições foram produzidas pelo método de redução química dos precursores, e as NPs de diferentes arranjos atômicos foram produzidas pelo método de crescimento por semente. As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram usadas para estimar tamanho e composição das NPs. As propriedades eletrônicas e estruturais foram investigadas com as técnicas de difração de raios x (XRD) e espectroscopia de absorção de raios x (XAS). A reatividade das NPs foi averiguada frente ao envenenamento por enxofre durante processos térmicos sob atmosferas controladas contendo H_2 mais H_2S . O processo de sulfetação (envenenamento das NPs com enxofre) mostrou que as NPs dispersas em SiO_2 possuem dependência da composição, com o grau de envenenamento aumentando para as amostras ricas em Pd. O processo de redução (remoção do enxofre) também mostrou ser dependente da composição. As amostras ricas em Pt apresentam uma maior reversibilidade ao estado metálico. As NPs com diferentes arranjos atômicos, dispersas em CA, não apresentaram dependência do processo de sulfetação com o arranjo atômico. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (XPS), indicam que tanto as NPs suportadas em SiO_2 quanto em CA passam por rearranjo atômico após os tratamentos térmicos, onde átomos de Pd migram para a superfície das NPs. A energia de ativação dos processos de sulfetação e redução mostram que o suporte de SiO_2 agrega resistência ao envenenamento das NPs por enxofre, aliada a uma taxa de reversibilidade ao estado metálico maior que de NPs de Pt-Pd suportadas em C.

Abstract

In this work, Pt-Pd nanoparticles (NPs) with different composition and atomic arrangements supported on silica (SiO_2), activated carbon (AC) and carbon Vulcan (C) were produced and characterized. The NPs with different compositions were produced by the chemical reduction method of the precursors, and the different atomic arrangements of the NPs were produced by the seed growth method. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy- Dispersive Spectroscopy (EDS) techniques were used to estimate the size and composition of the NPs. Electronic and structural properties were investigated using X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) techniques. The NPs reactivity was verified with respect to the sulfur poisoning during thermal processes under controlled H_2 and H_2S atmospheres. The sulfidation process (NPs poisoning with sulfur) for NPs dispersed on SiO_2 demonstrated dependence on the composition and the degree of poisoning increases for Pd-rich samples. The reduction process (removal of sulfur) also showed to be dependent on the composition with the Pt-rich samples presenting a better reversibility to the metallic state. NPs with different atomic arrangements dispersed on AC did not show any significant changes during the sulfidation process. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements indicate that NPs supported on SiO_2 and AC present atomic rearrangement after the thermal treatments, where Pd atoms migrate to the surface of NPs. A study was also carried out aiming to evaluate the influence of the types of support on the sulfur reactivity. Values of activation energy show the Pt-Pd NPs supported on SiO_2 are more resistant to sulfur poisoning and have a higher metallic state reversibility than the Pt-Pd NPs supported on C.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Resumo | 7 |
| Abstract | 8 |
| Lista de Figuras | 11 |
| Lista de Tabelas | 18 |
| Lista de Símbolos | 21 |
| Capítulo 1 - Introdução..... | 23 |
| 1.1 Nanopartículas: Propriedades e Aplicações | 25 |
| 1.2 Nanopartículas Bimetálicas: Arranjo Atômico | 27 |
| 1.3 Envenenamento das nanopartículas de Pt-Pd por Enxofre..... | 29 |
| 1.4 Métodos de Produção das Nanopartículas..... | 32 |
| 1.5 Objetivos..... | 33 |
| Capítulo 2 - Metodologia Experimental | 35 |
| 2.1 Produção das Amostras | 35 |
| 2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM | 37 |
| 2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM..... | 38 |
| 2.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva..... | 39 |
| 2.3 Difração de Raios x – XRD..... | 40 |
| 2.4 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS | 42 |
| 2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios x..... | 43 |
| 2.5.1 Experimentos de XPS..... | 48 |
| 2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAS..... | 49 |
| 2.6.1 Experimentos de XAS no LNLS | 54 |
| 2.6.2 Experimentos de XAS no SOLEIL | 56 |
| 2.6.3 Análise dos Dados de XAS | 57 |
| Capítulo 3 – Amostras suportadas em Sílica (SiO₂) | 59 |
| 3.1 Tamanho e Estrutura a longo alcance das Nanopartículas de Pt _x Pd _{1-x} (x= 0, 0,3, 0,7 e 1) 59 | |
| 3.1.1 Estabilidade Térmica das Nanopartículas Estudada por XRD | 62 |
| 3.2 Composição das Amostras de Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0,3 e 0,7)..... | 65 |
| 3.3 Envenenamento e Reciclagem das Nanopartículas | 70 |
| 3.4 Parâmetro de Cowley..... | 91 |
| Capítulo 4 – Amostras suportadas em Carvão Ativado (CA) | 100 |

| | |
|---|------------|
| 4.1 Amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) | 100 |
| 4.2 Distribuição de tamanho | 100 |
| 4.3 Composição das Amostras..... | 102 |
| 4.4 Envenenamento das Nanopartículas | 104 |
| 4.5 Rearranjo Atômico das Nanopartículas bimetálicas..... | 115 |
| Capítulo 5 – Amostras suportadas em Carbone Vulcan (C)..... | 121 |
| 5.1 Processo de Sulfetação | 121 |
| 5.2 Processo de Redução | 124 |
| 5.3 Energia de Ativação..... | 127 |
| Capítulo 6 - Considerações Finais e Perspectivas..... | 129 |
| Produção da Autora Durante o Doutorado | 132 |
| Anexos..... | 133 |
| Anexo 1: Produção de Nanopartículas por: Pulverização Catódica | 133 |
| Caracterização das Amostras por TEM | 135 |
| Caracterização das Amostras por XRD | 135 |
| Anexo 2: Sinal de EXAFS e transformadas de Fourier após o Processo de Redução a T = 300 °C | 139 |
| Anexo 3: Região 4f da Pt para as Amostras Bimetálicas Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x=0,3 e x=0,7) | 140 |
| Anexo 4: XPS das Amostras Pt/SiO ₂ e Pd/SiO ₂ | 141 |
| Anexo 5: XPS das Referências Metálicas | 142 |
| Referências Bibliográficas | 143 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Relação entre o tamanho de uma NP de Pt e a porcentagem de átomos na sua superfície. Figura adaptada das referências ^{29,30} | 26 |
| Figura 2: (a) Esquema de um catalisador real usado em automóveis para reduzir a emissão de gases tóxicos. Figura retirada da referência ³¹ (b) Representação esquemática de NPs suportadas usadas nos catalisadores. | 27 |
| Figura 3: NPs bimetálicas em possíveis arranjos atômicos, descritas com átomos genéricos A (verde) e B (vermelho): (a) Estrutura caroço-casca; (b) Estrutura separada; (c) e (d) Estrutura homogênea; (e) Estrutura multicamadas ou anéis de cebola. Figura adaptada da referência ³³ | 28 |
| Figura 4: Possíveis arranjos atômicos NPs de Pt-Pd como preparada (a) estrutura homogênea e após os tratamentos térmicos (b) estrutura caroço-casca. Figura adaptada da referência ⁵ | 31 |
| Figura 5: Representação esquemática do Microscópio Eletrônico de Transmissão. Figura adaptada da referência ⁶² | 37 |
| Figura 6: Representação esquemática do espalhamento das ondas de raios x segundo a Lei de Bragg. Figura adaptada da referência ⁶⁵ | 40 |
| Figura 7: Representação esquemática da colisão entre um feixe de íons incidente e uma amostra. Figura adaptada da referência ⁶⁵ | 42 |
| Figura 8: Representação do processo de emissão dos fotoelétrons. Figura adaptada da referência ⁶⁹ | 43 |
| Figura 9: Nivelamento dos níveis de Fermi da amostra e do analisador e a consequente equação do efeito fotoelétrico com a função trabalho do analisador ϕ_a . Figura adaptada da referência ⁷¹ | 44 |
| Figura 10: (a) Espectro de XPS de uma liga de Pt _{0,5} Pd _{0,5} padrão, apresentada em função da energia de ligação; (b) Espectro de XPS na região da Pt 4f para a liga Pt-Pd padrão..... | 45 |
| Figura 11: Caminho livre médio inelástico (Λ) em função da energia cinética dos elétrons para diferentes materiais. A curva continua representa a previsão teórica enquanto os pontos são dados experimentais para alguns elementos. Figura adaptada de ⁶⁸ | 47 |
| Figura 12: Foto tirada do interior da câmara de XPS usada para a coleta de espectros de fotoemissão..... | 48 |
| Figura 13: Representação esquemática do coeficiente de absorção raios x em função da energia dos fótons incidentes. Figura adaptada da referência ⁷⁷ | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 14: Representação do processo de absorção para (a) um átomo isolado; (c) átomo com vizinhos próximos. Espectro de absorção para (b) um átomo isolado; (d) átomo com vizinhos próximos. Figura adaptada da referência ⁶⁸ | 51 |
| Figura 15: Espectro de absorção de raios x na borda L ₃ da Pt para uma amostra de Pt metálica..... | 52 |
| Figura 16: Condições utilizadas durante tratamentos térmicos em função da temperatura, e os instantes de tempo onde foram realizadas as medidas de XANES <i>in situ</i> e EXAFS <i>in situ</i> | 56 |
| Figura 17: Imagens de TEM e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos para as amostras de Pt _x Pd _{1-x} (x= 0, 0,3, 0,7 e 1) como preparadas. As linhas contínuas nos histogramas representam as funções Gaussianas utilizadas para ajustar a distribuição de tamanho das NPs. | 60 |
| Figura 18: Difratomogramas do suporte (SiO ₂) e das amostras de Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) como preparadas..... | 61 |
| Figura 19: Conjunto de difratogramas para a amostra Pt/SiO ₂ (a) Como preparada; e após tratamentos térmicos à (b) T = 100°C, (c) T = 200°C, (d) T = 300°C, (e) T = 400°C e (f) T = 500°C.Os difratogramas estão normalizados em relação ao pico amorfo da SiO ₂ | 63 |
| Figura 20: Tamanhos médios das partículas de Pt/SiO ₂ em função da temperatura utilizada nos tratamentos térmicos. | 63 |
| Figura 21: Comparação dos difratogramas das amostras Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ como preparada e tratada em atmosfera redutora de 5% H ₂ +95% He à 500 ° C..... | 64 |
| Figura 22: Imagem de TEM para as NPs de Pt _{0,3} Pd _{0,7} suportada em SiO ₂ | 65 |
| Figura 23: Imagens obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários (esquerda), e de elétrons retroespalhados no modo composicional (direita), provenientes da mesma região das amostras (a) Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ e (b) Pt _{0,7} Pt _{0,3} /SiO ₂ | 66 |
| Figura 24: Mapas composicionais correspondentes a região analisada na Figura 23 para as amostras (a) Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ e (b) Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ | 66 |
| Figura 25: Mapas composicionais a amostra Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ após o processo de sulfetação. | 67 |
| Figura 26: Espectros de EDS para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0,3 e 0,7) (a) Como preparada; (b) Ativada; (c) Sulfetada e (d) Reduzida..... | 68 |
| Figura 27: Espectros de RBS para as amostras Pt _x Pd _{x-1} /SiO ₂ (x = 0,3, 0,7 e 1) como preparadas..... | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 28: Primeiro e último espectros de XANES durante o processo de ativação para a amostra Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ comparado como XANES das referências metálicas (a) Borda L ₃ da Pt e (b) Borda K Pd . | 71 |
| Figura 29: Cinética de ativação das NPs de Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ . A seta azul indica o início do processo de ativação e a inserção do fluxo de 200 ml/min de 5% H ₂ + 95% He. | 72 |
| Figura 30: Cinética de sulfetação para a amostra Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K do Pd; (i) Dados de XANES <i>in situ</i> com resolução temporal, e (ii) comparação entre o primeiro e último espectro de XANES do processo de sulfetação. | 73 |
| Figura 31: Comparação entre espectros de XANES <i>in situ</i> da amostra Pt/SiO ₂ como preparada, após ativação e tentativas de sulfetação nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C. | 74 |
| Figura 32: (a) Cinética de sulfetação para a amostra de Pd/SiO ₂ , e (b) comparação entre o primeiro e último espectro de XANES do processo de sulfetação. | 74 |
| Figura 33: Comparação entre os últimos espectros de XANES dos processos de ativação e redução para a amostra de Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ na (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K do Pd. | 75 |
| Figura 34: Comparação entre os últimos espectros de XANES dos processos de ativação e redução para a amostra Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ na (a) Borda L ₃ da Pt e (b) Borda K do Pd. | 76 |
| Figura 35: Deconvolução do espectro de XANES medido em 20 minutos para a amostra Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ durante o processo de sulfetação. A curva vermelha é o resultado da CL entre o último espectro de XANES do processo de ativação (curva azul) e sulfetação (curva lilás). | 77 |
| Figura 36: Evolução temporal dos coeficientes das combinações lineares (representando a amostra como preparada e os estados metálicos e sulfetados para Pt e Pd) durante os processos de ativação sulfetação e redução para: (a) Pt/SiO ₂ na borda L ₃ da Pt e (b) Pd/SiO ₂ na borda K do Pd. | 78 |
| Figura 37: Evolução temporal dos coeficientes das combinações lineares (representando a amostra como preparada e os estados metálicos e sulfetados para Pt e Pd) durante os processos de ativação, sulfetação e redução para a amostra de Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ na (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K do Pd. | 80 |
| Figura 38: Evolução da fração metálica durante o processo de sulfetação para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) obtida através da análise na (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K do Pd. | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 39: Evolução da fração metálica durante o processo de redução para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) obtida através da análise dos espectros de XANES <i>in situ</i> na (a) Borda L_3 da Pt e (b) borda K do Pd..... | 82 |
| Figura 40: Sinal de EXAFS na borda L_3 da Pt e suas correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0,3, 0,7$ e 1) (a) Como preparada; e das amostras após os processos de (b) Ativação à $300\text{ }^\circ\text{C}$; (c) Sulfetação à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) Redução à $400\text{ }^\circ\text{C}$ | 84 |
| Figura 41: Sinal de EXAFS na borda K da Pd e suas correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3$ e $0,7$) (a) Como preparada; e das amostras após os processos de (b) Ativação à $300\text{ }^\circ\text{C}$; (c) Sulfetação à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) Redução à $400\text{ }^\circ\text{C}$ | 85 |
| Figura 42: Números de coordenação obtidos por EXAFS para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) como preparadas e após os processos de ativação, sulfetação e redução.* Pt-Metal = Pt-Pt + Pt-Pd e Pd-Metal = Pd-Pd + Pd-Pt..... | 88 |
| Figura 43: Razão $N_{Pt-S}/N_{Pt-Metal}$ e $N_{Pd-S}/N_{Pd-Metal}$ para as amostras sulfetadas: Borda L_3 da Pt (vermelha)e Borda Kdo Pd (azul). | 90 |
| Figura 44: Esquema da relação entre o parâmetro de Cowley e a homogeneidade de um sistema bimetálico A-B. Figura adaptada da referência. ⁸⁹ | 92 |
| Figura 45: Espectros de XPS das amostras bimetálicas $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ como preparadas, ativadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$, sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e reduzidas à $400\text{ }^\circ\text{C}$ | 93 |
| Figura 46: Espectros de XPS nas regiões Pd 3d e Pt 4d _{3/2} para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). As linhas pretas representam o background do tipo Shirley..... | 94 |
| Figura 47: Razão das áreas Pt/Pd para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ | 97 |
| Figura 48: Representação da evolução estrutural das amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) durante todos os processos estudados..... | 98 |
| Figura 49: Tempos característicos (τ_0) para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$, $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ e Pd/SiO ₂ obtidos a partir do ajuste da função exponencial das cinéticas de sulfetação à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e redução à $400\text{ }^\circ\text{C}$ (a) Na borda L_3 da Pt e (b) na borda K do Pd..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figura 50: Imagens obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários (esquerda), e de elétrons retroespalhados no modo composicional (direita), provenientes da mesma região da amostra (a) Pd@Pt/CA e (b) Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA. | 101 |
| Figura 51: Mapas composicionais correspondentes a região analisada na Figura 54 para as amostras: (a) Pd@Pt/CA e (b) Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA. | 101 |
| Figura 52: Espectros de EDS para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) como preparadas. | 102 |
| Figura 53: Primeiro e último espectro de XANES do processo de ativação para a amostra Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA comparado com o espectro da referência metálica (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K Pd | 104 |
| Figura 54: Comparação entre o primeiro e último espectro de XANES do processo de sulfetação para a amostra Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA: (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K do Pd. | 105 |
| Figura 55: Evolução da fração metálica durante o processo de sulfetação para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA, Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) em (a) Borda L ₃ da Pt e (b) borda K do Pd. | 106 |
| Figura 56: Tempos característicos (τ_0) para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA, e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,7) obtidos a partir do ajuste da função exponencial nas cinéticas de sulfetação à 300 °C nas bordas L ₃ da Pt e K do Pd. | 107 |
| Figura 57: Evolução dos espectros de XANES para a amostra Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA durante o processo de sulfetação, mostrando as mudanças que ocorrem na borda L ₃ da Pt em torno de 11575 eV. Comparação das transformadas de Fourier após o processo de ativação (curva preta) e sulfetação (curva verde). | 108 |
| Figura 58: (a) Sinal de EXAFS na borda L ₃ da Pt e (b) correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5), como preparada e após os processos de ativação e sulfetação à 300 °C. | 109 |
| Figura 59: (a) Sinal de EXAFS na borda K do Pd e (b) correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5), como preparada e após os processos de ativação e sulfetação à 300 °C. | 110 |
| Figura 60: Magnitude e parte imaginária da transformadas de Fourier para a amostra Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA sulfetada. | 111 |
| Figura 61: Número de coordenação obtido por EXAFS para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) para as amostras como preparada e após os | |

processos de ativação e sulfetação. * Pt-Metal = Pt-Pt + Pt-Pd e Pd-Metal = Pd-Pd + Pd-Pt.
..... 114

Figura 62: Razão $N_{Pt-S}/N_{Pt-Metal}$ e $N_{Pd-S}/N_{Pd-Metal}$ para as amostras sulfetada: Borda L_3 da Pt (vermelho) e Borda K do Pd (azul). 115

Figura 63: Espectros de XPS das amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x} /CA ($x = 0,3$ e $0,5$) como preparadas e sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$ 116

Figura 64: Espectros de XPS nas regiões Pd 3d e Pt $4d_{3/2}$ para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x} /CA ($x = 0,3$ e $0,5$), como preparadas e sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o *background* do tipo Shirley. 117

Figura 65: Razão das áreas Pt/Pd para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x} /CA ($x = 0,3$ e $0,5$) como preparadas e sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$ 118

Figura 66: Frações metálicas para as amostras: (a) $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ sulfetadas à $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ sulfetadas à $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $350\text{ }^\circ\text{C}$ 122

Figura 67: Fração metálica para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C$ sulfetadas à $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$ 123

Figura 68: Tempos característicos em função da temperatura de sulfetação para as NPs $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$ suportadas em SiO_2 e CA. 124

Figura 69: Fração metálica para as amostras: (a) $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ reduzida a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ reduzida à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$ 125

Figura 70: Fração metálica para a amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C$ reduzida à $300\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$ 126

Figura 71: Gráfico de $\ln(\tau_0)$ em função de $1/T$ dos processos de sulfetação e redução das amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$, $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ e $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C$ 127

Figura 72: Influência da composição das NPs na reatividade com o enxofre. 129

Figura 73: Influência da estrutura das NPs na reatividade com o enxofre. 130

Figura 74: Influência do suporte nos tempos característicos dos processos de sulfetação e redução. 130

Figura 75: (a) Plasma formado durante a deposição; (b) Esquema do processo de ionização. 134

Figura 76: Imagem de TEM e seu respectivo histogramas para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1$ e $0,6$) como preparadas. 135

| | |
|---|-----|
| Figura 77: Difratoogramas para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 , (a) $x=1$, (b) $x=0,6$, (c) $x=0$ para amostras (i) como preparada e tratadas em (ii) $T = 300^\circ C$, (iii) $T = 400^\circ C$ e (iv) $T=500^\circ C$ | 137 |
| Figura 78: Sinal de EXAFS e suas correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3$ e $0,7$) (a) na borda L_3 da Pt (b) borda K da Pd. | 139 |
| Figura 79: Espectros de XPS nas regiões Pt 4f para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ como preparada, ativadas e sulfetadas à $300^\circ C$ e reduzidas à $400^\circ C$. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representas a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o background do tipo Shirley..... | 140 |
| Figura 80: Espectros de XPS para as amostras Pt/SiO_2 (região Pt 4f) e Pd/SiO_2 (região Pd 3d) como preparada, ativadas e sulfetadas à $300^\circ C$ e reduzidas à $400^\circ C$. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o background do tipo Shirley. | 141 |
| Figura 81: Espectros de XPS nas regiões Pd 3d e Pt 4f para as referências metálicas de Pt e Pd. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o background do tipo Shirley. | 142 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Tabela de produção de NPs, suportes utilizados bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras. | 35 |
| Tabela 2: Intensidades e posição dos picos satélites para as fontes Mg K α e Al K α . Tabela adaptada de <i>Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> . ⁷³ | 46 |
| Tabela 3: Valores de S ₀ ² obtidos a partir dos ajustes dos padrões metálicos de Pt e Pd obtidos nas medidas realizadas no LNLS e SOLEIL, juntamente com os valores dos intervalos Δk usados. | 58 |
| Tabela 4: Tamanho médio das NPs de Pt-Pd determinados por TEM (NPs em solução coloidal) e por XRD para as amostras suportadas em SiO ₂ | 61 |
| Tabela 5: Composição das amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) como preparada, ativada, sulfetada e reduzida obtidas por EDS. Para as amostras como preparadas foram realizadas medidas de RBS.* O erro típico nas medidas de RBS e EDS é de 10% do valor obtido. | 69 |
| Tabela 6: Concentração dos metais Pt e Pd obtidos via XPS para as amostras Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ e Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ como preparada, ativada, sulfetada e reduzida. | 70 |
| Tabela 7: Fração metálica obtida no final do processo de redução à 400 °C para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0, 0,3 e 0,7). | 82 |
| Tabela 8: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda L ₃ da Pt para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ^2) e o número total de vizinhos metálicos (N _{metal}) para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0,3, 0,7 e 1) como preparada, e após os processos de ativação (T = 300 °C), sulfetação (T = 300 °C) e redução (T = 400 °C). | 86 |
| Tabela 9: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda K do Pd para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ^2) e o número total de vizinhos metálicos (N _{metal}) para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0, 0,3 e 0,7) como preparada, e após os processos de ativação (T = 300 °C), sulfetação (T = 300 °C) e redução (T = 400 °C). | 87 |
| Tabela 10: Valores do parâmetro de Cowley para as amostras Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ e Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ como preparada, ativada e reduzida..... | 92 |
| Tabela 11: Resultados de XPS obtidos do ajuste das curvas experimentais com diferentes componentes químicas para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0,3 e 0,7) para as amostras como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas..... | 96 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 12: Componentes químicas na região do S 2p para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 0, 0,3 e 0,7)..... | 97 |
| Tabela 13: Razão Pt/Pd e concentração para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5).* O erro típico nas medidas EDS é de 10%..... | 103 |
| Tabela 14: Concentração dos metais Pt e Pd obtidos via XPS para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) como preparada e após o processo de sulfetação. | 103 |
| Tabela 15: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda L ₃ da Pt para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ^2) e o número total de vizinhos metálicos (N _{metal}) para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) como preparada e após os processos de ativação (T = 300 °C) e sulfetação (T = 300 °C)..... | 112 |
| Tabela 16: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda K do Pd para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ^2) e o número total de vizinhos metálicos (N _{metal}) para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5) como preparada e após os processos de ativação (T = 300 °C) e sulfetação (T = 300 °C)..... | 113 |
| Tabela 17: Resultados de XPS, obtidos do ajuste das curvas experimentais com diferentes componentes químicas, para as amostras com diferentes composições e arranjos atômicos. | 119 |
| Tabela 18: Componentes químicas na região do S 2p para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt _x Pd _{1-x} /CA (x = 0,3 e 0,5)..... | 120 |
| Tabela 19: Diferentes temperaturas em que foi realizado o processo de sulfetação para as amostras bimetálicas suportadas em SiO ₂ e C..... | 121 |
| Tabela 20: Tempos característicos para o processo de redução em diferentes temperaturas. | 126 |
| Tabela 21: Energia de ativação para os processos de sulfetação e redução das amostras Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ , Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ e Pt _{0,3} Pd _{0,7} /C..... | 128 |
| Tabela 22: Parâmetros usados para a produção de amostras pelo método de <i>sputtering</i> . 134 | |
| Tabela 23: Tamanho médio das NPs obtidos por XRD após tratamento térmico para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 1 e 0,6). | 137 |
| Tabela 24: Quantidade de metal para as amostras Pt _x Pd _{1-x} /SiO ₂ (x = 1, 0,6 e 0) produzidas pelo método de pulverização catódica com diferentes tempos de deposição | 138 |

Tabela 25: Resultados de XPS obtidos do ajuste das curvas experimentais com diferentes componentes químicas para as amostras Pt/SiO₂ (x = 1) e Pd/SiO₂ (x = 0)..... 141

Lista de Símbolos

NPs: Nanopartículas

SiO₂: Sílica

CA: Carvão Ativado

C: Carbono Vulcan

H₂S: Sulfeto de Enxofre

K₂PtCl₆: Hexacloroplatinato de Potássio

PdCl₂ : Cloreto de Paládio

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

EDS: Espectrometria de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

SE: Elétrons Secundários (*Secondary Electrons*)

SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

BSE: Elétrons Retroespalhados (Backscattered Electrons)

BSEC: Modo Composicional de Detecção de Elétrons Retroespalhados (*Backscattered Electrons Composition Mode*)

RBS: Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

XRD: Difração de Raios x (*X-Ray Diffraction*)

d: Distância entre dois planos atômicos

λ : Comprimento de onda dos raios x incidentes

K: Constante de forma da relação de Scherer

FWHM: Largura à meia altura (*Full width at half maximum*)

XAS: Espectroscopia de Absorção de Raios (*X-Ray Absorption Spectroscopy*)

I: Intensidade da radiação transmitida

k: Vetor de onda associado ao elétron

I₀: Intensidade da radiação incidente

μ: Coeficiente de absorção do material

h: Constante de Planck

χ(k): Função que descreve as oscilações na região de EXAFS

σ: Fator de Debye-Waller

N: Número de coordenação

β: Largura total à meia altura do pico de difração

m_e: Massa do elétron

Λ : Livre caminho médio inelástico

S_0^2 : Correção para efeitos de relaxação do átomo emissor

L_3 : Borda de absorção referente a transição eletrônica de um nível p para um nível s e d

K : Borda de absorção referente a transição eletrônica de um nível s para um nível p

LEe^- : Laboratório de Espectroscopia de Elétrons

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

SAMBA: *Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption*

SOLEIL: *Source Optimisée de Lumière à Energie Intermédiaire du Lure*

EXAFS: Estrutura fina Estendida de Absorção de Raios x (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)

Fator \mathfrak{R} : Fator utilizado para verificar a qualidade de uma simulação em EXAFS

XANES: Espectroscopia de Absorção de raios x próximos a borda (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*)

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

E_b : Energia de ligação

E_c : Energia cinética do fotoelétron

eV: Elétron-volt

HSA: Analisador Hemisférico (*Hemispherical Sector Analyzer*)

m_l : Momento angular

j : Momento angular total

m_s : Número quântico associado ao momento de spin do elétron

E_a : Energia de ativação

K_B : Constante de Boltzmann

τ_0 : Tempo característico

Capítulo 1 - Introdução

Nanopartículas são definidas como pequenos agregados de átomos com uma distribuição de tamanho entre 1nm e 100 nm, onde 1 nm equivale a 10^{-9} m. Materiais nanométricos possuem propriedades eletrônicas e estruturais muito diferentes dos seus pares com dimensões macroscópicas, também chamados de massivos. Assim, as NPs metálicas têm atraído grande atenção e são amplamente exploradas devido as suas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas diferenciadas em relação aos materiais massivos.¹⁻³ As NPs bimetálicas têm recebido destaque por permitir uma maior flexibilidade na variação da composição e de parâmetros estruturais devido às mudanças na distribuição dos átomos que as compõem.⁴⁻¹²

A catálise heterogênea baseada em NPs bimetálicas dispersas em suportes como sílica (SiO_2),¹³⁻¹⁵ alumina (Al_2O_3),¹⁵⁻¹⁸ zeólita alumina-silicato ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)^{10,19,20} e carvão ativado (CA) tem sido amplamente exploradas para o controle de gases poluentes emitidos por veículos e grandes indústrias. NPs de ligas de Pt junto com outros metais tais como Pd, Rh, Cu e outros são muito utilizados em reações catalíticas, devido o aumento da atividade catalítica das ligas quando comparadas as NPs monometálicas de Pt.²¹⁻²³ Em trabalho recente do grupo LEE⁻ foi mostrado que a reatividade de NPs bimetálicas de Pt-Pd com NO aumenta ao ser comparada com NPs de Pt ou Pd monometálicas. No entanto, existem fatores limitantes ao uso de NPs de Pt-Pd na catálise. Elas são metais nobres, raros na natureza e de custo elevado, além de serem suscetíveis ao envenenamento durante as reações catalíticas, por exemplo, por monóxido de carbono (CO) e enxofre (S).²⁴⁻²⁷

Até o início dos anos 90 não existia a preocupação em controlar o teor de enxofre liberado na natureza através da queima dos combustíveis. A partir de então muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de diminuir o teor de enxofre nos combustíveis^{24,26,28}. Processos HDS (hidrossulfurização) são usados nas refinarias como estratégia para redução da quantidade de enxofre nos derivados de petróleo. A reação de HDS não é 100% eficaz na remoção do enxofre no petróleo ficando sempre resquícios de enxofre. Esse pouco de enxofre que fica é suficiente para envenenar os catalisadores de metais nobres usados nas etapas posteriores a reação HDS. O envenenamento causa a perda da atividade catalítica dos catalisadores tornando-os inativos para o uso. Desse modo, a reciclagem de catalisadores é um processo importante, pois apresenta a possibilidade de recuperá-los ao estado ativo, permitindo que sejam utilizados novamente.

Tanto a atividade catalítica como o envenenamento dependem das propriedades das NPs sintetizadas, tais como composição,^{5,7,8,10} tamanho das partículas,⁹ arranjo atômico,^{4-6,10} e suporte.^{29,30} Trabalhos do grupo LEE⁻, realizados com NPs de Pt-Pd não-suportadas,^{5,6} mostram que o envenenamento por compostos de enxofre aumenta com a quantidade de Pd presente nas amostras bimetálicas. Também, foi demonstrado que é possível remover os compostos de enxofre das NPs de Pt-Pd usando H₂ com a amostra exposta à temperatura de 400 °C.³¹ Os autores também observaram que ocorre uma migração de átomos de Pd para a superfície das NPs formando assim uma estrutura tipo caroço-casca (parte interna (caroço) rico em átomos de Pt e parte externa (casca) rica em átomos de Pd).

Os resultados obtidos anteriormente no grupo foram importantes por esclarecerem o processo de envenenamento e reciclagem por enxofre em NPs de Pt-Pd não suportadas. No entanto, o estudo realizado no presente trabalho busca a ampliação desses conhecimentos para catalisadores mais próximos àqueles usados na prática. NPs bimetálicas de Pt-Pd suportadas em SiO₂, CA e C foram produzidas via redução química para obter NPs com diferentes composições e, através do método de semente, obteve-se NPs com mesma composição porém com arranjos atômicos diferentes. Para caracterização das amostras foram usadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios x (XRD), espectroscopia de absorção de raios x (XAS) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (XPS). As amostras analisadas pelas técnicas de EDS, XAS e XPS foram submetidas aos seguintes processos térmicos:

- Ativação:** sob atmosfera redutora de hidrogênio (H₂) à temperatura de 300 °C;
- Sulfetação:** adicionado H₂S à atmosfera de ativação sob mesma temperatura;
- Redução:** após o processo de sulfetação, foi removida à atmosfera de H₂S e mantida à atmosfera de H₂ na temperatura de 400 °C.

O conjunto de amostras suportadas em SiO₂ foi submetido aos processos de ativação, sulfetação e redução. As medidas de XAS *in situ* foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS, localizado em Campinas – SP.

O conjunto de amostras suportadas em CA foi submetido aos processos de ativação e sulfetação. As medidas de XAS *in situ* foram realizadas no Síncrotron SOLEIL (*Source Optimisée de Lumière à Energie Intermédiaire Du Lure*), localizado em Saint-Aubin, França.

Para o suporte de Carbono (C) foi estudada apenas uma amostra bimetalica de Pt-Pd, cuja composição é comum nos conjuntos suportados em SiO₂ e CA. A amostra foi submetida aos processos de ativação, sulfetação e redução e foram realizadas medidas de XANES *in situ* no LNLS, na linha de luz DXAS.

Esse trabalho está organizado da seguinte maneira:

- Capítulo 1: Introdução, apresentação dos objetivos e a importância das NPs bimetalicas de Pt-Pd na catálise.
- Capítulo 2: Apresentação da metodologia empregada na produção e caracterização das NPs.
- Capítulo 3: Estudo da influência da composição das NPs suportadas em SiO₂ no envenenamento por enxofre e na reciclagem dos catalisadores.
- Capítulo 4: Estudo da influência da estrutura das NPs suportadas em CA no envenenamento por enxofre.
- Capítulo 5: Estudo da influência do suporte das NPs suportadas em SiO₂ e C no envenenamento por enxofre e na reciclagem dos catalisadores.
- Capítulo 6: Serão apresentadas as conclusões obtidas e as perspectivas para o estudo.

1.1 Nanopartículas: Propriedades e Aplicações

Uma diferença significativa entre os materiais nanoestruturados e os massivos é o aumento percentual da fração de átomos localizados na superfície em relação ao número total de átomos do material. A Figura 1 ilustra o efeito de redução do tamanho no percentual de átomos na superfície para três partículas de Pt com dimensões diferentes. Assim, considerando-se NPs com diâmetro de 2,2 Å, 100% dos átomos estão localizados na superfície. Por outro lado, para uma partícula de 9,3 Å cerca de 50% dos átomos são superficiais.

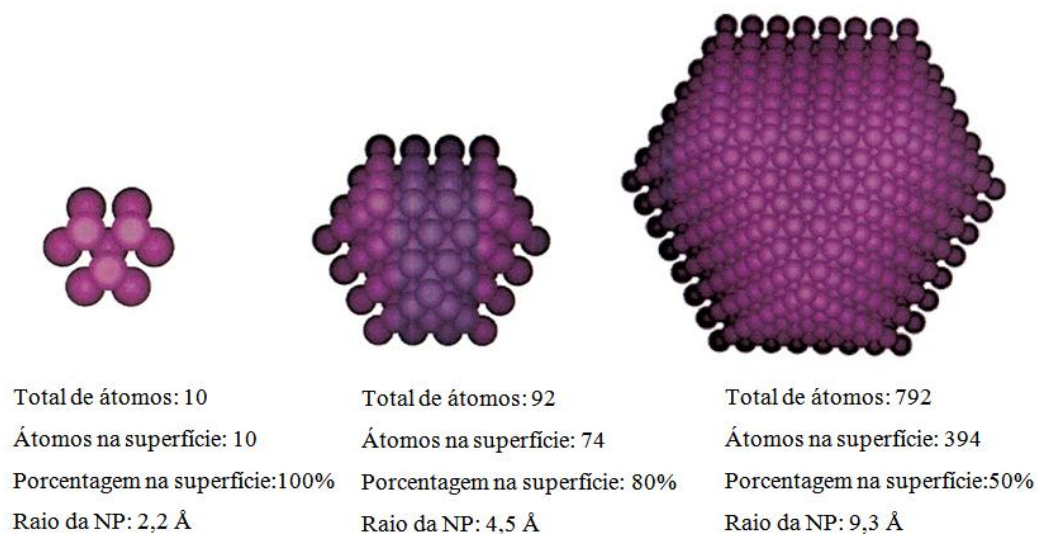


Figura 1: Relação entre o tamanho de uma NP de Pt e a porcentagem de átomos na sua superfície. Figura adaptada das referências^{32,33}.

Por apresentarem a maior parte de seus átomos na superfície, as NPs são aplicadas na catálise heterogênea em várias reações. A catálise heterogênea ocorre quando o sistema apresenta mais de uma fase, ou seja, os reagentes e os produtos encontram-se em um estado físico diferente do catalisador. Por exemplo, a Figura 2a mostra de forma esquemática um catalisador heterogêneo utilizado em automóveis, neste caso o catalisador consiste um sólido (NPs suportadas) e os reagentes e produtos são gases. Os catalisadores utilizados em automóveis tem a finalidade de reduzir a emissão de gases no meio ambiente e são constituídos em sua maioria por NPs de Pt, Pd ou Rh suportadas. Esse tipo de catalisador é desenvolvido para trabalhar em sintonia com o sistema de alimentação de combustível dos automóveis. Em pleno funcionamento esses catalisadores são capazes de converter 98% dos gases poluentes (CO, CO₂, S, NO_x e outros) em gases inofensivos, por exemplo, N₂.

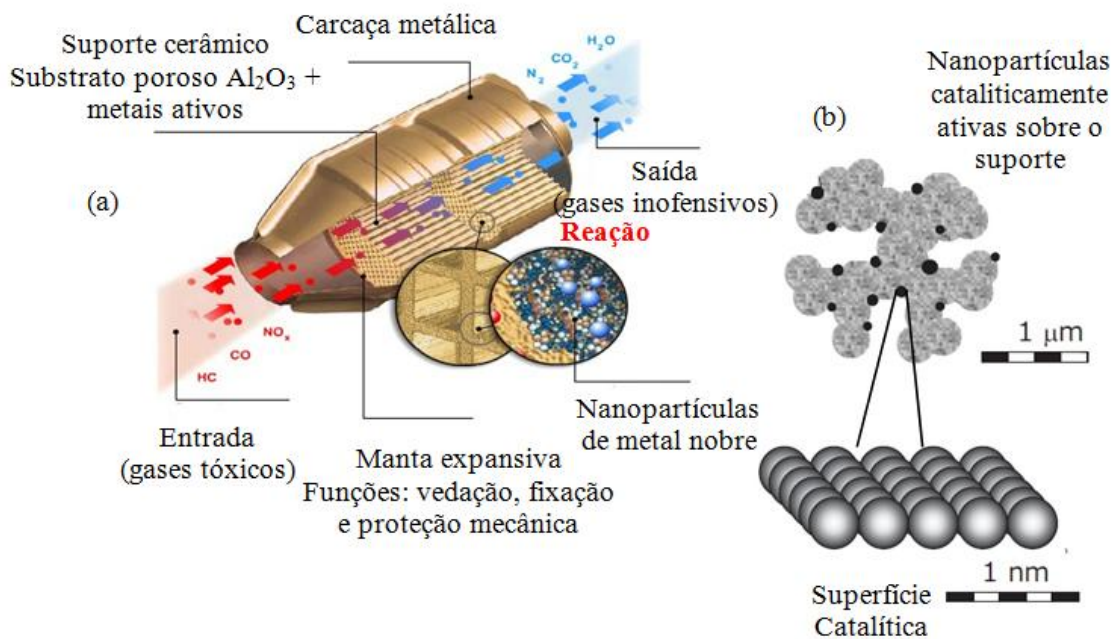


Figura 2: (a) Esquema de um catalisador real usado em automóveis para reduzir a emissão de gases tóxicos. Figura retirada da referência ³⁴ (b) Representação esquemática de NPs suportadas usadas nos catalisadores.

Os esforços realizados em pesquisas na área de catálise buscam, em sua maioria, avanços nas propriedades catalíticas dos catalisadores utilizados. Essas propriedades referem-se à atividade e seletividade catalítica ou resistência dos catalisadores ao envenenamento por gases ofensivos como o enxofre. Sabe-se que o desenvolvimento de um catalisador que apresente bons resultados num dado processo industrial requer um elevado investimento. Assim, na maioria das vezes, o estágio exploratório é conduzido em instituições de pesquisa, as quais preparam e testam os catalisadores em pequena escala associando propriedades eletrônicas e estruturais com a reatividade para desenvolver novos catalisadores mais eficientes.

1.2 Nanopartículas Bimetálicas: Arranjo Atômico

A adição de um segundo metal permite o controle adicional do arranjo atômico e da composição das NPs, além de poder melhorar a atividade e seletividade catalítica. Assim, em um sistema bimetálico as propriedades físicas e químicas das NPs podem ser

modificadas variando o arranjo atômico ou a composição. Os principais tipos de arranjos atômicos em NPs bimetálicas são mostrados na Figura 3, e são classificados como:^{22,35}

- Estrutura carço-casca (*core-shell*), onde o núcleo é formado por átomos de um elemento A e a casca é composta de átomos de um elemento B (Figura 3a);
- Estrutura separada, onde os átomos A e B estão separados (Figura 3b);
- Estrutura homogênea, a qual é formada pela mistura ordenada dos átomos A e B (Figura 3c) ou aleatória (Figura 3d);
- Estrutura multicamadas ou anéis de cebola, onde os átomos A e B estão presentes em camadas alternadas (Figura 3e).

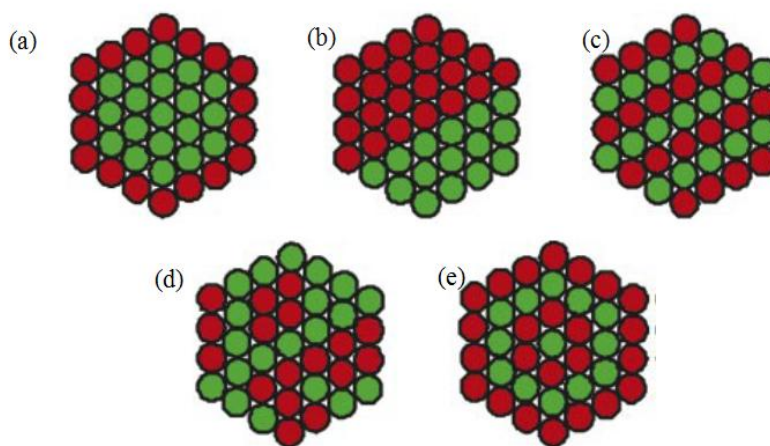


Figura 3: NPs bimetálicas em possíveis arranjos atômicos, descritas com átomos genéricos A (verde) e B (vermelho): (a) Estrutura carço-casca; (b) Estrutura separada; (c) e (d) Estrutura homogênea; (e) Estrutura multicamadas ou anéis de cebola. Figura adaptada da referência³⁵.

Entre os possíveis arranjos atômicos o tipo carço-casca tem se mostrado o mais interessante, pois permite a escolha dos átomos que constituem o carço e a casca, conforme mostram os trabalhos encontrados na literatura. A escolha dos átomos pode ser realizada no momento em que as NPs são produzidas^{21,23} ou via tratamento térmico. No momento da produção das NPs, por exemplo, Pachón e colaboradores²¹ produziram NPs bimetálicas com estrutura homogênea Ni-Pd e estrutura carço-casca – Ni@Pd (carço rico em átomos de Ni e casca rica de Pd). A produção das NPs Ni-Pd foi por eletrólise e as NPs Ni@Pd foram produzidas através da combinação dos métodos eletroquímicos e químicos (*wet chemical*). As NPs foram submetidas às reações de acoplamento cruzado.

Seus resultados mostraram que a atividade catalítica é maior para as NPs bimetálicas. Ao comparar as NPs de estrutura homogênea com as NPs Ni@Pd foi observado que as NPs Ni@Pd apresentam uma atividade catalítica maior. Esse resultado foi atribuído ao fato de que os átomos de Pd são mais ativos nas reações que os átomos de Ni. Assim, nas NPs com estrutura caroço-casca os átomos ativos, no caso Pd, ocupam uma região mais ativa para as reações de interesse, aumentando assim a atividade catalítica das NPs.

A estrutura caroço-casca também pode ser induzida nas NPs via tratamentos térmicos. Em trabalho recente do grupo LEE⁻ foi demonstrado através de medidas de XPS e HRTEM que NPs de Pt-Pd apresentam rearranjo atômico após tratamentos térmicos.³⁶ As NPs de Pt-Pd foram preparadas com estrutura homogênea e foram submetidas a tratamentos térmicos à 300°C durante 20 e 50 minutos. Medidas de XPS mostram que nas NPs de Pt-Pd após o tratamento térmico os átomos de Pd migram para a superfície, formando assim, uma estrutura caroço-casca – Pt@Pd (caroço rico em átomos de Pt e casca rica de Pd). Imagens de HRTEM confirmam a formação da estrutura caroço-casca.

1.3 Envenenamento das Nanopartículas de Pt-Pd por Enxofre

O envenenamento de um catalisador metálico por compostos de enxofre ocorre através do processo de adsorção de enxofre nos sítios ativos do catalisador, podendo ser descrito como:



onde M representa um elemento metálico do catalisador.

Como já mencionado, a reatividade das NPs de Pt-Pd com enxofre depende entre vários fatores do tamanho das NPs, do suporte, da composição e do arranjo atômico.

A influência do tamanho das NPs de Pt-Pd durante o processo de envenenamento por enxofre foi estudado por Matsui e colaboradores.⁹ As NPs monometálicas de Pt e Pd foram suportadas sobre uma zeólita ($SiO_2/Al_2O_3 = 390$ denominada de USY (390)) e foram preparadas com diferentes concentrações de metal (1,2, 2 e 3 % wt). O tamanho das partículas foi controlado através da temperatura de calcinação, taxa de aquecimento e fluxo de O_2 . As amostras foram ativadas em atmosfera de H_2 à 573 K durante 3h e em seguida sulfetadas em atmosfera de H_2S também a 573 K durante 3 h. Experimentos de XAS *in situ* foram realizadas no *Institute of Material Structure Science – KEK* e no *Japan Synchrotron*

Radiation Research Institute - JASRI, localizados no Japão. As medidas foram realizadas na borda L_3 da Pt e K do Pd no modo de transmissão. Os resultados mostram que após o processo de ativação ocorre um aumento nos números de coordenação N_{Pt-Pt} e N_{Pd-Pd} conforme aumenta o tamanho das NPs. Após o processo de sulfetação é observado um decréscimo nos números de coordenação N_{Pt-Pt} e N_{Pd-Pd} bem como nos N_{Pt-S} e N_{Pd-S} conforme aumenta o tamanho das NPs monometálicas. Quanto maior o tamanho das NPs menor será sua tendência ao envenenamento, visto que o número relativo de átomos de Pt e Pd situados na superfície das NPs será reduzido.

Yoshimura e colaboradores¹² investigaram NPs de Pt-Pd dispersas em diferentes tipos de suporte. Foi usado o suporte ácido da zeolita SiO_2/Al_2O_3 com razão molar 13.9 denominada de USY (13,9), o suporte não ácido da zeolita SiO_2/Al_2O_3 com razão molar 310 denominada de USY (310) e os *suportes* de $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2 e Al_2O_3 . Para elucidar as propriedades estruturais e eletrônicas das NPs de Pt-Pd suportadas, foram analisados dados de EXAFS de catalisadores sulfetados de trabalhos encontrados na literatura como de Bando e colaboradores,¹⁵ Navarro e colaboradores,¹⁰ Matsuie e colaboradores⁹ entre outros. Foi constatado que o suporte mais ácido de zeólita USY (13,9) possui um envenenamento por enxofre maior que a zeólita não ácida USY (310) e a SiO_2 amorfa.

Lin e colaboradores⁸ estudaram o envenenamento por enxofre em NPs de Pt suportados em Al_2O_3 adicionando diferentes tipos de metais a fim de obter um sistema bimetalico Pt - X onde X = Co, Mo, Ni, Rh, Ag e Pd. Os catalisadores foram testados em reações de hidrogenação contendo enxofre em temperatura de 280 °C e foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FFT-IR). Os resultados mostram que frente a todos metais testados, a adição de Pd ao catalisador de Pt suportado melhora a resistência do catalisador ao envenenamento. Os autores também inferem que a adição de Pd inibe a aglomeração das partículas de Pt.

Os trabalhos anteriores do grupo LEE⁻ investigaram NPs de Pt-Pd não suportadas com diferentes composições (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) após o processo de ativação à 300 °C em atmosfera redutora de H_2 , e sulfetação à 300 °C em atmosfera de $H_2 + H_2S$. O estudo foi realizado com o intuito de verificar a influência da composição das NPs no envenenamento com enxofre, e também sondar o arranjo atômico existente nas NPs após os tratamentos térmicos empregados.⁵ Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, na linha de luz XAFS1 e as medidas foram realizadas no modo transmissão na borda L_3 da Pt. Foi observado que as NPs bimetalicas apresentam uma

reatividade maior quando comparadas às NPs monometálicas, ou seja, o envenenamento aumenta quando os dois metais (Pt e Pd) estão presentes. Note que este resultado é o oposto do que foi observado em catalisadores suportados no trabalho de Lin e colaboradores⁸ relatado anteriormente. Deste modo, o presente trabalho com NPs de Pt-Pd suportadas busca esclarecer a divergência observada em catalisadores suportados e não suportados frente o envenenamento por enxofre. Também foi averiguado através da técnica de XPS *ex situ* que as NPs sofrem rearranjo atômico após os tratamentos térmicos empregados. As NPs como preparadas apresentam uma mistura homogênea de átomos de Pt e Pd, conforme ilustra a Figura 4a. Após o tratamentos térmicos em atmosfera de H₂ e de H₂ + H₂S, as NPs formam uma estrutura do tipo caroço-casca (caroço rico em átomos de Pt e casca rica em Pd), conforme ilustrado na Figura 4b.

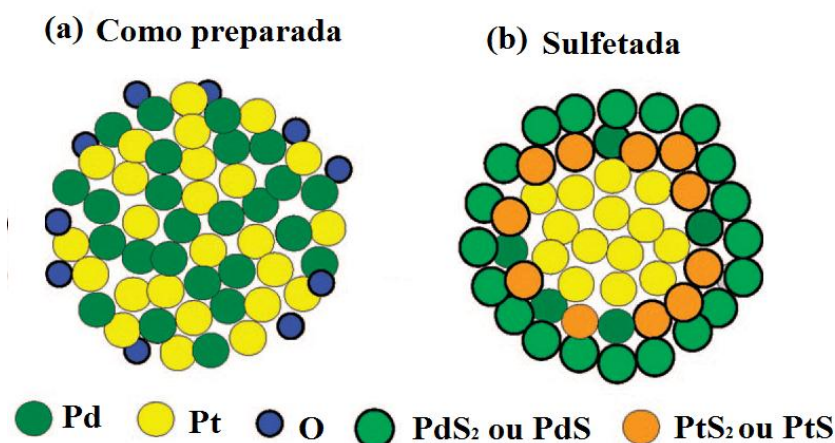


Figura 4: Possíveis arranjos atômicos NPs de Pt-Pd como preparada (a) estrutura homogênea e após os tratamentos térmicos (b) estrutura caroço-casca. Figura adaptada da referência⁵.

Apesar das diferentes explicações encontradas na literatura para o envenenamento por enxofre, acredita-se que efeitos estruturais induzidos por diferentes arranjos atômicos durante a preparação das NPs ou tratamentos térmicos são responsáveis pelo envenenamento das NPs.

O processo de reversão do envenenamento por enxofre mostrado Equação 1 pode ser realizado através de mudanças nas propriedades físicas e químicas do sistema. Em trabalho recente realizado pelo grupo LEE⁻,³¹ foi demonstrado que é possível remover o enxofre das NPs de Pt_{0,3}Pd_{0,7} não suportadas. Os autores usaram a técnica de XAS *in situ*

para monitorar a evolução da fração metálica durante o processo de sulfetação sob atmosfera de $H_2 + H_2S$ à $300^\circ C$ e durante o processo de redução sob atmosfera de H_2 à $400^\circ C$. O processo de redução consiste na remoção dos compostos de enxofre, ou seja, na reciclagem do catalisador. As medidas com evolução temporal de XAS *in situ* foram realizadas na borda L_3 da Pt no modo transmissão na linha de luz DXAS do LNLS. E as medidas de XAS *in situ* estáticas foram realizadas no final de cada reação na borda L_3 da Pt no modo transmissão na linha de luz XAFS 1 do LNLS. Uma primeira tentativa de remoção do enxofre foi realizada na mesma temperatura em que ocorreu o processo de sulfetação, ou seja, $300^\circ C$ sob atmosfera de H_2 , porém a reversibilidade ao estado metálico não ocorreu. Assim, a temperatura foi aumentada para $400^\circ C$ sob atmosfera de H_2 onde foi possível observar o aumento da fração metálica. Esse resultado mostra que é possível recuperar as NPs do envenenamento por enxofre.

Nesse contexto de aprimoramento de sistemas catalíticos o trabalho com NPs de Pt-Pd suportadas deseja contribuir para o avanço do conhecimento da influência da composição, do arranjo atômico e do suporte no envenenamento com enxofre dos catalisadores. Assim, reconhece-se que o conhecimento aprofundado das propriedades estruturais das NPs é uma ferramenta importante no projeto de novos materiais, mais eficientes e com aplicabilidade em diferentes reações.

1.4 Métodos de Produção das Nanopartículas

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para obtenção de NPs com dimensões, formas e estruturas atômicas controláveis a partir dos parâmetros de síntese. As NPs podem ser obtidas por métodos físicos e químicos. No método físico os precursores de partida são geralmente alvos metálicos, os quais são bem maiores que as NPs produzidas. Um tipo de produção de NPs por método físico foi realizado neste trabalho e está descrito no Anexo 1.

O método químico é baseado em reações químicas com a utilização de precursores atômicos ou moleculares. Um método químico muito utilizado é o método de redução dos precursores, o qual consiste na redução de sais metálicos na presença de agentes redutores e estabilizantes.³⁷⁻⁴⁸ Os agentes redutores utilizados geralmente são a hidrazina,⁴⁹ álcoois,^{45,46} borohidreto de sódio,⁴⁷ dentre outros. O agente estabilizante é constituído de moléculas que servem para controlar os processos de crescimento e de aglomeração das

NPs metálicas. Dentre os reagentes usados como estabilizantes, os polímeros são os mais utilizados, por exemplo a polivinilpirrolina (PVP).^{42,49} Os solventes usados para a redução dos sais metálicos na maioria das vezes são do tipo orgânicos, como o etilenoglicol.⁴⁰ O tipo de precursor usado, a concentração e a temperatura em que a síntese é realizada determinam a formação dos núcleos metálicos e a taxa de crescimento destes núcleos.

A necessidade de desenvolvimento de processos químicos e produtos sustentáveis que visam minimizar a produção de poluentes e resíduos tóxicos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, tornaram-se um ponto importante em uma área de pesquisa conhecida como química verde (*Green Chemistry*).^{50,51} As pesquisas na síntese das NPs têm incorporado processos compatíveis com os princípios da química verde. Por exemplo, solventes tóxicos têm sido substituídos por outros não tóxicos, por exemplo a água.^{52,53} Outro princípio importante da química verde aplicado à produção de NPs é a redução do consumo de energia. Dessa forma, é preferível que os processos químicos envolvidos ocorram em temperatura ambiente ou consumam o mínimo de energia possível.

Liu e colaboradores⁵² sintetizaram NPs de Au utilizando água como solvente e glicose como agente redutor e estabilizante. Em trabalhos recentes do grupo foram preparadas NPs em temperatura ambiente utilizando água deionizada como solvente, ácido ascórbico como agente redutor e citrato de sódio como agente estabilizante para produzir NPs de Pd,⁵³ Pt,⁵⁴ Pt-Cu⁵⁵ e Pt-Pd.⁵⁶ A química verde tem seu desenvolvimento científico alicerçado no desenvolvimento de novos materiais com propriedades catalíticas que visam à redução da quantidade de subprodutos e solventes tóxicos. Assim, neste trabalho a síntese das NPs de Pt-Pd é baseada nos princípios da química verde.

1.5 Objetivos

Esse trabalho tem o objetivo de contribuir com o estudo de catalisadores de metais nobres Pt-Pd frente o envenenamento por enxofre e reciclagem dos catalisadores. Deseja-se contribuir com o avanço do conhecimento acerca da influência da composição, arranjo atômico e suporte na reatividade de NPs bimetálicas de Pt-Pd, com o enxofre.

Para investigar a influência da composição foram produzidas NPs de Pt_xPd_{1-x} ($x = 0, 0,3, 0,7, e 1$) com diferentes composições suportadas em SiO_2 . Para a produção dessas

NPs usou-se o método de redução química de sais metálicos, os quais, uma vez sintetizadas, foram analisadas com as técnicas de TEM, XRD, EDS, RBS, XAS e XPS.

A influência do arranjo atômico foi averiguada através de amostras que possuem a mesma composição, porém arranjo atômico do tipo caroço-casca e estrutura homogênea. Essas amostras foram produzidas via método de crescimento por semente. O tipo de estrutura foi definido durante a produção das NPs. Este conjunto de amostras foi analisado com a técnica de EDS, XAS e XPS.

A influência do suporte foi investigada a partir da análise dos tempos característicos e energia de ativação do processo de envenenamento e reciclagem por enxofre para NPs bimetálicas de $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ suportadas em SiO_2 e C. Para este estudo foi usada a técnica de XAS.

Capítulo 2 - Metodologia Experimental

Nesse capítulo serão apresentados os métodos empregados na produção das NPs e as técnicas utilizadas para sua caracterização.

2.1 Produção das Amostras

A Tabela 1 apresenta a relação das amostras investigadas neste trabalho. NPs de diferentes composições e arranjos atômicos foram produzidas pelos métodos de redução química dos precursores em solução (*wet chemical reduction*) e crescimento por semente (*seed growth method*).⁵⁷ Diferentes tipos de suporte também foram utilizados como a sílica - SiO₂ (Macherey-Nagel, pó, tamanho de partícula 70-270 mesh), o carvão ativado - CA (Sigma-Aldrich, pó, tamanho de partícula 100 - 400 mesh) e o carbono Vulcan - C (Vulcan XC-72R, Cabot). Com o conjunto de amostras apresentadas na Tabela 1 é possível comparar a influência da composição, arranjo atômico e suporte na reatividade das NPs com enxofre. Para as NPs suportadas em CA, as imagens de TEM foram realizadas e são apresentadas em trabalho recente do grupo LEE⁵⁸.

| NPs | Produção | Suporte | Técnicas de caracterização | | | | | |
|---|-------------|------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | TEM | EDS | XRD | RBS | XAS | XPS |
| Pd | Redução | SiO ₂ | x | | x | | x | x |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7} | Redução | SiO ₂ | x | x | x | x | x | x |
| Pt_{0,7}Pd_{0,3} | Redução | SiO ₂ | x | x | x | x | x | x |
| Pt | Redução | SiO ₂ | x | | x | | x | x |
| Pd@Pt | <i>Seed</i> | CA | | x | | | x | x |
| Pt@Pd | <i>Seed</i> | CA | | x | | | x | x |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5} | Redução | CA | | x | | | x | x |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7} | Redução | CA | | x | | | x | x |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7} | Redução | C | x | x | | | x | |

Tabela 1: Tabela de produção de NPs, suportes utilizados bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

As NPs de Pt_xPd_{1-x} ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) suportadas em SiO_2 foram produzidas através do método de redução química, utilizando água deionizada como solvente. O cloreto de paládio ($PdCl_2$) e o hexacloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6) foram utilizados como precursores de Pd e Pt, respectivamente. A quantidade de precursores dos metais é controlada para se obter a concentração desejada nos catalisadores. São adicionados na síntese o agente estabilizante (citrato de sódio) e o agente redutor (ácido ascórbico). Os reagentes são misturados e se forma uma solução coloidal preta. A seguir acrescenta-se o suporte de SiO_2 a solução coloidal e mantêm-se sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi centrifugada (4000 rpm, por 30 minutos) e lavada com água deionizada (duas vezes) e álcool isopropílico (duas vezes) para retirar eventuais subprodutos. O pó resultante foi secado em vácuo por 15 minutos para retirar o resto de solvente usado na lavagem. As massas de SiO_2 adicionadas em cada solução foram escolhidas de modo que todas as amostras obtidas possuem 15% em átomos de metais. Detalhes da produção de NPs suportadas são descritos nos trabalhos do grupo LEE^{53,55,59}.

Também foram preparados catalisadores suportados em CA com composições nominais equivalentes àquela dos catalisadores suportados em SiO_2 . Neste caso, as NPs bimetalicas de estrutura homogênea foram produzidas pelo método descrito acima. Enquanto que as NPs com mesma composição e estrutura caroço-casca foram produzidas utilizando o método de crescimento por semente, onde se reduz primeiramente um dos metais, formando núcleos deste metal (chamados de semente), ao redor do qual se espera que o segundo metal forme uma casca. Detalhes da produção de NPs por crescimento de sementes são descritos na referência 56. A fixação ao suporte das NPs é realizada com mesmo método descrito acima. As amostras que possuem a mesma composição, mas com arranjos atômicos tipo caroço-casca são nomeadas da seguinte forma:

$Pd@Pt$ /suporte - núcleo rico em átomos Pd e casca rica em Pt;

$Pt@Pd$ /suporte - núcleo rico em átomos de Pt e casca rica em Pd;

$Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ /suporte - mistura homogênea de átomos de Pt e Pd.

As mesmas NPs ($Pt_{0,3}Pd_{0,7}$) suportadas em SiO_2 e CA, foram suportadas em carbono vulcan, com o objetivo de investigar o efeito do suporte na reatividade das NPs com o enxofre.

2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*)^{60,61} é uma ferramenta muito utilizada para caracterização de materiais em escala nanométrica. A partir das imagens de TEM é possível estimar forma e tamanho das NPs que compõem a amostra.

Um microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente por uma coluna evacuada que contém uma fonte de elétrons de alta energia, um conjunto de lentes eletromagnéticas e aberturas. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons o monocristal de LaB₆, operando numa faixa de tensões de aceleração de 50 a 300 kV. O valor da tensão de aceleração é escolhido com base no microscópio que é utilizado, na informação que se deseja obter e no tipo de amostra.⁵⁹ O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, o feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas e o sinal é transmitido até uma tela fluorescente colocada após a amostra. A Figura 5 mostra uma representação esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.

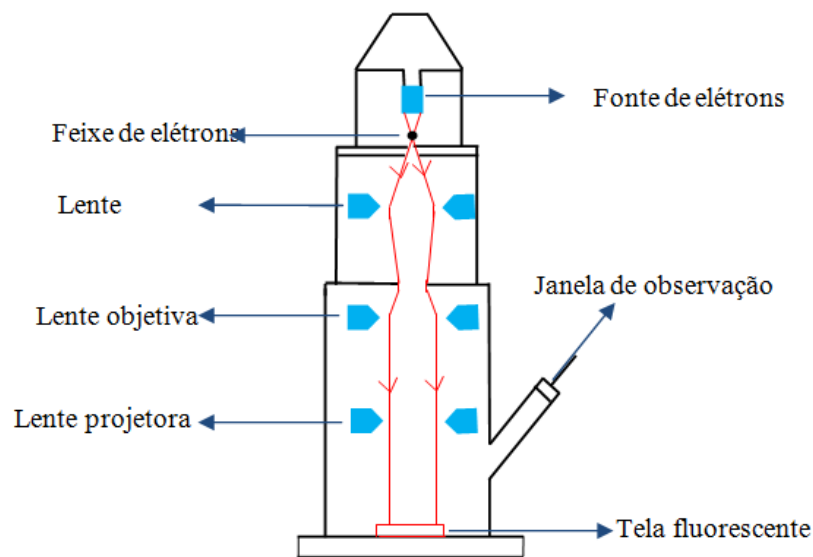


Figura 5: Representação esquemática do Microscópio Eletrônico de Transmissão. Figura adaptada da referência ⁶².

A imagem obtida no microscópio eletrônico corresponde ao mapeamento da distribuição de intensidade de elétrons transmitidos através da amostra. Quando o feixe de

elétrons interage com a amostra existem mudanças que permitem ter diferentes tipos de contraste na imagem, como:

- Contraste por massa-espessura: depende do número atômico dos elementos constituintes da amostra.
- Contraste por difração: existem dois tipos de imagem: imagem de campo claro, quando a abertura da lente objetiva seleciona somente o feixe transmitido, e imagem de campo escuro, quando a abertura da lente objetiva seleciona apenas o feixe difratado.
- Contraste por mudança de fase e amplitude: tem origem no fato de que os elétrons espalhados em diferentes ângulos apresentam diferenças de fase entre si e em relação ao feixe incidente.⁵⁹

As imagens de TEM para esse trabalho foram realizadas no microscópio *JEOL JEM-1200 ExII* do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS operando com voltagem de 100 kV. Para a realização das medidas, uma gota da solução coloidal das NPs de Pt_xPd_{1-x} ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) foi depositada sobre uma grade de cobre revestida por um filme de Formvar (300 mesh, TED PELLA). As imagens foram adquiridas por meio de uma CCD. As medidas do tamanho médio das partículas foram feitas com o software ImageJ 1.45 a partir de 500 medidas feitas nos negativos de cada amostra (a contagem foi realizada partícula por partícula). Os histogramas foram construídos no programa OriginPro 8.0, e ajustados com uma Gaussiana para obter a distribuição de tamanhos das NPs de Pt-Pd.

Para realizar as medidas de TEM das NPs suportadas em SiO_2 , foi dispersa uma pequena quantidade de amostra em álcool isopropílico e então uma gota da solução foi depositada sobre a grade de cobre.

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

A microscopia eletrônica de varredura - SEM (*Scanning Electron Microscopy*)⁶³ fornece informações sobre a morfologia de uma amostra sólida. Quando acoplado a um detector de EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) fornece identificação dos elementos químicos presentes na amostra. A imagem formada na microscopia eletrônica de varredura pode apresentar diferentes características, dependendo da origem dos elétrons detectados. Os elétrons podem ser originários de:

- Elétrons secundários (SEI): são elétrons de baixa energia emitidos pela superfície da amostra.
- Elétrons retroespalhados (BSE): são elétrons do feixe, retroespalhados pelos átomos da superfície da amostra, que possuem, portanto, energia próxima ou igual aos elétrons do feixe incidente. Na transformação do sinal de BSE para imagem utilizou-se o modo composicional BSEC, o qual apresenta alto contraste de composição. As regiões com número atômico médio grande aparecem claras se comparadas às regiões com número atômico pequeno.⁵⁹

As imagens de SEM acoplado a EDS para as NPs bimetálicas de Pt-Pd nos modos SEI e BSEC tinham por objetivo a análise composicional. As medidas foram realizadas no microscópio de duplo feixe *JEOL* modelo *JIB-4500* do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS. Utilizou-se o feixe de elétrons com energia de 15 keV, distância de trabalho de 18 mm (ideal para a detecção do sinal de raios x provenientes da amostra) e tamanho do feixe de 50µm. As amostras foram dispersas em uma pequena camada homogênea sobre uma fita carbono presa em um *stub*.

2.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

A espectroscopia de energia dispersiva – EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*)^{60,62} é uma ferramenta muito importante do SEM, pois permite identificar a composição da amostra.

As mesmas amostras usadas para as medidas de SEM foram utilizadas para EDS. Durante as medidas foram detectados raios x provenientes de regiões superficiais, as quais foram selecionadas de modo a ser representativo de todo o volume da amostra. Com o software NSS da *Thermo Scientific*, foi realizada a aquisição dos espectros e a quantificação da composição.

Mapas composicionais também foram adquiridos para as amostras bimetálicas. O mapa de cada amostra foi composto pela soma de cerca de 300 *frames*, usando o mesmo software NSS. Os mapas foram gerados com cores distintas para cada elemento detectado no espectro de EDS, assim é possível obter uma estimativa da concentração e da distribuição espacial de cada elemento.

2.3 Difração de Raios X – XRD

A técnica de difração de raios x – XRD (*X-Ray Diffraction*)⁶⁴ é uma técnica usada para a caracterização de materiais cristalinos e permite a determinação das fases cristalinas, parâmetro de rede e tamanho de cristalito dentre outras propriedades dos materiais.

A compreensão do princípio físico da técnica de XRD é dada em termos do espalhamento das ondas eletromagnéticas na faixa dos raios x pela rede cristalina do sólido. Os átomos da rede cristalina espalham a onda incidente em todas as direções comportando-se como fontes pontuais. Logo, a interferência entre as ondas espalhadas pelos átomos de diferentes planos da rede gera padrões de difração. Considerando-se dois ou mais planos atômicos (Figura 6) de uma estrutura cristalina, para ocorrer interferência construtiva é necessário satisfazer as seguintes condições: a diferença do caminho óptico deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda e o espaçamento entre planos cristalinos deve ser da ordem do comprimento de onda dos raios x incidentes.⁵⁹ Essa condição é expressa pela Lei de Bragg:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$

Equação 2

Onde,

d - distância interplanar para determinado conjunto de planos cristalinos

θ - ângulo de incidência dos raios x;

n - número inteiro que indica a ordem de difração

λ - comprimento de onda dos raios x incidente.

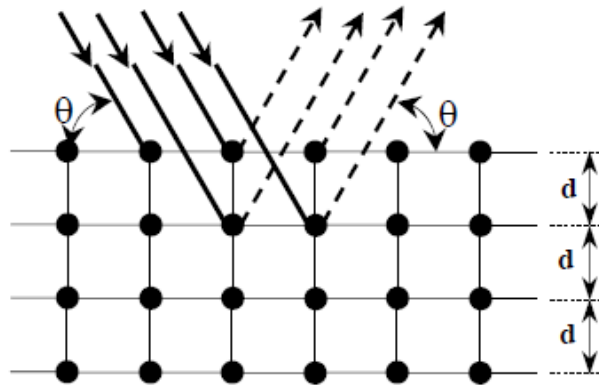


Figura 6: Representação esquemática do espalhamento das ondas de raios x segundo a Lei de Bragg. Figura adaptada da referência ⁶⁵.

Um pico resultante da interferência construtiva será observado no difratograma da amostra para cada orientação cristalográfica presente no material que satisfaça a Equação 2. Assim, a medida do ângulo do pico de Bragg permite a identificação do conjunto de planos atômicos que gerou a reflexão.⁵⁹ A intensidade difratada é dependente do átomo espalhador (através da densidade eletrônica), da posição atômica e da densidade de átomos em cada um dos planos cristalinos.

As medidas de XRD correspondem a uma das principais técnicas para caracterização estrutural, mas também pode ser usada para determinação do tamanho médio das partículas. Um efeito interessante que é observado por XRD diz respeito ao tamanho das NPs, a largura total a meia altura (FWHM) do pico difratado é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. O tamanho médio das partículas pode ser determinado usando a equação de Scherrer,⁶⁶ a qual relaciona o valor do FWHM da reflexão de Bragg e o tamanho da partícula:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 3}$$

onde,

D - tamanho médio das partículas;

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,89);

λ - comprimento de onda do feixe de raios x incidente;

β - largura total à meia altura do pico de difração (FWHM);

θ - ângulo de Bragg.

As medidas de XRD das amostras de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{SiO}_2$ ($x = 0,3, 0,7$ e 1) foram realizadas com o equipamento *Diffraktometer D500 Siemens* (IF-UFRGS), utilizando a fonte $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). O equipamento opera com uma corrente de 17,5 mA e tensão de 40kV. As medidas foram realizadas na faixa angular 2θ entre 20° e 90° , com um passo de $0,05^\circ$ e intervalo de aquisição de 1s por ponto, analisando aproximadamente 50 mg de amostra (em pó). Para identificação dos picos observados nos padrões de XRD foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match* (versão 2.1.1.1).

2.4 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS

A técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford – RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)⁶⁷ consiste na incidência de um feixe de íons monoenergético (geralmente H^+ ou He^+) que são retroespalhados pelos átomos da amostra e detectados,⁶⁷ conforme esquema ilustrativo na Figura 7. Os íons incidentes perdem energia devido à colisão com os átomos da amostra e são espalhados em diferentes ângulos θ para cada colisão. A energia da partícula retroespalhada depende da razão entre as massas da partícula incidente e dos átomos da amostra, o que permite identificar os átomos presentes na amostra.

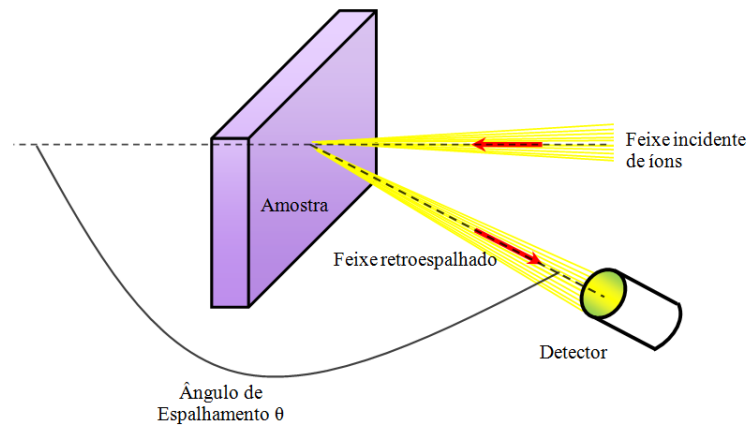


Figura 7: Representação esquemática da colisão entre um feixe de íons incidente e uma amostra. Figura adaptada da referência ⁶⁵.

Neste trabalho as medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica (IF-UFRGS), no acelerador *Tandetron* de 3 MV. Para realização das medidas foi utilizado um feixe de íons de He^+ com energia de 1,5 MeV e corrente de 5 nA. A energia dos íons retroespalhados foi medida em um ângulo de espalhamento de 165° . A calibração em energia foi realizada usando uma folha de Au. Para as medidas, as amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0,7$ e $0,3$) foram preparadas na forma de pastilha com aproximadamente 50 mg de material, e presas sobre o porta amostra com uma fita carbono. A concentração máxima dos elementos presentes nas amostras foi feita com base na altura do pico referente a cada elemento.⁶⁷

2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X - XPS

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x - XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)⁶⁸ é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização de catalisadores. Além de fornecer composição é possível verificar o ambiente químico dos átomos da superfície da amostra. A técnica de XPS se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX.

Quando um feixe de raios x atinge a amostra, a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Dependendo da energia de ligação (E_b) do nível ocupado pelo elétron e da energia do fóton incidente, um fotoelétron pode ser emitido com energia cinética E_c . A Figura 8 ilustra o efeito fotoelétrico para um átomo isolado, onde um fotoelétron da camada eletrônica K é emitido. Um trabalho adicional (ϕ) é necessário para remover completamente o elétron do material para o chamado nível de vácuo.³²

A energia cinética do fotoelétron emitido pode ser escrita como:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

E_c : energia cinética do fotoelétron;

$h\nu$: energia do fóton incidente;

E_b : energia de ligação;

ϕ : função trabalho da amostra.

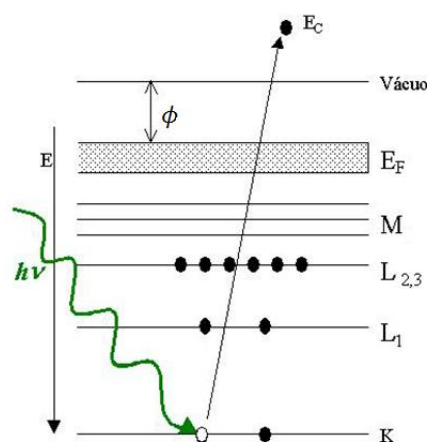


Figura 8: Representação do processo de emissão dos fotoelétrons. Figura adaptada da referência ⁶⁹.

Durante as medidas de XPS quando os níveis de Fermi da amostra e do analisador são nivelados (Figura 9), a função trabalho da amostra (ϕ) é substituída pela função trabalho do analisador (ϕ_a).⁵⁹

Geralmente são utilizadas fontes convencionais de Mg K α (1253,6 eV) e Al K α (1486,6 eV), ou radiação síncrotron, cuja energia pode ser escolhida dentro de determinados intervalos.⁵⁹ Mas, mesmo com as energias disponíveis em fontes convencionais, pode-se investigar quase todos os elementos da tabela periódica.⁷⁰

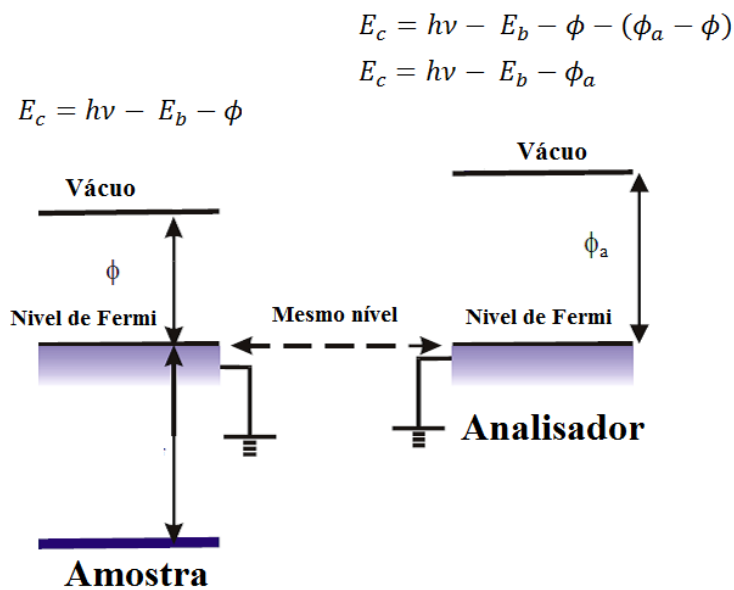


Figura 9: Nivelamento dos níveis de Fermi da amostra e do analisador e a consequente equação do efeito fotoelétrico com a função trabalho do analisador ϕ_a . Figura adaptada da referência ⁷¹.

Para análise dos fotoelétrons são usados analisadores hemisféricos, que são constituídos de duas semi-esferas metálicas, entre as quais existe uma diferença de potencial. A amostra deve ser mantida em câmara de ultra alto vácuo, para manter a superfície da amostra inalterada durante a coleta de dados, e para minimizar os espalhamentos inelásticos a que os fotoelétrons estão sujeitos no percurso entre a superfície da amostra e o analisador. Um campo elétrico é gerado entre as semi-esferas do analisador devido à diferença de potencial aplicada. Esse campo elétrico é responsável em selecionar os elétrons que chegam ao analisador com certa energia cinética. Na entrada do analisador existem lentes eletrostáticas que tem a função de focar e retardar os fotoelétrons até certa energia selecionada, chamada de energia de passagem, pois os mesmos possuem valores de

energia cinética altos demais para serem defletidos no percurso no interior do analisador.^{32,59,72} No final da trajetória dos elétrons existe um detector multicanal, onde cada canal é responsável por uma faixa de energia. Assim, a cada elétron detectado em determinado intervalo de energia é acrescida uma contagem no canal. Como resultado, obtém-se o espectro de fotoemissão em função da energia cinética. Para obter o espectro de XPS em função da energia de ligação é usada a Equação 4. A Figura 10a mostra o espectro de fotoemissão para uma referência metálica de Pt_{0,5}Pd_{0,5} medida nas mesmas condições das amostras.

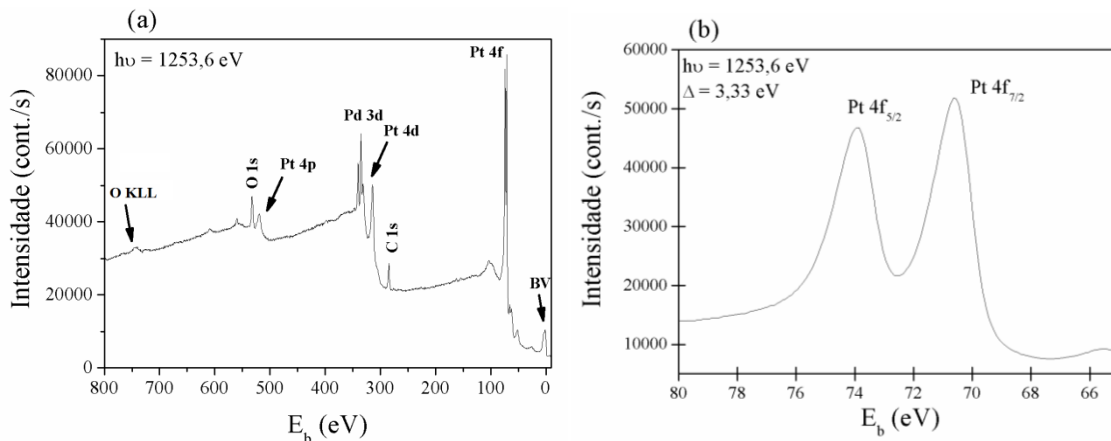


Figura 10: (a) Espectro de XPS de uma liga de Pt_{0,5}Pd_{0,5} padrão, apresentada em função da energia de ligação; (b) Espectro de XPS na região da Pt 4f para a liga Pt-Pd padrão.

A identificação dos picos presentes em um espectro de fotoemissão é realizada de acordo com o número quântico principal ($n = 0, 1, 2, \dots$) do nível eletrônico de origem do fotoelétron. Por exemplo, na Figura 10a o pico 4f da Pt é formado por fotoelétrons originários do nível eletrônico $n = 4$ e com momento angular $l = 3$. No entanto, a região 4f da Pt possui um dubleto com os picos 4f_{7/2} e 4f_{5/2}, que pode ser observado no espectro de alta resolução mostrado na Figura 10b. O desdobramento é devido ao acoplamento spin-órbita, onde o momento angular total (j) de um elétron deve ser identificado, onde $j = (l + s)$ (s é o número quântico associado ao momento de spin do elétron $s = \pm 1/2$). A separação entre os picos dos dubletos é característica de cada nível atômico de cada elemento, por exemplo, para a região 4f da Pt a separação dos picos é 3,33 eV, já na região 3d do Pd a separação é de 5,26 eV. A intensidade relativa dos picos desdobrados depende das degenerescências ($2j + 1$) de cada estado.⁵⁹ Assim, para a região da Pt que é desdobrada nos picos Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} a razão das áreas dos picos é de 3 : 4 e para região do Pd que é desdobrado nos picos Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2} a razão das áreas dos picos é 2: 3.

Além dos picos de fotoemissão observados na Figura 10a, destaca-se a presença de estruturas resultantes da detecção de elétrons Auger, que são emitidos no processo de relaxação do átomo após a fotoemissão. A energia cinética dos elétrons Auger independe da energia da fonte de raios x utilizada, mas depende das energias dos níveis eletrônicos envolvidos no processo Auger.

Para as medidas de XPS das amostras Pt-Pd foi utilizada uma fonte não monocromatizada. Com isso, no espectro de XPS para cada pico principal são observadas famílias de picos satélites. A intensidade e posição dos picos satélites dependem da fonte utilizada para as medidas. A Tabela 2 apresenta os valores de intensidade e posição dos picos satélites para as fontes de Mg K α e Al K α , esses picos são resultantes da emissão de fotoelétrons induzidos pelas outras linhas de emissão da fonte de raios x. Para as amostras de Pt-Pd suportadas em SiO₂ e CA, para o ajuste da região Pd 3d foram considerados satélites α_3 e α_4 da fonte de Mg K α .

| | Fonte | $\alpha_{1,2}$ | α_3 | α_4 | α_5 | α_6 | B |
|--------------------------|---------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------|
| Deslocamento (eV) | Mg K α | 0 | 8,4 | 10,1 | 17,6 | 20,6 | 48,7 |
| Intensidade | Mg K α | 100 | 8 | 4,1 | 0,6 | 0,5 | 0,5 |
| Deslocamento (eV) | Al K α | 0 | 9,8 | 11,8 | 20,1 | 23,4 | 69,7 |
| Intensidade | Al K α | 100 | 6,4 | 3,2 | 0,4 | 0,3 | 0,6 |

Tabela 2: Intensidades e posição dos picos satélites para as fontes Mg K α e Al K α . Tabela adaptada de *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.⁷³

As principais informações obtidas em medidas de XPS são a composição e o estado químico dos átomos na superfície das amostras. A intensidade de um determinado pico no espectro de fotoemissão é proporcional à concentração de átomos correspondentes na amostra. A intensidade I de um pico de XPS é escrita como:⁷³

$$I = F S(E_c) \sigma(E_c) n \Lambda \cos \theta \quad \text{Equação 5}$$

onde

F- fluxo de raios x incidente na amostra;

S(E_c) - eficiência do detector na região E_c;

$\sigma(E_c)$ - seção de choque de fotoemissão;
 n - número de átomos por unidade de volume;
 θ - ângulo de emissão;
 $\Lambda(E_c)$ - caminho livre médio inelástico do elétron.

Para as NPs de Pt-Pd suportadas em SiO_2 e CA estimou-se a concentração em percentual atômico de Pt e Pd (% at.) na superfície das amostras. Utilizou-se a área do pico Pd $3d_{5/2}$, do pico Pt $4d_{3/2}$ e considerou-se a seção de choque de fotoemissão para estes dois níveis na energia de excitação utilizada nos experimentos.

O caminho livre médio inelástico corresponde à distância média que um elétron com uma energia específica consegue percorrer numa amostra antes de sofrer uma colisão inelástica. A Figura 11 mostra a dependência do caminho livre médio inelástico com a energia cinética dos elétrons, essa curva também é conhecida como curva universal do caminho livre médio. A técnica de XPS é muito usada na caracterização de materiais nanométricos, pois possui alta sensibilidade à superfície da amostra devido ao curto caminho livre médio inelástico dos elétrons no interior do sólido.

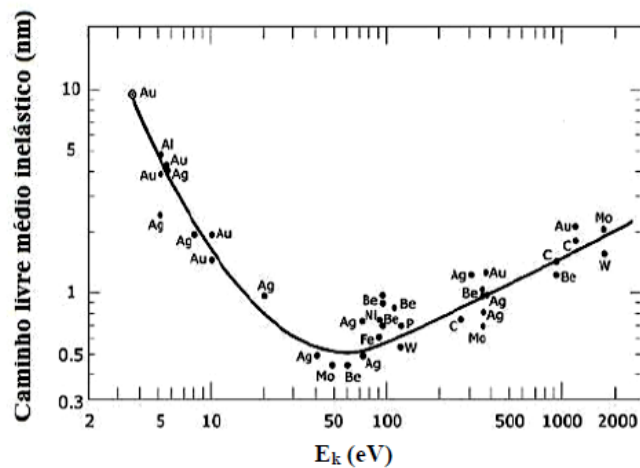


Figura 11: Caminho livre médio inelástico (Λ) em função da energia cinética dos elétrons para diferentes materiais. A curva contínua representa a previsão teórica enquanto os pontos são dados experimentais para alguns elementos. Figura adaptada de ⁶⁸.

2.5.1 Experimentos de XPS

Os espectros de XPS foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia de Elétrons – LEE⁻, UFRGS, usando uma fonte não monocromatizada de raios x emitindo Mg K α (*Perkin Elmer 04-548 dual anode X-ray source*). A fonte foi operada com uma tensão de 14 kV, potência de 150 W e com corrente de emissão de 11 mA. O sistema de análise XPS conta com um analisador de elétrons *SPECS PHOIBOS 150* equipado com um detector do tipo *1D-delay line detector (Surface Concept)*. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e as amostras na forma de pó foram depositadas sobre a fita carbono. As amostras foram previamente tratadas termicamente em um forno tubular no LNLS, usando as mesmas condições das medidas de XANES *in situ* e EXAFS *in situ* descritas a seguir. A Figura 12 mostra a disposição do analisador, fonte de raios x e porta amostras utilizados durante a coleta de dados de XPS.



Figura 12: Foto tirada do interior da câmara de XPS usada para a coleta de espectros de fotoemissão.

Primeiramente foram coletados espectros com ampla faixa de energia para identificar os elementos presentes na amostra, a energia de passagem utilizada foi de 50 eV. Para obter melhor resolução, foram coletados espectros usando energia de passagem de 30 eV, passo em energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 0,5 s/ponto. Em média foram coletados 30 espectros por região. A calibração da energia do analisador foi realizada usando como referência a energia de ligação medida para um padrão de Au (nível Au

4f_{7/2}). A posição em energia do C 1s (284,5 eV) foi utilizada na correção de eventuais efeitos de carregamento das amostras.

Os dados de XPS foram ajustados com o software *Casa XPS 2.3.16*. Para realizar o ajuste dos dados foram utilizados um *background* do tipo Shirley e uma função assimétrica, formada pelo produto das funções Lorentziana e Gaussiana $A(a, b, n)GL(p)$, onde a e b são parâmetros que permitem que a forma assintótica da cauda assimétrica mude e n é a largura da Gaussiana usada. Os valores do FWHM e da energia de ligação (E_b) foram mantidas fixas para cada componente química. As contribuições dos picos satélites foram consideradas para melhorar a qualidade do ajuste na região do Pd 3d,

2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAS

A técnica de espectroscopia de absorção de raios x – XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*)^{68,74,75} permite estudar a estrutura atômica local em torno de um determinado átomo. Essa técnica tem sido usada na caracterização de materiais nanométricos por fornecer informações eletrônicas (estado de oxidação e da densidade de estados desocupados) e estruturais (distâncias interatômicas, número de coordenação e da desordem estrutural) em torno de um átomo específico. Um ponto importante do uso da técnica de XAS é a possibilidade de medidas *in situ*, ou seja, medidas realizadas durante reações em diferentes temperaturas e com diferentes atmosferas gasosas (H₂, H₂S, CO, N₂ entre outras) interagindo com a amostra.

O uso da técnica de XAS requer o uso de radiação de alto brilho, monocromática e com energia adequada para cada elemento que for analisado (escolhida variando-se o ângulo de incidência da radiação policromática em um cristal monocromador).^{68,74,76} Assim, a radiação síncrotron emitida quando partículas relativísticas carregadas (geralmente elétrons com energia entre 100 MeV e 10 GeV) são defletidas por campos magnéticos, é essencial para a realização de medidas de XAS. Essa radiação abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde o infravermelho até os raios x duros. A radiação síncrotron possui um brilho milhares de vezes maior que a radiação produzida por tubos de raios x convencionais.

A técnica de XAS consiste na medida do coeficiente de absorção de raios x em função da energia do feixe monocromático incidente. O coeficiente de absorção de raios x medido no experimento de XAS pode ser descrito pela Lei de Beer-Lambert:⁷⁶

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Equação 6

onde

I - intensidade do feixe transmitido;

I_0 - intensidade do feixe incidente;

μ - coeficiente de absorção do material;

x - espessura da amostra.

Quando um feixe de raios x de intensidade I_0 atravessa um material de espessura x, o feixe transmitido tem sua intensidade reduzida devido a vários fenômenos de interação de raios x com a matéria. Porém, para essa faixa em energia da radiação incidente, o fenômeno mais importante é a absorção dos fótons através do efeito fotoelétrico (ver seção 2.5).

O coeficiente de absorção apresenta dependência direta com a energia dos raios x incidentes, diminuindo com o aumento da energia dos fótons incidentes, conforme ilustra a Figura 13. Observa-se que em energias específicas ocorre um rápido aumento do coeficiente de absorção (Figura 13). A região em energia onde ocorre esse aumento é denominada de borda de absorção e é característica de cada elemento.

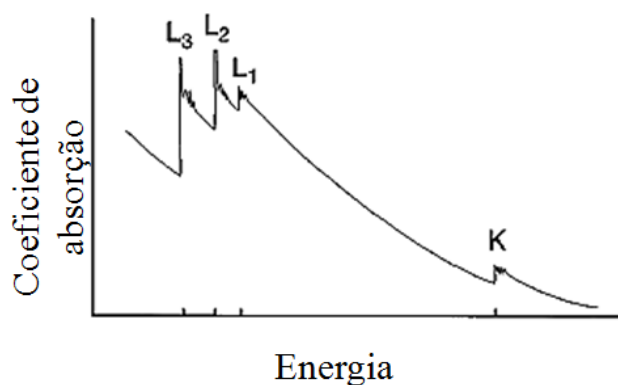


Figura 13: Representação esquemática do coeficiente de absorção raios x em função da energia dos fótons incidentes. Figura adaptada da referência ⁷⁷.

Considerando-se um átomo absorvedor isolado, ou seja, sem nenhum átomo vizinho próximo (Figura 14a), o espectro de absorção após a borda possui uma queda suave sem oscilações como mostra a Figura 14(b). Porém, quando o átomo absorvedor possui vários vizinhos próximos (Figura 14c) são observadas oscilações após a borda de absorção. Essas oscilações ocorrem devido ao espalhamento dos fotoelétrons pelos átomos

vizinhos ao átomo absorvedor, criando interferências entre a função de onda retroespalhada pelos átomos vizinhos com a função de onda emitida pelo átomo absorvedor. As interferências podem ser construtivas ou destrutivas e produzem as oscilações observadas após a borda de absorção,⁷⁶ conforme ilustra a Figura 14d.

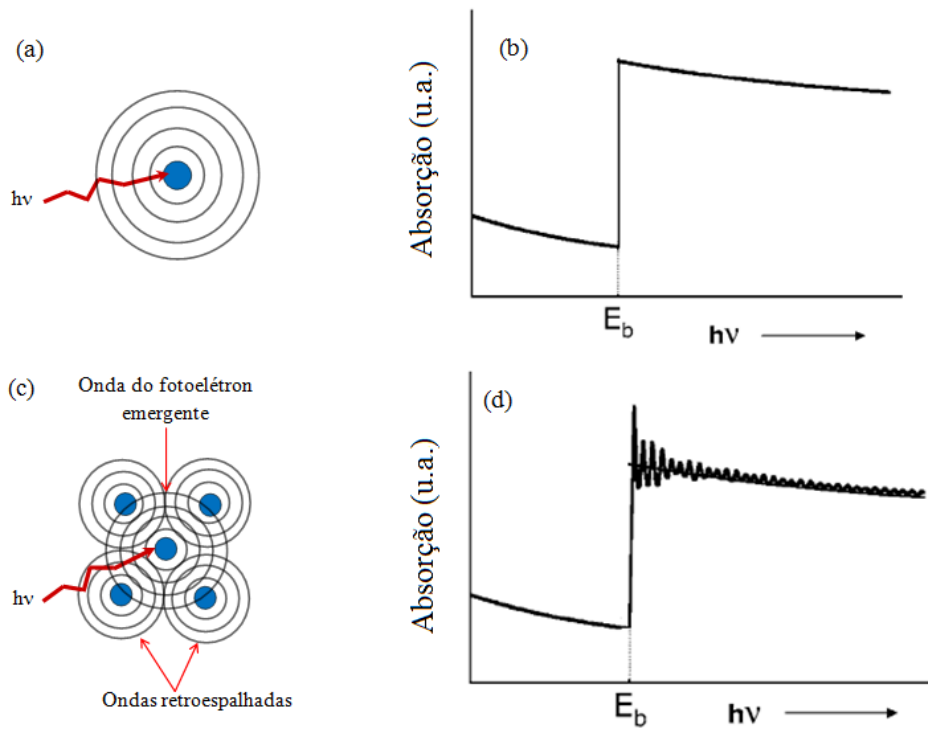


Figura 14: Representação do processo de absorção para (a) um átomo isolado; (c) átomo com vizinhos próximos. Espectro de absorção para (b) um átomo isolado; (d) átomo com vizinhos próximos. Figura adaptada da referência ⁶⁸.

A absorção de um fóton ocorre quando a energia do feixe incidente ($h\nu$) é maior ou igual à energia de ligação dos elétrons (E_b), ou seja, $h\nu \geq E_b$. Na Figura 15 é mostrado o espectro de absorção da Pt metálica, medido na borda L_3 , onde ocorre a transição eletrônica $2p \rightarrow 5d$.³² Quando o feixe incidente tem energia $h\nu$ menor do que a energia de ligação (E_b) de um elétron, ou seja, $h\nu < E_b$, a emissão de fotoelétrons desta camada não ocorre. No entanto, quando a energia do feixe incidente for superior à E_b dos elétrons ($h\nu > E_b$) o fotoelétron possui energia cinética (E_c) e é espalhado pelo potencial dos átomos vizinhos.

O fotoelétron emitido pode ser considerado como uma onda esférica de comprimento de onda:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad \text{Equação 7}$$

Onde k é o vetor de onda do fotoelétron:

$$k = \sqrt{\frac{2 m_e (h\nu - E_b)}{\hbar^2}} \quad \text{Equação 8}$$

m_e é a massa do elétron e $\hbar = h/2\pi$ (h é a constante de Planck).

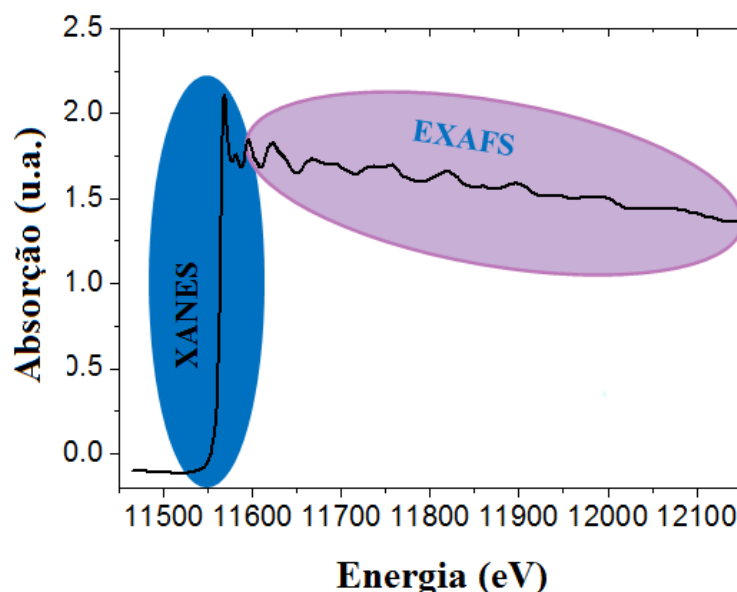


Figura 15: Espectro de absorção de raios x na borda L_3 da Pt para uma amostra de Pt metálica.

O espectro de absorção é dividido em duas regiões de energia distintas, conforme mostra a Figura 15:

- XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*)⁷⁴: envolve uma faixa de energia próxima a borda de absorção e até 50 eV após a borda.⁷⁴ Na região de XANES o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas, assim o livre caminho médio inelástico é grande e ocorrem espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo absorvedor (ver Figura 11). Além dos espalhamentos múltiplos, a região de XANES permite transições para níveis desocupados, assim essa técnica permite obter informações do estado de oxidação e da densidade de estados desocupados do átomo absorvedor.
- EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)⁷⁴: a região de EXAFS tem início na faixa de 50 eV após a borda de absorção e termina no final do espectro de absorção. Essa região apresenta oscilações mais suaves no coeficiente de absorção em função da energia

de fóton incidente. O livre caminho médio inelástico do fotoelétron é pequeno e os espalhamentos múltiplos se tornam menos prováveis, ocorrendo assim majoritariamente os espalhamentos simples nos quais apenas dois átomos estão envolvidos, o absorvedor e o espalhador. A partir das oscilações de EXAFS é possível obter informações a respeito das distâncias interatômicas, número de coordenação e da desordem estrutural em torno do átomo absorvedor.^{68,74}

As oscilações observadas na região de EXAFS dependem do comprimento de onda do fotoelétron, número de vizinhos, número atômico e posição dos átomos vizinhos. Essas oscilações da região de EXAFS $\chi(k)$ podem ser descritas como a soma da contribuição proveniente do espalhamento do fotoelétron em diferentes camadas j :^{76,78}

$$\chi(k) = \sum_{j=1} N_j S_0^2 F_j(k) \frac{e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\Lambda(k)}}{kR_j^2} \text{sen}[2kR_j - \Phi_j(k)] \quad \text{Equação 9}$$

onde,

N_j - número de átomos presentes na camada j ;

S_0^2 - fator de redução de amplitude;

k - vetor de onda do fotoelétron;

$F_j(k)$ - amplitude de retroespalhamento do fotoelétron com vetor de onda k ;

σ_j - fator de Debye-Waller;

R_j - distância entre o átomo espalhador j e o átomo absorvedor;

$\Phi_j(k)$ - deslocamento de fase devido ao espalhamento;

$\Lambda(k)$ - caminho livre médio inelástico do fotoelétron.

O termo $e^{-2R_j/\Lambda(k)}$ possui dependência com o caminho livre médio inelástico e representa a atenuação da onda associada ao fotoelétron quando esse percorre um sólido. A exponencial $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ fornece a desordem da amostra através do fator de Debye-Waller, σ_j , que inclui contribuições de desordem térmica e estrutural. O fator 2 nas exponenciais e no seno indicam que o fotoelétron percorre um caminho fechado entre o átomo espalhador e o absorvedor.⁷⁴ O termo $1/R^2$ reflete o fato do fotoelétron ejetado do átomo comportar-se como uma onda esférica, onde a intensidade diminui com o quadrado da distância. O argumento da função seno depende de k , R e $\Phi_j(k)$, o valor de $\Phi_j(k)$ é simulado. Os processos de perda de energia são considerados através do fator de redução de amplitude,

S_0^2 . A amplitude de espalhamento $F_j(k)$, é a probabilidade da função de onda do fotoelétron com vetor de onda k ser espalhada em um dado ângulo pelos átomos vizinhos. Assim, a análise das oscilações de EXAFS permite a obtenção de parâmetros estruturais como número de átomos vizinhos, fator de Debye-Waller e distâncias interatômicas.³²

Para as NPs de Pt-Pd as medidas de XAS foram realizadas no modo transmissão, que consiste na medida simultânea da intensidade do feixe de raios x incidente (I_0) e transmitido através da amostra (I). Para isso são usados como detectores câmaras de ionização localizadas antes e depois da amostra. Essas câmaras possuem no seu interior um gás confinado e eletrodos condutores. O feixe de raios x ioniza o gás ao atravessar a câmara de ionização. Com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos são coletadas as cargas geradas na ionização. A corrente detectada é proporcional à intensidade do feixe que passa por essa câmara. Com a medida de I e I_0 para diferentes energias de fóton incidente é possível obter o coeficiente de absorção em função da energia através da Equação 6. Uma terceira câmara de ionização é usada para medir o coeficiente de absorção de uma referência metálica, cuja energia da borda é utilizada para a calibração dos espectros da amostra.

Após o espectro de absorção ser coletado, é necessário realizar o tratamento dos dados para se extrair os parâmetros estruturais. Primeiramente é realizada a calibração em energia, em seguida é realizada a remoção de *glitches* (diminuição da intensidade em energias específicas induzidas por algumas orientações de Bragg existentes no cristal). O passo seguinte é a normalização dos espectros e a remoção da contribuição de átomo isolado (átomo do mesmo elemento não sujeito à influência dos vizinhos). Obtém-se assim, o sinal de EXAFS, o qual é definido em termos de k , comumente utiliza-se o sinal $\chi(k)$, ou a média em $\chi(k)$ de certo número de espectros. Em seguida é realizada a transformada de Fourier (TF) do sinal $\chi(k)$, que fornece a função de distribuição radial em torno do átomo absorvedor.⁷⁶ Por fim, para obter-se os parâmetros estruturais é realizada a simulação da transformada de Fourier.

2.6.1 Experimentos de XAS no LNLS

Os experimentos de XANES *in situ* resolvidos no tempo para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0,3, 0,7$ e 1) e $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C$ foram realizados na linha de luz DXAS⁷⁹ do LNLS, na borda L_3 da Pt (11564 eV). O monocromador utilizado durante as medidas é constituído

de um cristal curvo de Si (111) e o feixe é focado de forma a incidir sobre uma área menor do que 200 μm (plano horizontal) x 500 μm (plano vertical). As medidas foram realizadas no modo transmissão usando como detector uma câmera CCD (*charge-coupled detector*) sensível a posição e a amostra foi posicionada no ponto focal do feixe de raios x. A calibração do monocromador foi realizada utilizando uma folha de Pt metálica. Os espectros foram coletados a cada 20 s, com um tempo de acumulação de 5s.

Os dados de EXAFS *in situ* foram coletados na borda L_3 da Pt (11564 eV) e na borda K do Pd (24350 eV) para as amostras $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{SiO}_2$ ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1). Os experimentos foram realizados no LNLS usando as linhas de luz XAFS1 (borda L_3 da Pt)⁸⁰ e XDS (borda K do Pd)⁸¹. Em ambas as bordas as medidas foram realizadas no modo transmissão, com três câmaras de ionização preenchidas com argônio. A calibração em energia foi feita com o uso de folhas metálicas de Pt e Pd. Na borda L_3 da Pt as medidas de EXAFS foram realizadas utilizando um monocromador de Si (1 1 1) do tipo *channel-cut*. Os espectros foram adquiridos no intervalo de 11400 a 12400 eV com um passo em energia de 2 eV e acumulação de 2 s/ponto. Na borda K do Pd, os dados de XAS foram coletados utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (3 1 1) e com espectros adquiridos no intervalo de 24250 – 25000 eV usando um passo em energia de 2 eV e 2 s/ponto. Adicionalmente nesta linha, foram coletados dados de XANES *in situ* resolvidos no tempo no intervalo de 24300 – 24450 eV e a cada espectro de XANES foi coletado em 3,5 minutos. Para os dados de EXAFS foram realizadas pelo menos 4 varreduras por amostra para aumentar a razão sinal/ruído da medida.

Para as medidas de XANES *in situ* e EXAFS *in situ*, aproximadamente 50 mg (borda L_3 da Pt) e 100 mg (borda K do Pd) de amostras $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{SiO}_2$ ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) foram utilizadas para produzir pastilhas homogêneas com diâmetro de 5 mm. As medidas de XANES e EXAFS das amostras como preparadas foram realizadas em temperatura ambiente. Para as reações com atmosferas gasosas, a pastilha foi introduzida em um forno tubular que permite controlar a temperatura e o fluxo de gases. As amostras foram submetidas a diferentes tipos de processos: ativação, sulfetação e redução.

Durante o processo de ativação as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 300°C, sob o fluxo de 200 ml/min de 5% H_2 + 95% He, e mantidas por 30 minutos nestas condições (temperatura e fluxo). O processo seguinte foi o de sulfetação onde as amostras foram expostas ao fluxo de 14 ml/min de 5% H_2S + 95% He e 200 ml/min de 5% H_2 + 95% He durante 120 minutos. Após o processo de sulfetação, o

fluxo de 14 ml/min de 5% H₂S +95% He foi retirado e manteve-se o fluxo de 200 ml/min de 5% H₂ + 95%. Assim, as amostras foram submetidas durante 60 minutos ao processo de redução na temperatura de 300 °C. Em seguida a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até 400 °C sob a mesma atmosfera, e mantida por 60 minutos nesta temperatura. As diferentes condições utilizadas durante o experimento estão esquematizadas na Figura 16, juntamente com os instantes onde foram realizadas as medidas de XANES *in situ* e EXAFS *in situ*.

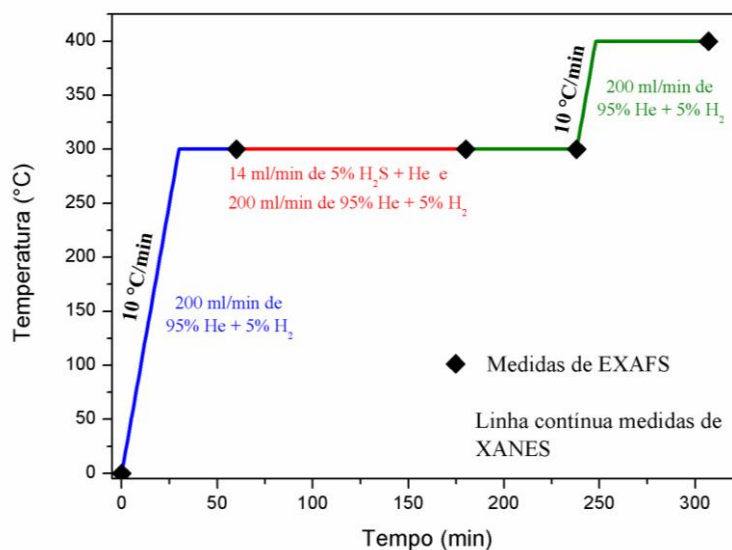


Figura 16: Condições utilizadas durante tratamentos térmicos em função da temperatura, e os instantes de tempo onde foram realizadas as medidas de XANES *in situ* e EXAFS *in situ*.

2.6.2 Experimentos de XAS no SOLEIL

Para as amostras Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5), Pd@Pt/CA e Pt@Pd/CA as medidas de Quick-EXAFS foram realizadas na linha de luz SAMBA (*Spectroscopy Applied to Material Basedon Absorption*)⁸² no Síncrotron SOLEIL (*Source Optimisée de Lumière à Energie Intermédiaire du Lure*), localizado em Saint-Aubin, França. As medidas foram realizadas no modo transmissão simultaneamente nas bordas L₃ da Pt e K do Pd. Para a calibração em energia foram utilizadas referências de Pt e Pd. O cristal de Si (1 1 1) foi ajustado para um ângulo de Bragg de 9,45° na borda L₃ da Pt e 8,7° na borda K do Pd. Para medir o espectro de EXAFS na borda L₃ da Pt foi escolhida a amplitude de oscilação do

cristal de $1,5^\circ$, e para a borda K do Pd a amplitude de oscilação do cristal foi de $0,7^\circ$. Uma frequência de oscilação de 1 Hz foi utilizada, a qual permite medidas com resolução temporal de 500 ms por espectro. Os espectros foram coletados a cada 5 segundos.

As medidas de EXAFS das amostras como preparadas foram realizadas em temperatura ambiente com as amostras expostas ao ar. Para as reações, as amostras foram introduzidas em um forno que permite controlar o fluxo de gases e a temperatura da amostra. Como as medidas eram simultâneas, as mesmas amostras foram utilizadas para coletar dados na borda L_3 da Pt e K do Pd durante os processos de ativação e sulfetação das NPs. Para o processo de ativação a temperatura foi aumentada a uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até alcançar a temperatura de 300°C sob o fluxo de 13 ml/min de 10% H_2 + 90% He. As amostras foram mantidas durante 30 minutos nessas condições. Em seguida, as amostras foram expostas ao processo de sulfetação sob o fluxo de 13 ml/min de 15% H_2S + 85% He e 13 ml/min de 15% H_2 + 85% He durante 60 minutos. As medidas foram realizadas de forma análoga àquela descrita na Figura 16.

2.6.3 Análise dos Dados de XAS

Todos os espectros de XANES coletados durante as reações foram analisados através de combinações lineares (CL) dos coeficientes de absorção. O método consiste em selecionar espectros de XANES como referências para cada processo, e considerar cada um dos espectros coletados como a combinação linear dessas referências. No presente trabalho foram utilizadas 2 referências na combinação linear. O programa ATHENA do pacote IFEFFIT^{83,84} foi utilizado para realizar as (CL) e obter a fração metálica em cada etapa do processo, considerando a equação:

$$\mu_{\text{obs}} = C_1\mu_i + C_2\mu_f \quad \text{Equação 10}$$

Onde, μ_{obs} é a medida do coeficiente de absorção, μ_i e μ_f são os coeficientes de absorção das referências escolhidas. Para fazer sentido, a combinação linear deve ser feita impondo as seguintes restrições $C_1 + C_2 = 1$ e $0 \leq C_1$ e $C_2 \leq 1$.

Na análise dos espectros de EXAFS, a extração do sinal de $\chi(k)$ foi realizada no programa Athena e o ajuste das transformadas de Fourier (TF) no programa Artemis,

ambos os programas do pacote IFEFFIT.^{83,84} O cálculo das amplitudes de retroespalhamento e deslocamentos de fase foram feitos através do código FEFF8, usando um *cluster* de átomos de raio de 10 Å gerado a partir da estrutura cristalina *fcc* da Pt e do Pd. Para as amostras bimetálicas, os átomos de Pd substituíram substitucionalmente os átomos de Pt, sempre respeitando a composição das amostras Pt-Pd. A transformada de Fourier do sinal de EXAFS foi obtida usando uma janela do tipo *Kaiser-Bessel* com peso em k^2 e com intervalo Δk definido para cada borda e cada local de medida (LNLS e SOLEIL), os valores usados são mostrados na Tabela 3. Os valores de Δk foram mantidos sempre os mesmos para cada conjunto de amostras nas respectivas bordas para garantir que a transformada de Fourier fosse obtida sempre na mesma região. Dos ajustes dos padrões metálicos de Pt e Pd obteve-se o valor de S_0^2 para cada borda (Tabela 3). Nos ajustes das amostras consideraram-se espalhamentos simples e múltiplos até a terceira camada de vizinhos em torno do átomo absorvedor. Também foi considerado o ajuste de fundo (*background*) nas transformadas de Fourier.

| Sincrotron | Borda | S_0^2 | Δk (Å ⁻¹) |
|------------|----------------------|---------|-------------------------------|
| LNLS | L ₃ da Pt | 0,81 | 7,5 |
| LNLS | K do Pd | 0,78 | 7,0 |
| SOLEIL | L ₃ da Pt | 0,82 | 7,0 |
| SOLEIL | K do Pd | 0,86 | 7,0 |

Tabela 3: Valores de S_0^2 obtidos a partir dos ajustes dos padrões metálicos de Pt e Pd obtidos nas medidas realizadas no LNLS e SOLEIL, juntamente com os valores dos intervalos Δk usados.

A qualidade do ajuste é obtida de acordo com o fator \mathfrak{R} da simulação, o qual é a medida do desvio absoluto entre o dado e a teoria. Para esse tipo de ajuste, um fator \mathfrak{R} menor que 0,02 é considerado um ajuste excelente, entre 0,02 e 0,03 um ajuste bom, entre 0,03 e 0,05 um ajuste razoável e acima de 0,05 um ajuste ruim. Os ajustes realizados nas amostras Pt-Pd apresentaram um fator \mathfrak{R} da entre 0,0026 e 0,0141.²⁸

Capítulo 3 – Amostras Suportadas em Sílica (SiO₂)

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x= 0, 0,3, 0,7 e 1), para as quais foi estudada a influência da composição da NPs no envenenamento por enxofre e na reciclagem dos catalisadores.

3.1 Tamanho e Estrutura a Longo Alcance das Nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} (x= 0, 0,3, 0,7 e 1)

A caracterização por TEM foi realizada para averiguar o tamanho e forma das NPs de Pt-Pd. A Figura 17 mostra as imagens de TEM para os colóides de Pt_xPd_{1-x} (x= 0, 0,3, 0,7 e 1), juntamente com respectivos histogramas dos seus diâmetros. Através das imagens é possível observar que as NPs de Pt-Pd possuem formato aproximadamente esférico e apresentam uma pequena dispersão em tamanho. O tamanho médio para as NPs de Pt-Pd foi obtido a partir do ajuste dos histogramas mostrados na Figura 17 com uma função Gaussiana.

A Figura 18 apresenta os difratogramas obtidos para o suporte de SiO₂ e para as amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x= 0, 0,3, 0,7 e 1) como preparada. Como a Pt metálica e o Pd metálico possuem a mesma estrutura cristalina *fcc* e parâmetros de rede similares ($a_{Pt} = 3,92 \text{ \AA}$ e $a_{Pd} = 3,89 \text{ \AA}$) não foi possível observar diferenças significativas na posição das reflexões de Bragg. De fato, em todos os casos foi encontrada a estrutura cristalina *fcc* para as NPs sintetizadas. Para as amostras bimetálicas (x = 0,3 e x = 0,7) observou-se que as posições correspondem àquelas encontradas no banco de dados para a liga Pt-Pd (PDF 65-6418). Para a amostra monometálica x = 1 (Pt/SiO₂) as posições estão de acordo com a fase cristalina da Pt metálica (PDF 65-2868), e para x = 0 (Pd/SiO₂) as posições correspondem a fase cristalina do Pd metálico (PDF 65-6174). Todos difratogramas apresentam um halo largo que é característico do espalhamento de materiais amorfos, que neste caso é associado ao espalhamento dos raios x pela estrutura da sílica (SiO₂).⁸⁵

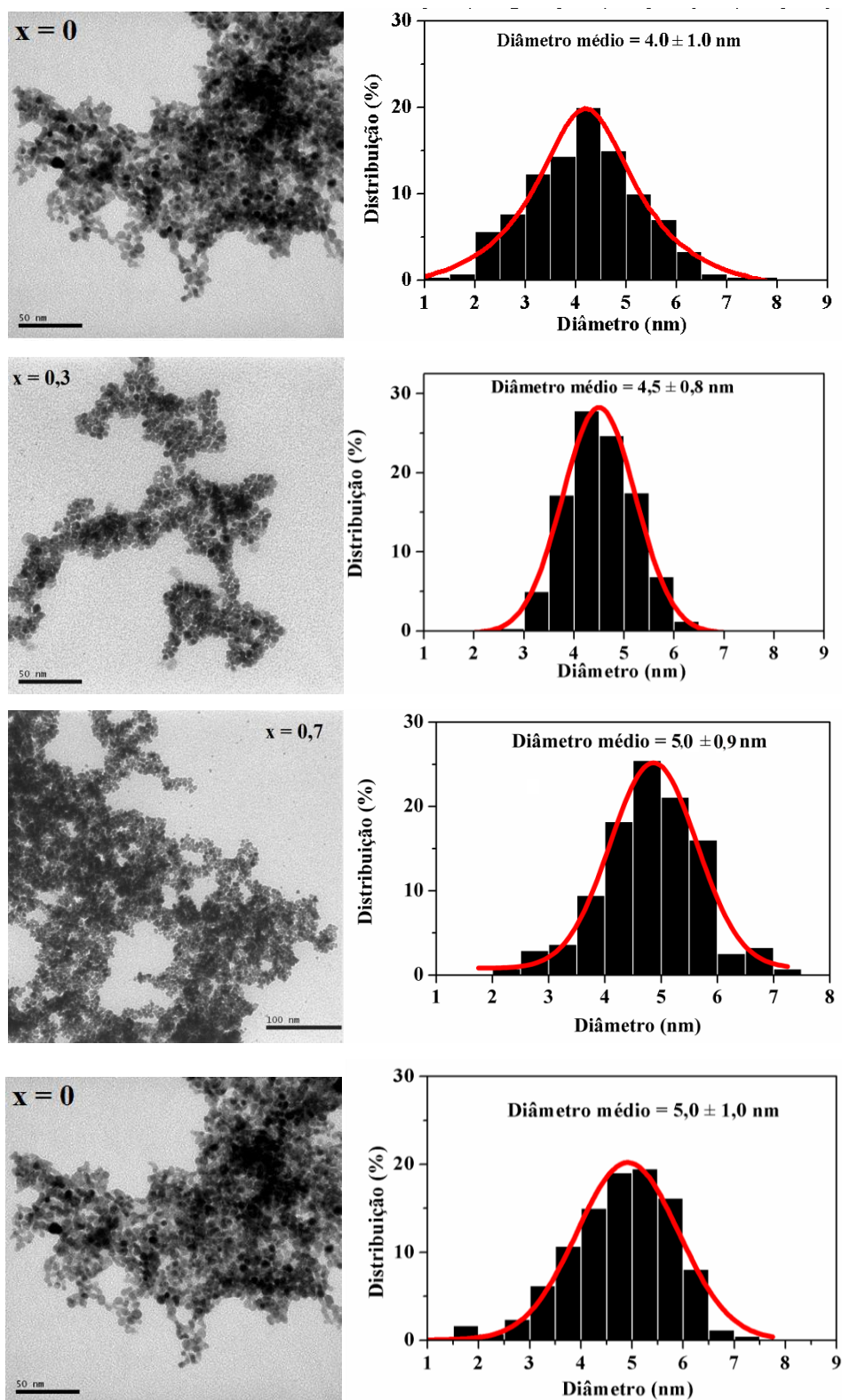


Figura 17: Imagens de TEM e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos para as amostras de Pt_xPd_{1-x} (x= 0, 0,3, 0,7 e 1) como preparadas. As linhas contínuas nos histogramas representam as funções Gaussianas utilizadas para ajustar a distribuição de tamanho das NPs.

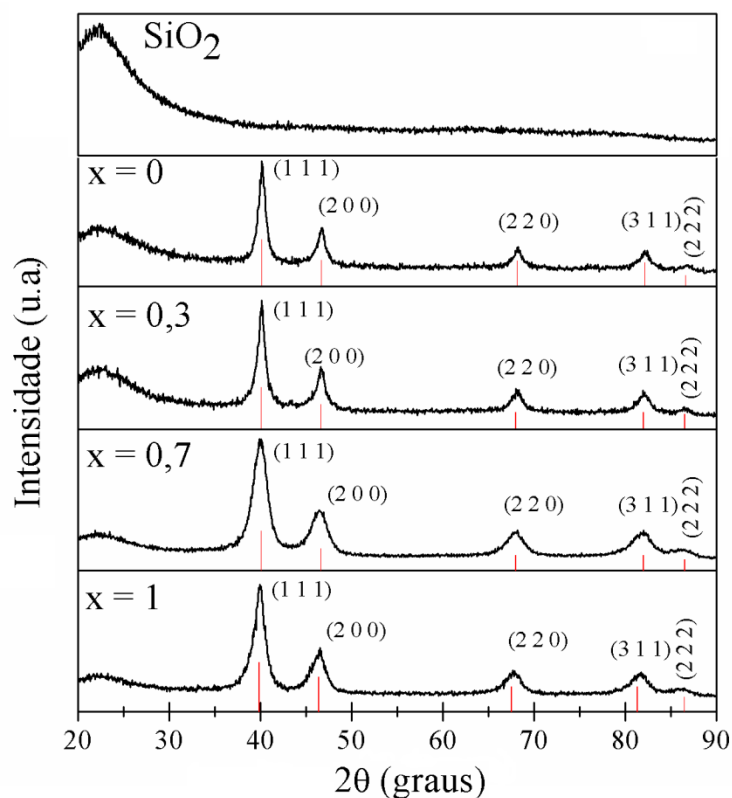


Figura 18: Difratomogramas do suporte (SiO_2) e das amostras de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{SiO}_2$ ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) como preparadas.

Para calcular o tamanho médio das NPs de Pt-Pd suportadas em SiO_2 foi utilizada a Equação 3, considerando as três reflexões de Bragg mais intensas (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0). A Tabela 4 compara os valores de tamanho médio obtidos por TEM para solução coloidal, e os valores obtidos por XRD para as NPs suportadas em SiO_2 .

| NPs | D_{TEM} | D_{XRD} |
|-----------|--------------------|--------------------|
| $x = 0$ | $(4,0 \pm 1,0)$ nm | $(8,4 \pm 0,9)$ nm |
| $x = 0,3$ | $(4,5 \pm 0,8)$ nm | $(7,5 \pm 1,0)$ nm |
| $x = 0,7$ | $(5,0 \pm 1,0)$ nm | $(4,1 \pm 0,4)$ nm |
| $x = 1$ | $(5,0 \pm 1,0)$ nm | $(4,7 \pm 0,3)$ nm |

Tabela 4: Tamanho médio das NPs de Pt-Pd determinados por TEM (NPs em solução coloidal) e por XRD para as amostras suportadas em SiO_2 .

O tamanho das partículas obtidos via TEM e XRD para as amostras de Pt e Pt_{0,7}Pd_{0,3} são semelhantes, indicando que a aderência das partículas no suporte de SiO₂ não afeta o tamanho médio das partículas ricas em Pt, confirmando o que foi descrito em trabalhos prévios de NPs de Pt suportadas em diferentes materiais.⁸⁶ No caso das amostras ricas em Pd (Pd e Pt_{0,3}Pd_{0,7}) os valores dos tamanhos médios obtidos por XRD são maiores do que os valores obtidos por TEM. Comportamento semelhante foi estudado com NPs de Pd suportadas em CA.⁵³ A discrepância no tamanho foi associada ao formato das NPs. Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) mostraram que as NPs ricas em Pd não são esféricas, mas alongadas.

3.1.1 Estabilidade Térmica das Nanopartículas Estudada por XRD

Para a amostra $x = 1$ (Pt/SiO₂) foram realizados vários tratamentos térmicos para averiguar a influência da temperatura no tamanho das NPs. Os tratamentos térmicos foram realizados no LEE⁻, UFRGS, usando um forno com fluxo de N₂ nas temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. As amostras permaneceram 4 horas na temperatura desejada, e em seguida foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. Durante os tratamentos térmicos e nas rampas de aquecimento e resfriamento foi usado fluxo de N₂ para evitar a oxidação da amostra. Na Figura 19 estão comparados os difratogramas para a amostra Pt/SiO₂ como preparada com das amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos. Com o aumento da temperatura de tratamento é possível observar um estreitamento nas reflexões de Bragg, um indicativo de que o tamanho médio das NPs aumentou.

O tamanho médio das partículas foi calculado utilizando o mesmo método descrito anteriormente. A Figura 20 mostra os valores do tamanho médio em função da temperatura utilizada nos tratamentos térmicos onde é possível observar um aumento no tamanho das partículas a partir de $T = 300$ °C. O aumento do tamanho é causado pela aglomeração de partículas pequenas que formam partículas maiores.⁸⁷

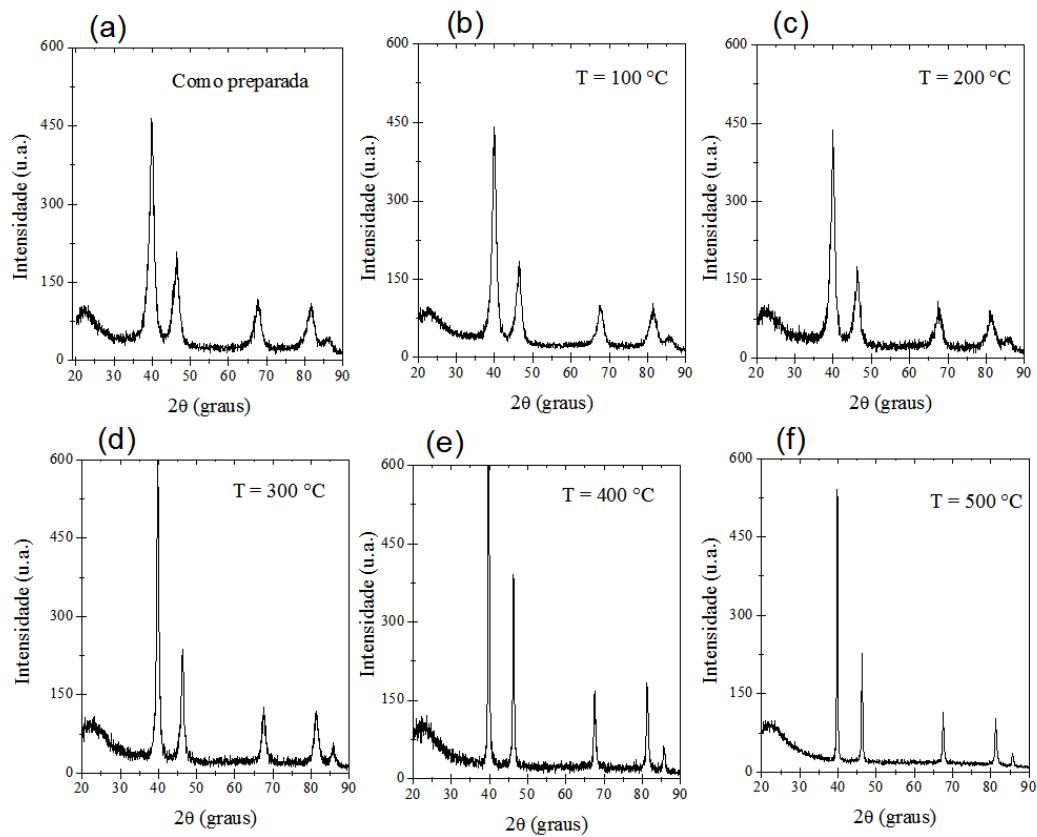


Figura 19: Conjunto de difratogramas para a amostra Pt/SiO₂ (a) Como preparada; e após tratamentos térmicos à (b) T = 100°C, (c) T = 200°C, (d) T = 300°C, (e) T = 400°C e (f) T = 500°C. Os difratogramas estão normalizados em relação ao pico amorfo da SiO₂.

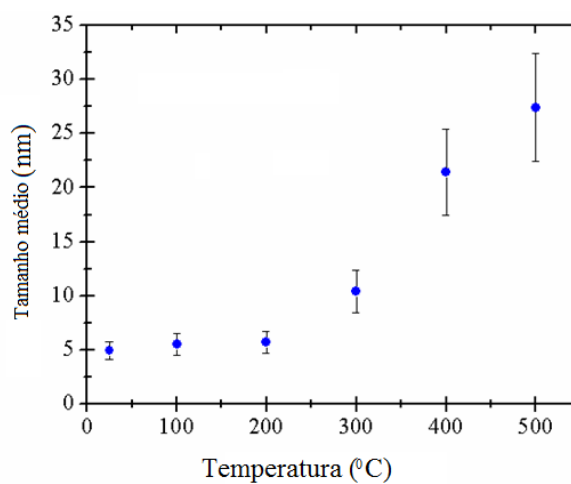


Figura 20: Tamanhos médios das partículas de Pt/SiO₂ em função da temperatura utilizada nos tratamentos térmicos.

O efeito do aumento de tamanho das NPs pode influenciar na reatividade das NPs e levar a conclusões equivocadas. Assim, foi realizada uma medida de XRD para a amostra de $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ tratada em um forno tubular que permite a passagem de diferentes atmosferas e evita o contato com o ar. O forno utilizado para esta medida é o mesmo das medidas de XANES *in situ* e EXAFS *in situ*. A amostra foi tratada em atmosfera redutora de 5% H_2 +95% He durante 4 horas na temperatura de 500 °C. A Figura 21 mostra os difratogramas das amostras $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ como preparada e tratada à 500 °C na presença de H_2 .

As reflexões de Bragg para a amostra aquecida são mais estreitas e de maior intensidade do que aquelas existentes na amostra como preparada, indicando que o tamanho das partículas aumentou. O valor obtido para o tamanho médio das partículas para a amostra tratada a 500 °C foi de 14 ± 3 nm. O tratamento térmico com a presença de atmosfera redutora induz um aumento no tamanho médio das NPs, porém com uma taxa menor que a observada na Figura 19. Lembrando que as medidas de reatividade são realizadas em temperaturas abaixo de 500 °C, onde as mudanças no tamanho médio das NPs devem ser menores do que a observada em 500 °C.

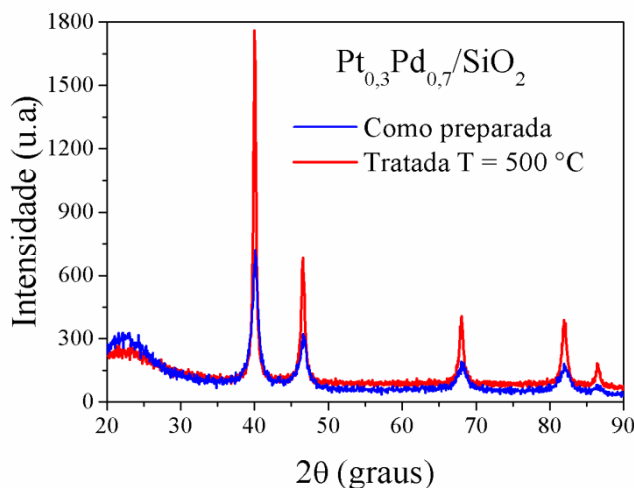


Figura 21: Comparação dos difratogramas das amostras $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ como preparada e tratada em atmosfera redutora de 5% H_2 +95% He à 500 °C.

3.2 Composição das Amostras de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{SiO}_2$ ($x = 0,3$ e $0,7$)

Após as NPs serem dispersas sobre o suporte de SiO_2 foram realizadas medidas de TEM, bem como de microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando sinais de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados no modo composicional (BSEC). As medidas de TEM das amostras suportadas em SiO_2 mostram regiões com aglomerados de NPs isoladas conforme Figura 22.

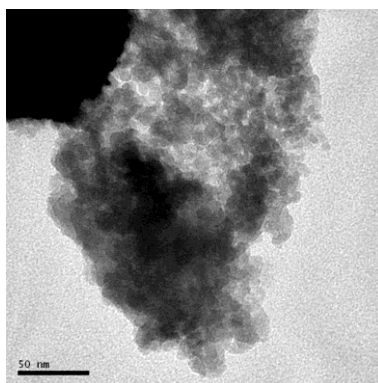


Figura 22: Imagem de TEM para as NPs de $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ suportada em SiO_2 .

As medidas de SEM são apresentadas na Figura 23 e mostram que as NPs encontram-se dispersas sobre a superfície do suporte. A Figura 23 mostra a mesma região da amostra obtida no modo SE e no modo BSEC para as amostras bimetálicas $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$. A imagem de SE demonstra o aspecto geral da superfície das amostras. Nas imagens no modo BSEC, as regiões de alto brilho (regiões onde há maior seção de choque para retroespalhamento dos elétrons do feixe) correspondem aos metais Pt-Pd dispersos sobre o suporte. O contraste observado nas imagens de BSEC ocorre devido à grande diferença entre o número atômico médio dos aglomerados metálicos e do suporte.

A fim de averiguar a distribuição dos metais na superfície do suporte foram obtidos mapas composicionais via EDS. As linhas de emissão características usadas para construção dos mapas composicionais foram a linha M da Pt, linha L do Pd, a linha K do Si, linha K do O e linha K do S. A Figura 20 mostra os mapas composicionais obtidos para as amostras bimetálicas na mesma região a Figura 23. As diferentes cores no mapa

identificam a linha de emissão característica e fornecem uma estimativa da concentração de cada elemento.

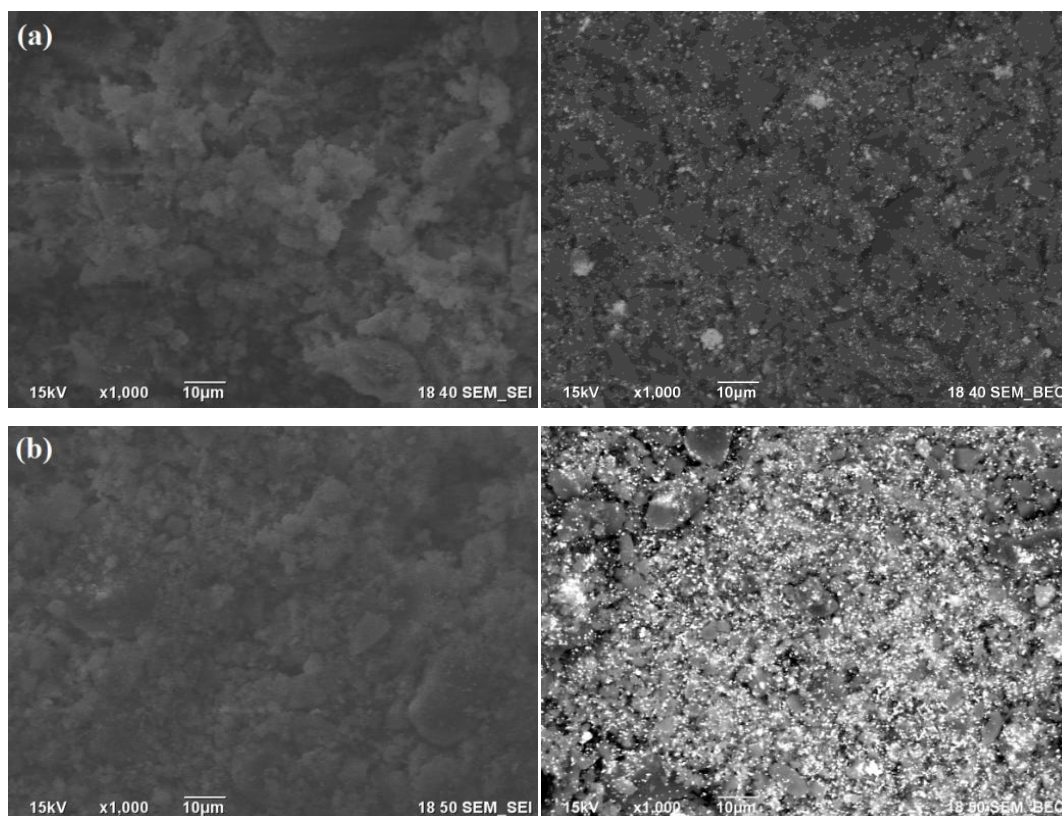


Figura 23: Imagens obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários (esquerda), e de elétrons retroespalhados no modo composicional (direita), provenientes da mesma região das amostras (a) $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ e (b) $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$.

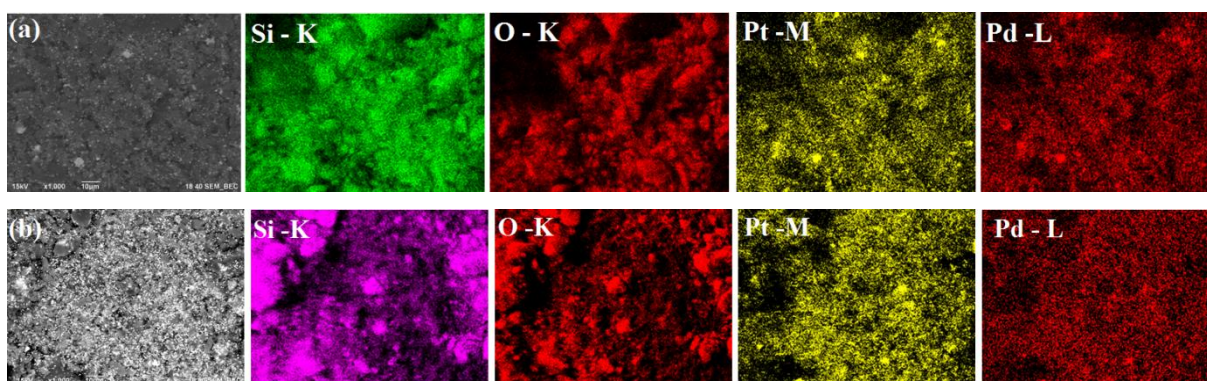


Figura 24: Mapas composicionais correspondentes a região analisada na Figura 23 para as amostras (a) $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ e (b) $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$.

Também foram adquiridos mapas composicionais das amostras bimetálicas após os processos de ativação, sulfetação e redução. A Figura 25 apresenta o mapa composicional para a amostra de $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ após o processo de sulfetação, na qual é possível observar a presença da linha K do S.

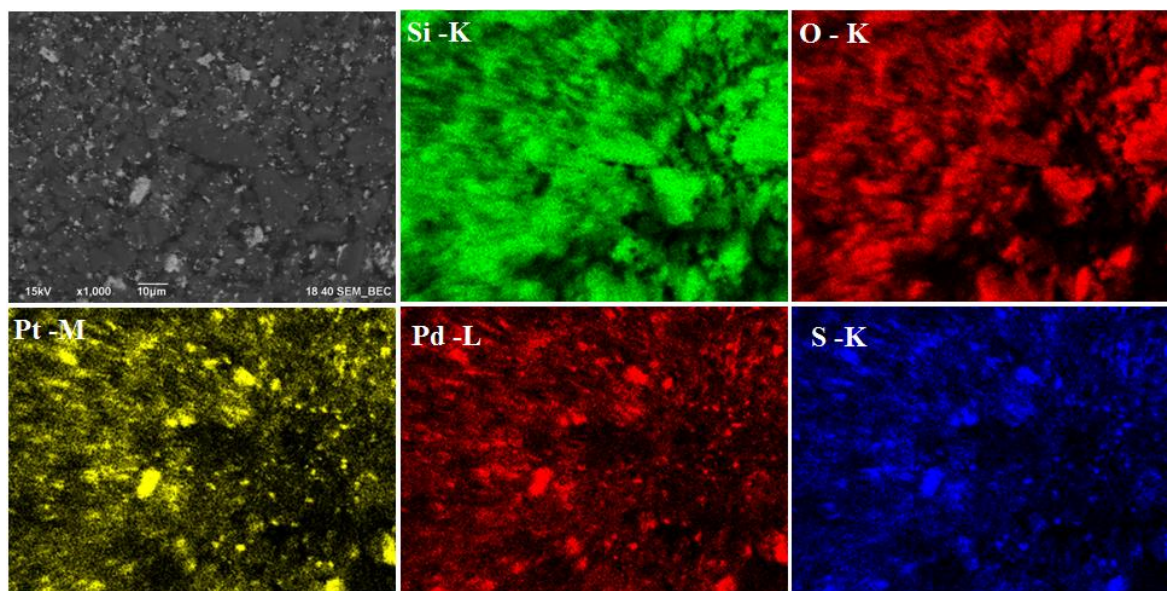


Figura 25: Mapas composicionais a amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ após o processo de sulfetação.

A composição das amostras bimetálicas Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0,3$ e $0,7$) foi obtida através de medidas de EDS e RBS. A estimativa da composição média das amostras foi feita através de medidas de EDS em várias regiões do mapa composicional. Os espectros adquiridos para as duas amostras bimetálicas como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas são mostrados na Figura 26. O pico característico de Na é devido à presença de resquícios dos materiais utilizados para a preparação das amostras. Para os picos de Pt e Pd é possível observar diferentes intensidades, mostrando assim diferentes razões de Pt:Pd, ou seja, seguindo a tendência esperada durante a preparação das amostras ($x = 0,3$ e $0,7$).

A intensidade dos picos de Pt e Pd para as amostras ativadas, sulfetadas e reduzidas diminui quando comparados com as amostras como preparadas, indicando que há um decréscimo na quantidade de metal na superfície após as reações sob aquecimento. Na Figura 26c é possível observar o pico de emissão característico do S. Quando são comparados os picos de S da amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ com o da amostra $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ são observadas diferentes intensidades. A amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ possui maior concentração de S, este resultado foi confirmado através da análise de XANES e EXAFS. Os espectros de

EDS para as amostras reduzidas (Figura 26d) mostram que o processo de redução foi eficiente para a remoção do S.

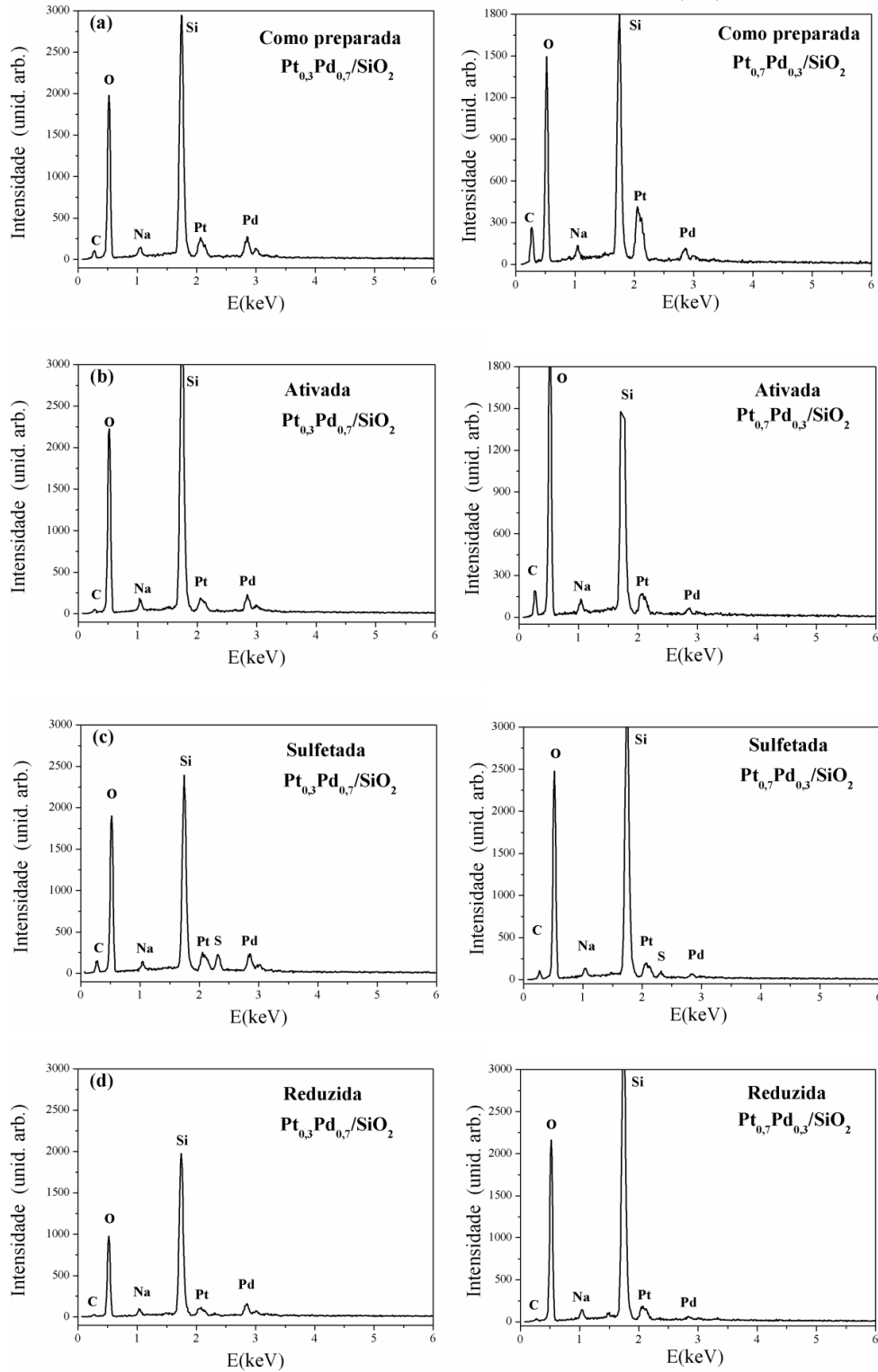


Figura 26: Espectros de EDS para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0,3 e 0,7) (a) Como preparada; (b) Ativada; (c) Sulfetada e (d) Reduzida.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de x e a concentração de metal (Pt + Pd) em percentual atômico (% at.) obtidos por EDS para as amostras bimetálicas como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas. Para as amostras como preparadas também foram realizadas medidas de RBS para verificar a composição, conforme mostra a Figura 27. Note que, o comparar o valor de x das amostras como preparadas obtido por ambas às técnicas são semelhantes ao valor esperado ($x = 0,3$ e $x = 0,7$).

| Amostras | Amostra | Valores de x * | | Quantidade de metal (% at.)* | |
|---|----------------|----------------|------|------------------------------|------|
| | | RBS | EDS | RBS | EDS |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ | Como preparada | 0,37 | 0,37 | 10,4 | 12,8 |
| | Ativação | - | 0,37 | - | 8,7 |
| | Sulfetação | - | 0,33 | - | 8,3 |
| | Redução | - | 0,39 | - | 6 |
| Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ | Como preparada | 0,78 | 0,73 | 10,5 | 13,1 |
| | Ativação | - | 0,66 | - | 6,1 |
| | Sulfetação | - | 0,66 | - | 5,8 |
| | Redução | - | 0,69 | - | 4,9 |

Tabela 5: Composição das amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) como preparada, ativada, sulfetada e reduzida obtidas por EDS. Para as amostras como preparadas foram realizadas medidas de RBS.* O erro típico nas medidas de RBS e EDS é de 10% do valor obtido.

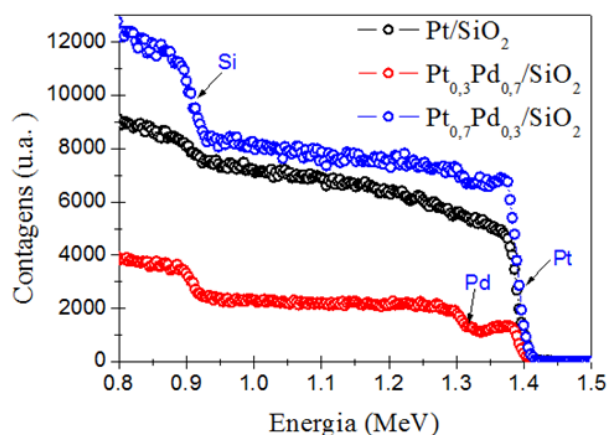


Figura 27: Espectros de RBS para as amostras Pt_xPd_{x-1}/SiO₂ (x = 0,3, 0,7 e 1) como preparadas.

A concentração de metal NPs também foi estimada via XPS usando a Equação 5, os valores obtidos são mostrados na Tabela 6. Para as amostras como preparadas, as concentrações são próximas dos valores esperados. Já para as amostras ativadas, sulfetadas e reduzidas é observado um decréscimo na quantidade de metal, confirmando os resultados obtidos por EDS.

| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ | | | | |
|---|----------------|---------|-----------|----------|
| Concentração | Como preparada | Ativada | Sulfetada | Reduzida |
| Pd % at. | 8,6 | 2,7 | 2,8 | 2,8 |
| Pt % at. | 5 | 1,3 | 0,7 | 0,7 |
| (Pd +Pt) % at. | 13,6 | 4 | 3,5 | 3,5 |
| Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ | | | | |
| Pd% at. | 4,2 | 1,3 | 1 | 1,4 |
| Pt% at. | 7,9 | 1,4 | 1 | 1 |
| (Pd +Pt) % at. | 12,1 | 2,7 | 2 | 2,4 |

Tabela 6: Concentração dos metais Pt e Pd obtidos via XPS para as amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ e Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ como preparada, ativada, sulfetada e reduzida.

Ao comparar os valores de concentração metálica de Pt-Pd obtidos via EDS e XPS, observa-se uma discrepância nos valores. Tal comportamento justifica-se pelo fato que a análise de EDS é em profundidade maior que a de XPS, fornecendo assim resultados mais significativos por sondar um volume maior das amostras.

3.3 Envenenamento e Reciclagem das Nanopartículas

Medidas de XANES *in situ* foram realizadas durante os processos de ativação, sulfetação e redução conforme mostra o esquema da Figura 16. As medidas foram realizadas na borda L₃ da Pt (linha de luz XAFS1 do LNLS) e na borda K do Pd (linha de luz XDS do LNLS) no modo transmissão. Os espectros de XANES *in situ* adquiridos durante o processo de ativação para a amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ são mostrados na Figura 28 juntamente com os espectros de XANES das folhas metálicas de Pt e Pd. O primeiro e o

último espectro de XANES *in situ* coletados durante o processo de ativação são semelhantes ao espectro de XANES das referências metálicas, indicando assim que as amostras como preparadas possuem uma oxidação muito pequena e já se encontram essencialmente no estado metálico. Comportamento semelhante foi observado para as amostras Pd/SiO₂, Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ e Pt/SiO₂.

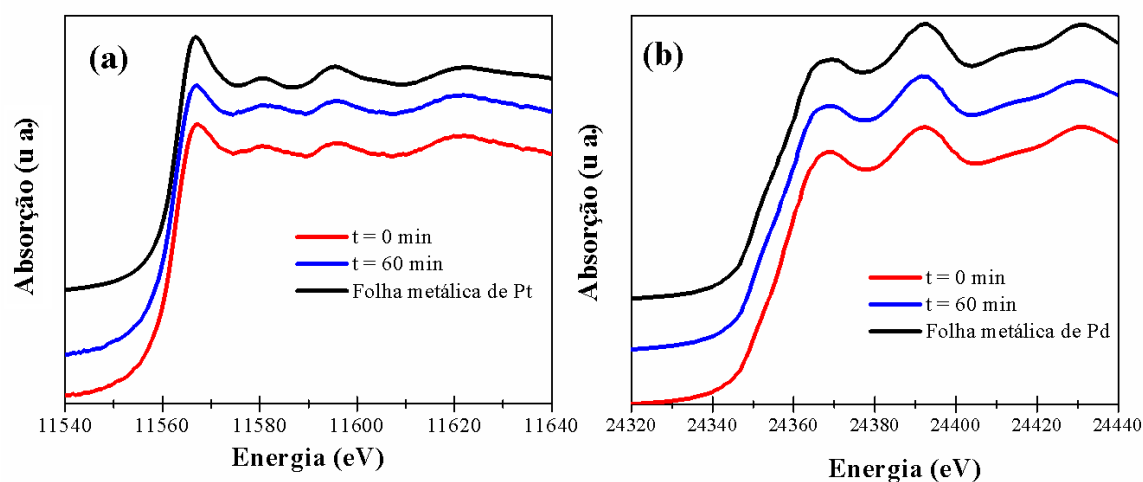


Figura 28: Primeiro e último espectros de XANES durante o processo de ativação para a amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ comparado como XANES das referências metálicas (a) Borda L₃ da Pt e (b) Borda K Pd.

A Figura 29 apresenta a evolução temporal dos espectros de XANES *in situ* na borda L₃ da Pt (linha de luz DXAS do LNLS) coletados durante o processo de ativação para a amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂. É possível observar que não ocorrem mudanças significativas nos espectros de XANES *in situ*. As amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,7 e 1) apresentaram comportamento visualmente semelhante durante o processo de ativação.

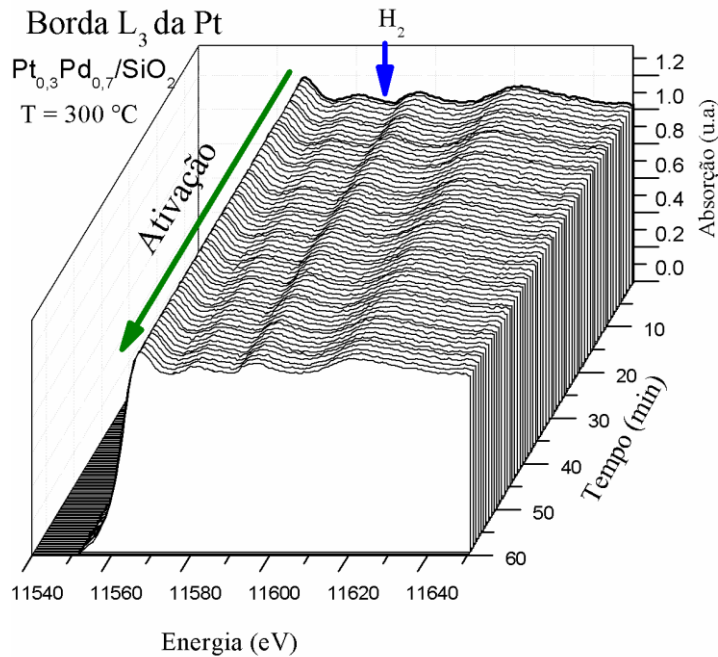


Figura 29: Cinética de ativação das NPs de $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$. A seta azul indica o início do processo de ativação e a inserção do fluxo de 200 ml/min de 5% H_2 + 95% He.

As Figuras 30a e 30b apresentam a evolução temporal dos espectros de XANES *in situ* coletados durante o processo de sulfetação da amostra $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ nas bordas L_3 da Pt (linha de luz DXAS do LNLS) e K do Pd (linha de luz XDS do LNLS). A seta azul indica o momento de inserção do fluxo de H_2S . Com o decorrer do processo de sulfetação ocorrem mudanças nas oscilações de XANES localizadas em torno de 11580 eV (borda L_3 da Pt) e de 24375 eV (borda K do Pd). Para melhor visualização das mudanças durante o processo de sulfetação as Figuras 30a (ii) e 30b (ii) apresentam a comparação entre o primeiro e último espectro de XANES *in situ* do processo .

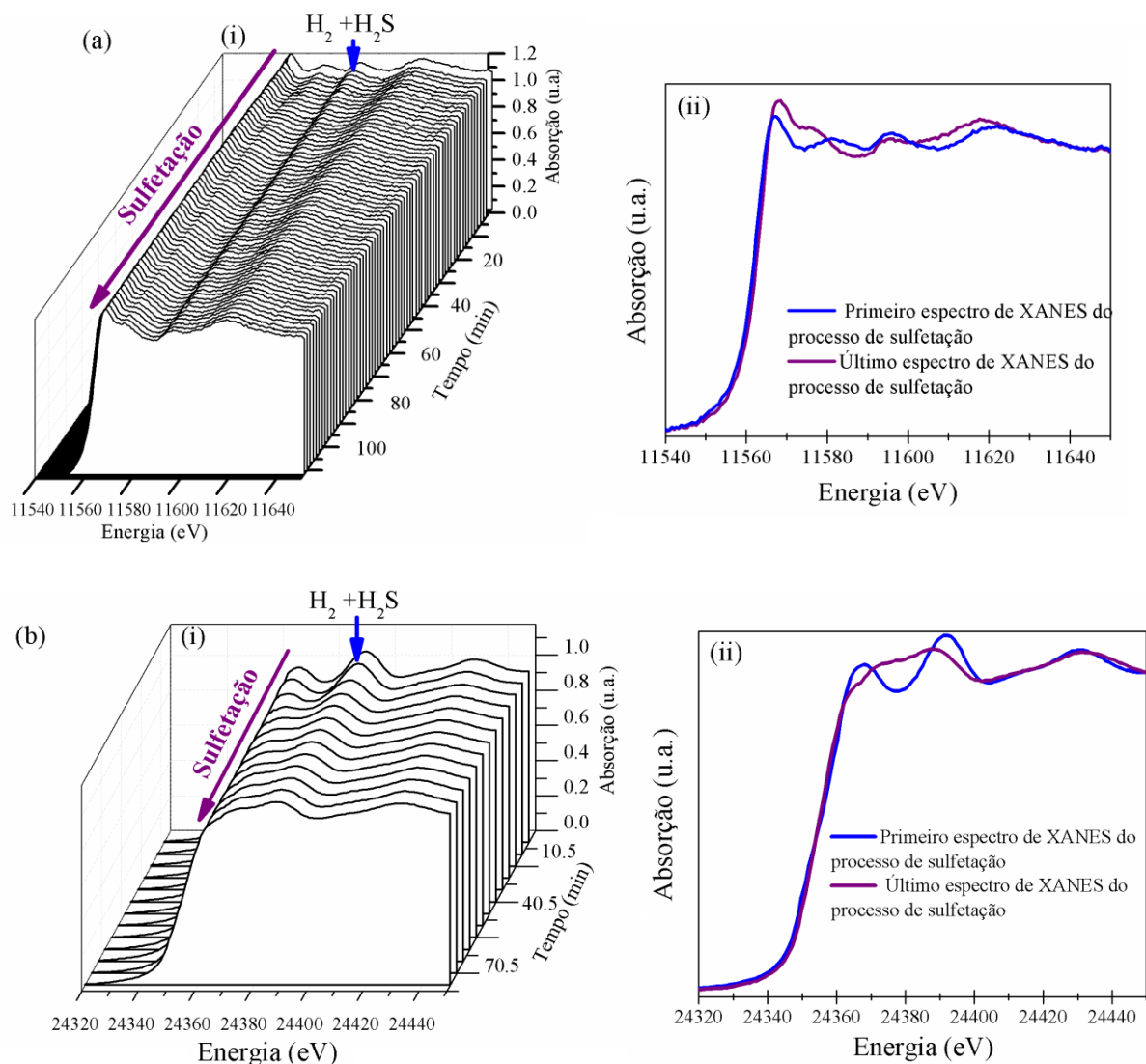


Figura 30: Cinética de sulfetação para a amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ (a) Borda L_3 da Pt e (b) borda K do Pd; (i) Dados de XANES *in situ* com resolução temporal, e (ii) comparação entre o primeiro e último espectro de XANES do processo de sulfetação.

Para a amostra $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$, as medidas de XANES resolvidas no tempo nas bordas L_3 da Pt e K do Pd mostraram comportamento semelhante ao descrito para a amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$. Já para a amostra monometálica de Pt/SiO_2 , durante o processo de sulfetação não foi observada nenhuma mudança conforme mostra a Figura 31. Por isso, foram realizadas tentativas de sulfetação para essa amostra nas temperaturas de 400 °C e 500 °C (Figura 31), para as quais também foi observado grande resistência ao envenenamento por enxofre.

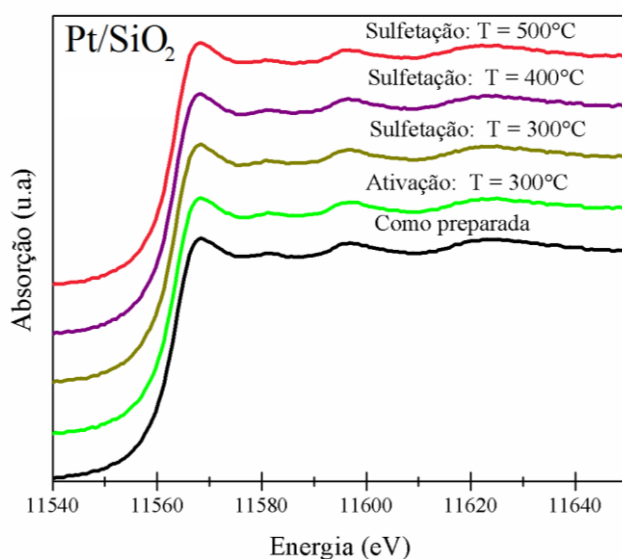


Figura 31: Comparação entre espectros de XANES *in situ* da amostra Pt/SiO₂ como preparada, após ativação e tentativas de sulfetação nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C.

Em oposição à forte resistência apresentada pela amostra Pt/SiO₂, a amostra Pd/SiO₂ apresentou grandes mudanças nos espectros de XANES *in situ*. A evolução temporal (Figura 32a) mostra que a sulfetação ocorre quase que instantaneamente após a inserção do fluxo de H₂S. Para uma melhor visualização das mudanças que ocorreram no processo de sulfetação a Figura 32b traz uma comparação do primeiro e o último espectro de XANES *in situ* adquiridos para a amostra Pd/SiO₂.

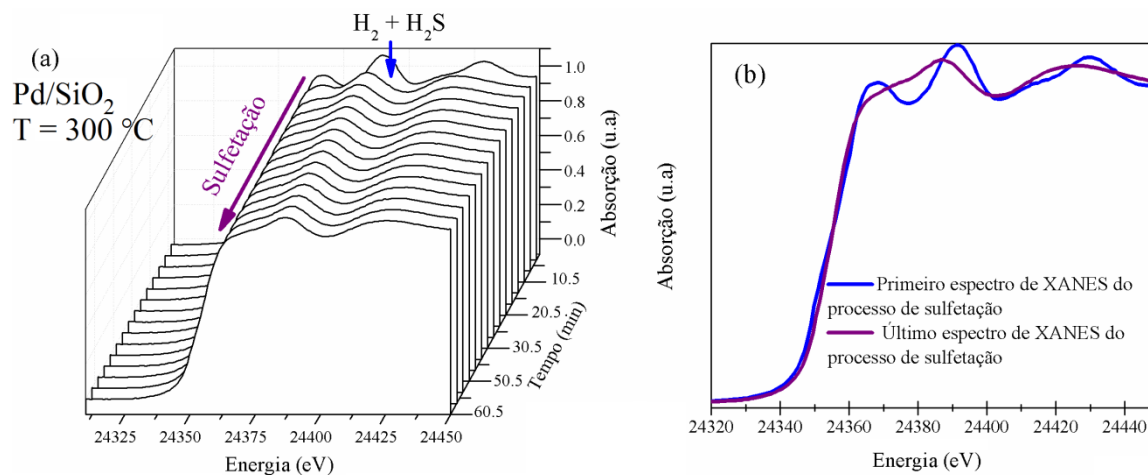


Figura 32: (a) Cinética de sulfetação para a amostra de Pd/SiO₂, e (b) comparação entre o primeiro e último espectro de XANES do processo de sulfetação.

Para explorar a possibilidade de reciclagem de catalisadores envenenados por enxofre, foi realizado o processo de redução na tentativa de remover o enxofre ligado ao metal. Inicialmente o processo de redução foi realizado nas mesmas condições utilizadas durante o processo de sulfetação. As amostras permaneceram durante 60 minutos em 300 °C sob fluxo de 200 ml/min de H₂ e não foi observada nenhuma alteração, mostrando que as amostras não retornaram ao estado metálico. Assim, a uma taxa de 10 °C/min a temperatura foi aumentada para 400 °C mantendo as condições anteriores de fluxo.

Na borda L₃ da Pt a comparação dos espectros de XANES *in situ* da amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ ativada à 300 °C e reduzida à 400 °C indica que a redução foi completa e eficiente, ou seja, a amostra retornou ao estado metálico, conforme pode ser observado na Figura 33a. Na borda K do Pd (Figura 33b) as pequenas diferenças observadas nos espectros de XANES podem ser efeitos de desordem induzida pela diferença de temperatura, ou o processo de redução foi ineficiente. Neste caso para o processo de redução ser completo, seria necessário um tempo maior em 400 °C ou aumentar a temperatura. A amostra Pd/SiO₂ teve o mesmo comportamento observado na borda K do Pd.

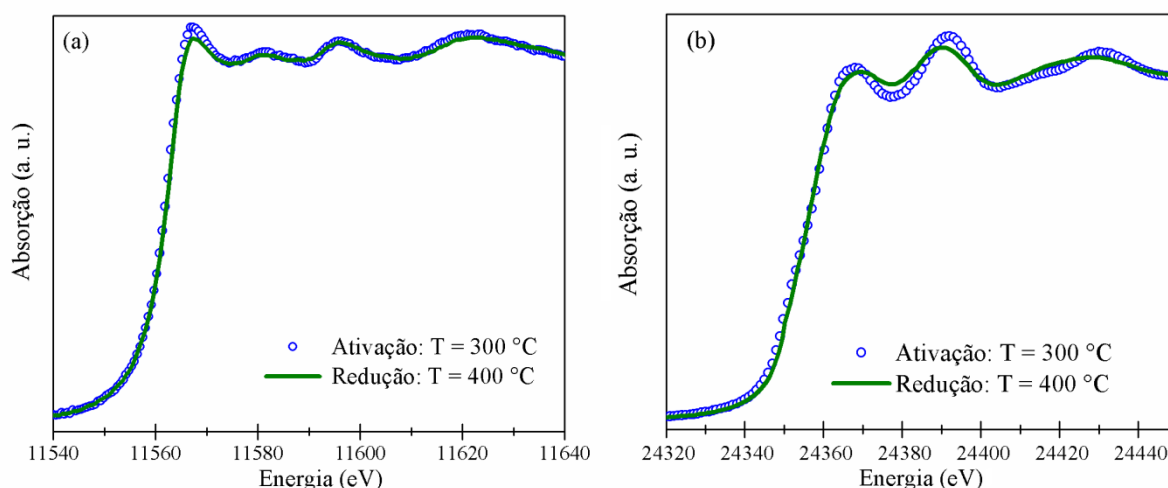


Figura 33: Comparação entre os últimos espectros de XANES dos processos de ativação e redução para a amostra de Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ na (a) Borda L₃ da Pt e (b) borda K do Pd.

O processo de redução para a amostra Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ foi eficiente em ambas as bordas sob as mesmas condições (T = 400 °C e fluxo de 200 ml/min de H₂). De acordo com a Figura 34 é possível observar que a amostra retornou ao estado metálico.

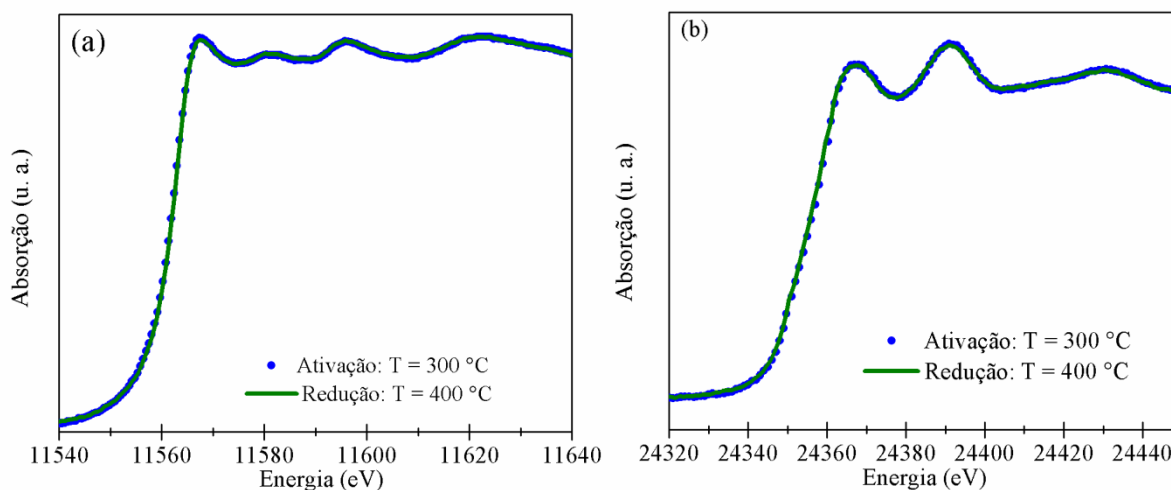


Figura 34: Comparação entre os últimos espectros de XANES dos processos de ativação e redução para a amostra $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ na (a) Borda L_3 da Pt e (b) Borda K do Pd.

A evolução temporal da fração metálica Pt-M e Pd-M, onde M = Pt ou Pd, foi analisada a partir de combinações lineares usando o método descrito na seção 2.6.3. Para a análise das combinações lineares na borda L_3 da Pt e K do Pd durante o processo de ativação foi escolhido como referência o primeiro e último espectro de XANES do processo de ativação para cada amostra. Para o processo de sulfetação foram utilizados como referências o último espectro de XANES *in situ* do processo de ativação de cada amostra, e o último espectro de XANES do processo de sulfetação da amostra $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$. Finalmente, no processo de redução, foram tomados como referências o último espectro de XANES do processo de ativação à 300 °C, e o último espectro de XANES do processo de sulfetação à 300 °C. A Figura 35 mostra uma deconvolução típica dos espectros de XANES durante o processo de sulfetação para a amostra $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ na borda L_3 da Pt. Os pontos representam os dados experimentais devidamente normalizados, a curva vermelha é o resultado da combinação linear, a curva azul representa o quanto a amostra é metálica (último espectro de XANES do processo de ativação) e a curva lilás representa quanto à amostra sulfetou (último espectro de XANES do processo de sulfetação). Procedimento similar foi realizado na borda K do Pd.

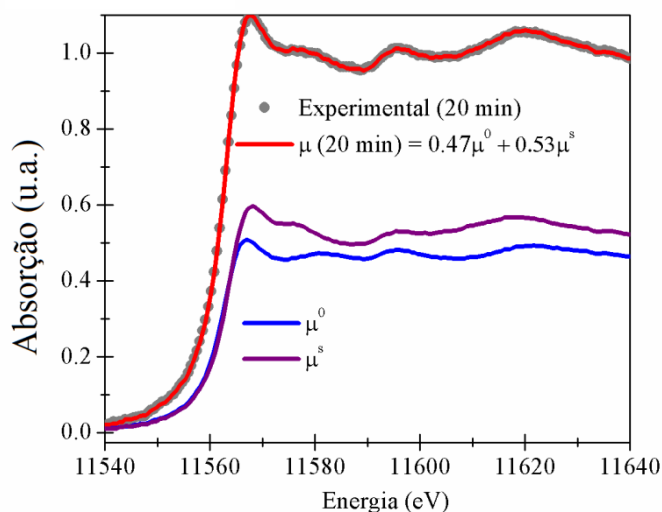


Figura 35: Deconvolução do espectro de XANES medido em 20 minutos para a amostra $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ durante o processo de sulfetação. A curva vermelha é o resultado da CL entre o último espectro de XANES do processo de ativação (curva azul) e sulfetação (curva lilás).

Os coeficientes das combinações lineares (CCL) dos espectros obtidos durante os processos de ativação, sulfetação e redução para as amostras Pt/SiO_2 e Pd/SiO_2 são mostrados como função do tempo na Figura 36. Cada ponto do gráfico corresponde a uma deconvolução de um selecionado espectro de XANES *in situ* durante uma determinada reação em um determinado instante de tempo. A comparação da evolução dos coeficientes das combinações lineares durante o processo de ativação (primeiros 60 minutos nas Figuras 36a e 36b) mostra que a evolução da fração Pd-M na amostra Pd/SiO_2 é tão rápida quanto a evolução da fração Pt-M na amostra Pt/SiO_2 . Em aproximadamente 25 minutos após o início do processo de ativação em ambas as bordas a fração metálica atinge o seu valor máximo e estabiliza.

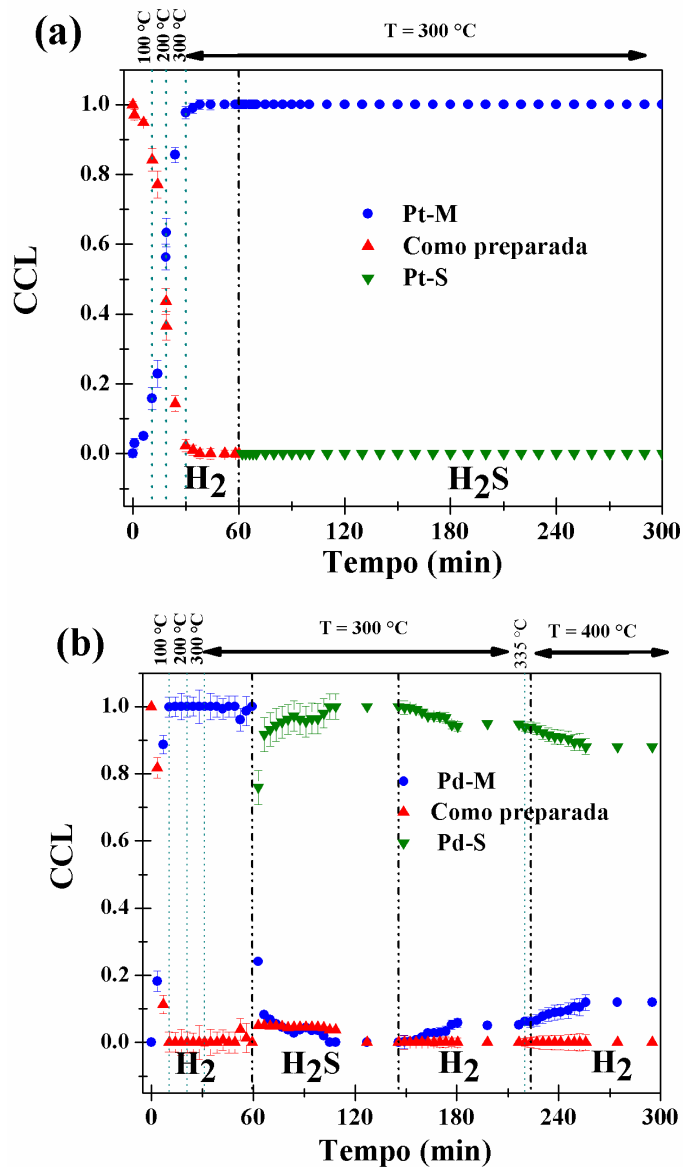


Figura 36: Evolução temporal dos coeficientes das combinações lineares (representando a amostra como preparada e os estados metálicos e sulfetados para Pt e Pd) durante os processos de ativação sulfetação e redução para: (a) Pt/SiO₂ na borda L₃ da Pt e (b) Pd/SiO₂ na borda K do Pd.

Para a amostra de Pt/SiO₂, a fração metálica permanece a mesma durante o processo de sulfetação. Esse resultado confirma que a amostra é resistente ao envenenamento por enxofre, como já descrito no caso de NPs de Pt não suportadas.⁵ Ao contrário da amostra Pt/SiO₂, a amostra Pd/SiO₂ reage instantaneamente com o enxofre, formando um elevado número de ligações Pd-S (t = 60 minutos na Figura 36b). O processo de redução sob as mesmas condições do processo de ativação não foi capaz de

remover as ligações Pd-S. De acordo com trabalhos do grupo é necessária uma temperatura maior do que a temperatura de envenenamento para remover o enxofre.³¹ Assim, a temperatura foi elevada até 400 °C, onde a fração Pd-S decresce lentamente. Conforme já foi apontado para que o processo de redução ocorra completamente precisa-se de um tempo muito maior em 400 °C ou de temperatura maior.

As amostras bimetálicas foram submetidas às mesmas reações que as amostras monometálicas, e a evolução temporal das combinações lineares para a amostra $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ é mostrada nas Figuras 37a e 37b nas bordas L_3 da Pt e K do Pd, respectivamente. Durante o processo de ativação (primeiros 60 minutos na Figura 37) a contribuição da fração Pt-M e Pd-M aumenta com a temperatura alcançando o valor máximo em 300 °C (aproximadamente $t = 30$ minutos). Nos próximos 30 minutos de ativação não foram observadas mudanças em nenhuma das bordas.

No início do processo de sulfetação ($t = 60$ minutos na Figura 37) é observado o decréscimo das frações metálicas Pt-M e Pd-M, enquanto que as frações Pt-S e Pd-S aumentam. A fração Pt-S atinge o valor máximo em aproximadamente 100 minutos após o início da sulfetação ($t = 160$ minutos na Figura 37a). Por outro lado, na borda K do Pd é observado que a fração Pd-S atinge o valor máximo em 30 minutos, depois do contato com enxofre ($t = 90$ minutos na Figura 37b). Isso indica que o envenenamento por enxofre ocorre com maior facilidade para os átomos de Pd. Para ambas as bordas, após o valor máximo das frações Pt-S e Pd-S ser encontrado, não foi observada mais nenhuma mudança.

Conforme esperado³¹ o processo de redução à 300 °C não foi suficiente para remover as ligações Pt-S e Pd-S ($t = 180$ minutos na Figura 37). Assim, a uma taxa de 10 °C/min, a temperatura foi aumentada para 400 °C. Na borda L_3 da Pt foi possível recuperar a amostra para seu estado metálico ($t = 300$ minutos Figura 41a), mas na borda K do Pd o enxofre permaneceu ($t = 300$ minutos Figura 42b). Esses resultados estão de acordo com a análise qualitativa da evolução dos dados de XANES.

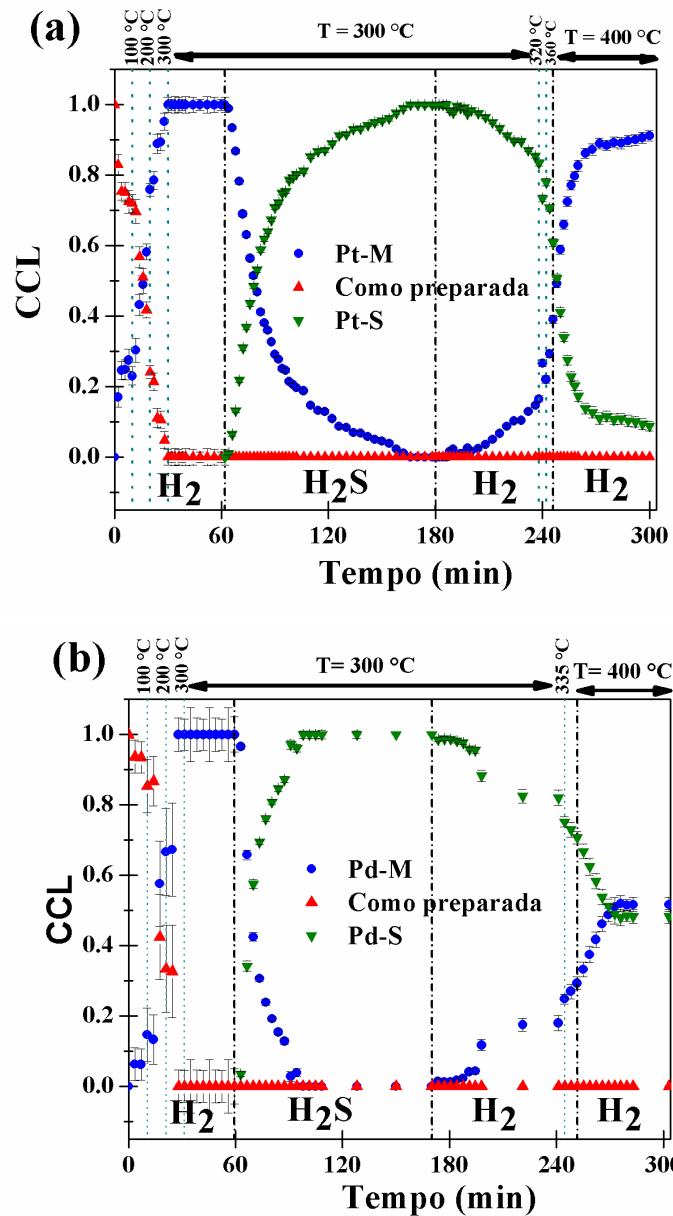


Figura 37: Evolução temporal dos coeficientes das combinações lineares (representando a amostra como preparada e os estados metálicos e sulfetados para Pt e Pd) durante os processos de ativação, sulfetação e redução para a amostra de $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ na (a) Borda L_3 da Pt e (b) borda K do Pd.

Em ambas as bordas, as amostras $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ apresentaram comportamentos semelhantes durante a sulfetação. Porém, a análise dos espectros de XANES da amostra $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ durante o processo de sulfetação mostram que a fração Pt-S e Pd-S têm intensidades menores e não alcançam o mesmo máximo da amostra

Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂. Porém, o processo de redução a 400 °C consegue remover as ligações com o enxofre em ambas às bordas.

Para quantificar o grau de envenenamento por enxofre, foi realizada uma comparação da evolução da fração metálica para todas as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1). A Figura 38 mostra a evolução da fração metálica durante o processo de sulfetação para a borda L₃ da Pt e K do Pd de cada amostra. De acordo com a Figura 38 é possível observar que a amostra Pt/SiO₂ não sofre envenenamento por enxofre, enquanto que a fração metálica da amostra Pd/SiO₂ decai rapidamente e envenena tanto quanto a amostra bimetalítica Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂. Para a amostra Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂, a contribuição metálica durante o processo de sulfetação em ambas as bordas estabilizou em aproximadamente 40% do valor inicial de Pt-M e Pd-M. Além disso, a amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ comparada com as demais amostras é a que mais reagiu com o enxofre. Por essa razão foi escolhida para ser a referência do processo de sulfetação em ambas as bordas, para todas as amostras. Assim, os resultados demonstram que o grau de envenenamento por enxofre depende da quantidade de Pd (valores de 1-x). As amostras ricas em Pd formam ligações Pd-S com maior facilidade. Estes resultados estão de acordo com os de estudos prévios realizados com NPs de Pt-Pd não suportadas.^{5,31}

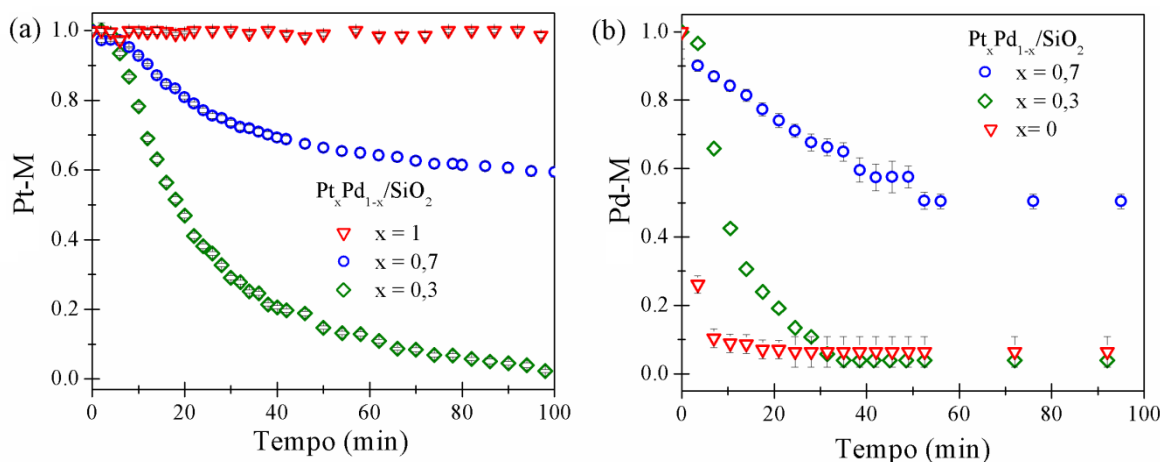


Figura 38: Evolução da fração metálica durante o processo de sulfetação para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) obtida através da análise na (a) Borda L₃ da Pt e (b) borda K do Pd.

O processo de redução também apresenta dependência com a composição das amostras. A evolução da fração metálica durante o processo de redução para todas as

amostras nas bordas L_3 da Pt e K do Pd são apresentadas nas Figuras 39a e 39b, respectivamente. A análise dos espectros de XANES na borda L_3 da Pt indica que as amostras retornaram ao estado metálico após 30 minutos com fluxo de H_2 à 400 °C. Na análise dos espectros de XANES na borda K do Pd, o enxofre prevalece após o processo de redução, mostrando assim que as amostras ricas em Pd têm reversibilidade menor ao estado metálico quando envenenadas por enxofre. A Tabela 7 apresenta os valores das frações metálicas observadas em ambas às bordas após o processo de redução.

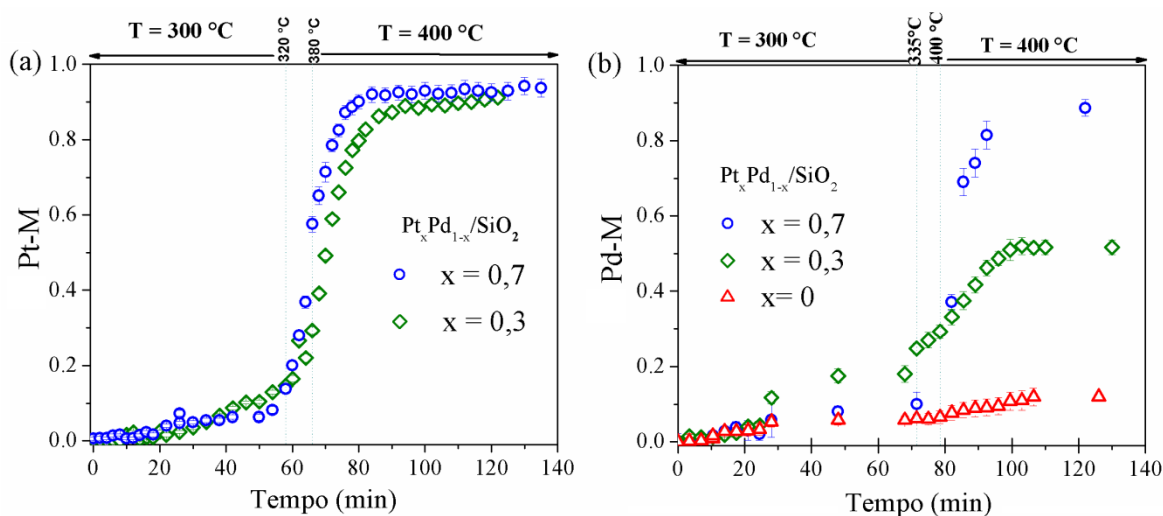


Figura 39: Evolução da fração metálica durante o processo de redução para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) obtida através da análise dos espectros de XANES *in situ* na (a) Borda L_3 da Pt e (b) borda K do Pd.

| Amostra | % Pt-M | % Pd-M |
|---|--------|--------|
| Pd/SiO₂ | - | 12 ± 2 |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ | 91 ± 1 | 52 ± 2 |
| Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ | 94 ± 2 | 89 ± 2 |

Tabela 7: Fração metálica obtida no final do processo de redução à 400 °C para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3$ e 0,7).

As mudanças observadas nas bordas L_3 da Pt e K do Pd durante os processos de ativação, sulfetação e redução podem ser verificadas a partir dos parâmetros estruturais

obtidos da análise das oscilações de EXAFS. Inicialmente, as medidas de EXAFS foram realizadas em temperatura ambiente na presença de ar. As medidas de EXAFS *in situ* das amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) ativadas, sulfetadas e reduzidas foram realizadas no final de cada processo conforme mostra a Figura 16. As Figuras 40 e 41 apresentam o sinal de EXAFS e das transformadas de Fourier na borda L₃ da Pt e K do Pd, respectivamente. Os pontos cinza são os dados experimentais e as linhas coloridas, o melhor ajuste encontrado com o código IFEFFIT.

Os sinais de EXAFS $\chi(k)$ para as amostras como preparada e após o processo de ativação (Figura 40a e 40b, Figura 41a e 41b) apresentam um pequeno amortecimento nas oscilações quando comparadas ao sinal das respectivas referências metálicas, mas permanecem com as características típicas da estrutura *fcc* dos metais Pt e Pd. Em ambas as bordas para as amostras bimetálicas (x = 0,7 e 0,3) a maior diferença nas oscilações está no intervalo entre k = 5,5 e 6,5 Å⁻¹, onde a deformação da oscilação é mais perceptível. A deformação na oscilação foi atribuída à quantidade de Pd presente nas amostras e o amortecimento das oscilações é efeito da temperatura elevada, de acordo com os trabalhos prévios sobre NPs de Pt-Pd não suportadas.^{5,31}

As transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS das amostras como preparadas e ativadas apresentam um pico duplo entre 2Å e 3Å (Figuras 40a e 40b, Figuras 41a e 41b). Para as amostras bimetálicas o desdobramento do pico está relacionado com as ligações Pt-Pt e Pt-Pd (borda L₃ da Pt) e Pd-Pd e Pd-Pt (borda K do Pd). Para as amostras monometálicas o pico duplo corresponde as ligações Pt-Pt para a amostra Pt/SiO₂ e Pd-Pd para a amostra Pd/SiO₂. Também é possível observar nas transformadas de Fourier que com o aumento da distância (R) existe uma diminuição da intensidade dos espalhamentos. Esse comportamento é característico de sistemas nanométricos.

O sinal $\chi(k)$ para as amostras sulfetadas (Figuras 40c e 41c) muda significativamente quando comparado com o sinal obtido após o processo de ativação ou mesmo com o sinal das referências metálicas. As transformadas de Fourier apresentam fortes mudanças em torno de R = 2 Å, devido à contribuição do espalhamento Pt-S na borda L₃ da Pt, e Pd-S na borda K do Pd. A exceção é a amostra Pt/SiO₂, que não sulfetou, logo a transformada de Fourier não apresenta alterações, confirmando os resultados de XANES.

Para as amostras após o processo de redução, na mesma temperatura de sulfetação, as características dos sinais de EXAFS e das transformadas de Fourier são as mesmas das

amostras envenenadas por enxofre (Anexo 2). Após o processo de redução à 400°C, na borda L_3 da Pt, as amostras voltam a ter as características do estado metálico, indicando assim que os catalisadores foram reciclados. Na borda K do Pd, os sinais de EXAFS das amostras ricas em Pd ($x = 0$ e $x = 0,3$) apresentam ainda características das ligações Pd-S, como pode ser observado pela contribuição em torno de 2Å ainda presente nas Figuras 40c e 41c. Tais resultados estão de acordo com a análise dos dados de XANES mostrados anteriormente.

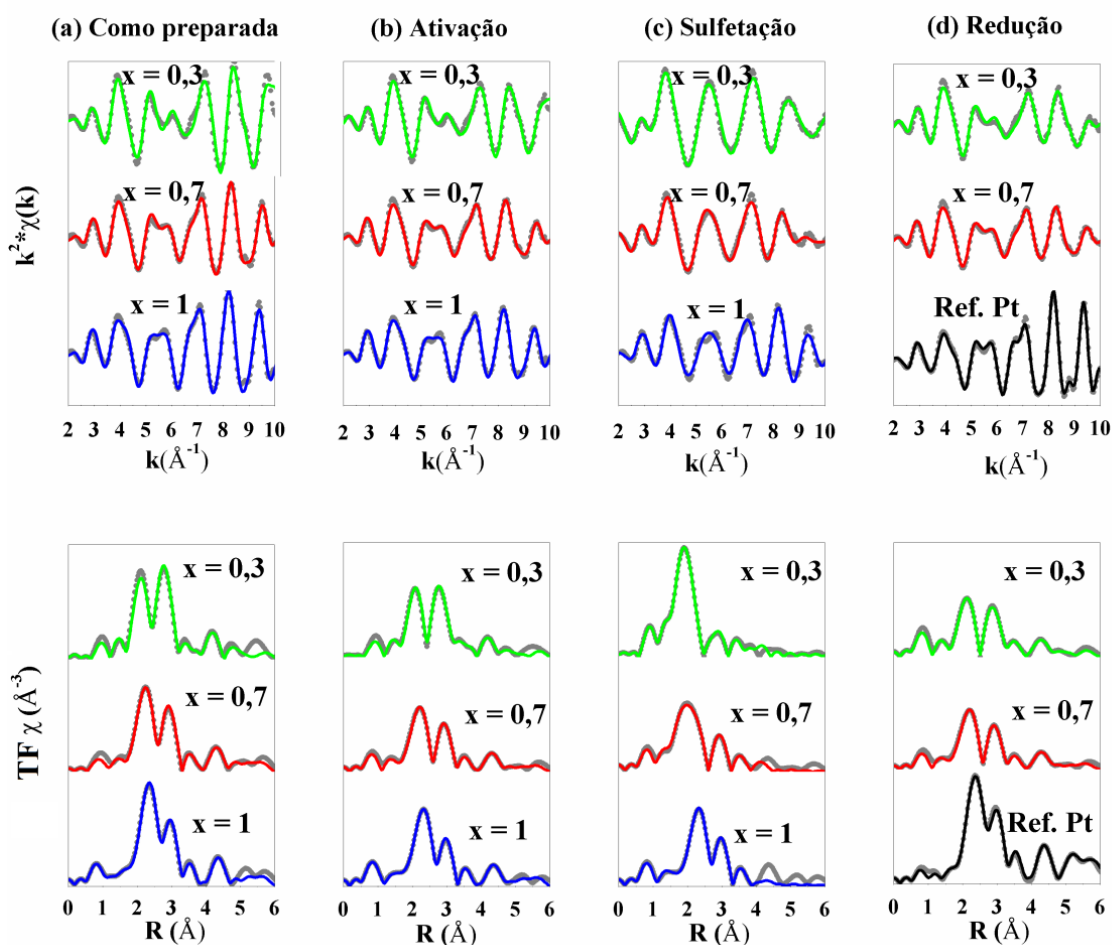


Figura 40: Sinal de EXAFS na borda L_3 da Pt e suas correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0,3, 0,7$ e 1) (a) Como preparada; e das amostras após os processos de (b) Ativação à 300 °C; (c) Sulfetação à 300 °C e (d) Redução à 400 °C.

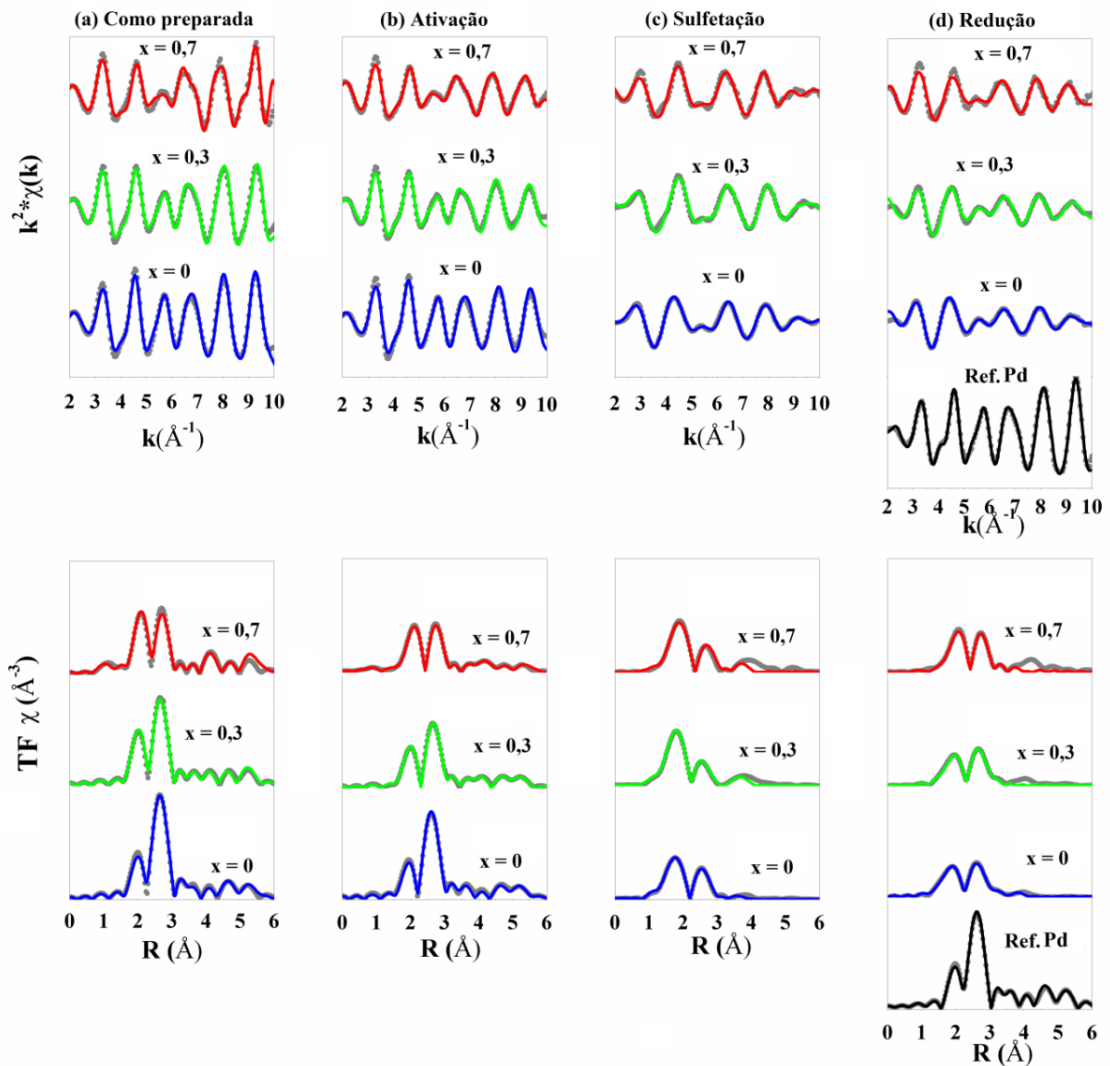


Figura 41: Sinal de EXAFS na borda K da Pd e suas correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3$ e $0,7$) (a) Como preparada; e das amostras após os processos de (b) Ativação à $300\text{ }^\circ\text{C}$; (c) Sulfetação à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) Redução à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

A análise quantitativa dos parâmetros obtidos através do ajuste das transformadas de Fourier são mostrados nas Tabelas 8 e 9 para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) como preparadas, ativadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$, sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$, e reduzidas à $400\text{ }^\circ\text{C}$ nas bordas L_3 da Pt e K do Pd. Os ajustes foram realizados até a terceira camada de vizinhos em torno dos átomos absorvedores. No entanto, os valores mostrados nas Tabelas 8 e 9 são apenas para a primeira camada. A qualidade do ajuste é verificada através do fator \mathcal{R} de cada amostra, para o qual o valor ficou entre $0,0026$ e $0,0141$, demonstrando assim a boa qualidade dos ajustes realizados.

| Borda L₃ da Pt | | | | | |
|---|------------|-------------|--------------|--|--------------------------|
| <i>Como preparada</i> | | | | | |
| Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ | Par | N | R (Å) | σ²(10⁻²Å²) | N_{metal} |
| x = 0,3 | Pt-Pt | 4,3 ± 0,4 | 2,73 ± 0,02 | 0,58 ± 0,05 | 10,3 |
| | Pt-Pd | 6,0 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 0,58 ± 0,03 | |
| | Pt-O | 0,20 ± 0,09 | 2,04 ± 0,02 | 0,58 ± 0,03 | |
| x = 0,7 | Pt-Pt | 7,2 ± 0,7 | 2,74 ± 0,02 | 0,48 ± 0,03 | 9,7 |
| | Pt-Pd | 2,5 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 0,48 ± 0,03 | |
| | Pt-O | 0,13 ± 0,07 | 2,04 ± 0,02 | 0,48 ± 0,03 | |
| x = 1 | Pt-Pt | 10,5 ± 0,4 | 2,76 ± 0,02 | 0,54 ± 0,03 | 10,5 |
| | Pt-O | 0,12 ± 0,04 | 2,04 ± 0,02 | 0,54 ± 0,03 | |
| Ref. Pt | Pt-Pt | 12 | 2,76 ± 0,02 | 0,36 ± 0,02 | 12 |
| <i>Ativação T = 300 °C</i> | | | | | |
| x = 0,3 | Pt-Pt | 5,5 ± 0,4 | 2,72 ± 0,02 | 0,82 ± 0,05 | 10,9 |
| | Pt-Pd | 5,4 ± 0,3 | 2,72 ± 0,02 | 0,82 ± 0,05 | |
| x = 0,7 | Pt-Pt | 8,4 ± 0,4 | 2,74 ± 0,02 | 0,86 ± 0,04 | 10,2 |
| | Pt-Pd | 1,8 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 0,86 ± 0,01 | |
| x = 1 | Pt-Pt | 10,8 ± 0,2 | 2,76 ± 0,02 | 0,87 ± 0,03 | 10,8 |
| <i>Sulfetação T = 300 °C</i> | | | | | |
| x = 0,3 | Pt-Pt | 3,3 ± 0,4 | 2,74 ± 0,02 | 0,9 ± 0,2 | 5,2 |
| | Pt-Pd | 1,9 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,9 ± 0,2 | |
| | Pt-S | 2,8 ± 0,9 | 2,31 ± 0,02 | 0,52 ± 0,06 | |
| x = 0,7 | Pt-Pt | 6,1 ± 0,6 | 2,76 ± 0,02 | 0,9 ± 0,1 | 8 |
| | Pt-Pd | 1,9 ± 0,2 | 2,76 ± 0,02 | 0,9 ± 0,1 | |
| | Pt-S | 1,5 ± 0,1 | 2,31 ± 0,02 | 0,56 ± 0,07 | |
| x = 1 | Pt-Pt | 10,5 ± 0,3 | 2,76 ± 0,02 | 0,84 ± 0,03 | 10,5 |
| | Pt-S | 0,22 ± 0,06 | 2,16 ± 0,03 | 0,7 ± 0,4 | |
| <i>Redução T = 400 °C</i> | | | | | |
| x = 0,3 | Pt-Pt | 7,2 ± 0,4 | 2,73 ± 0,02 | 0,99 ± 0,04 | 10,9 |
| | Pt-Pd | 3,7 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 0,99 ± 0,04 | |
| x = 0,7 | Pt-Pt | 8,6 ± 0,4 | 2,74 ± 0,02 | 0,98 ± 0,04 | 10,5 |
| | Pt-Pd | 1,9 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,98 ± 0,04 | |

Tabela 8: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda L₃ da Pt para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ²) e o número total de vizinhos metálicos (N_{metal}) para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0,3, 0,7 e 1) como preparada, e após os processos de ativação (T = 300 °C), sulfetação (T = 300 °C) e redução (T = 400 °C).

| BordaK do Pd | | | | | |
|---|------------|-------------|--------------|--|--------------------------|
| <i>Como preparada</i> | | | | | |
| Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ | Par | N | R (Å) | σ²(10⁻²Å²) | N_{metal} |
| x = 0,3 | Pd-Pd | 6,5 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 0,55 ± 0,03 | 10,6 |
| | Pd-Pt | 4,1 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 0,46 ± 0,01 | |
| | Pd-O | 0,13 ± 0,06 | 2,04 ± 0,02 | 0,55 ± 0,03 | |
| x = 0,7 | Pd-Pd | 3,0 ± 0,4 | 2,73 ± 0,02 | 0,51 ± 0,06 | 10,4 |
| | Pd-Pt | 7,4 ± 0,5 | 2,73 ± 0,02 | 0,51 ± 0,06 | |
| | Pd-O | 0,10 ± 0,05 | 2,04 ± 0,02 | 0,51 ± 0,06 | |
| x = 0 | Pd-Pd | 9,6 ± 0,3 | 2,75 ± 0,02 | 0,72 ± 0,05 | 9,6 |
| | Pd-O | 0,14 ± 0,07 | 2,04 ± 0,02 | 0,72 ± 0,05 | |
| Ref. Pd | Pd-Pd | 12 | 2,73 ± 0,02 | 0,63 ± 0,02 | 12 |
| <i>Ativação T = 300 °C</i> | | | | | |
| x = 0,3 | Pd-Pd | 7,2 ± 0,2 | 2,72 ± 0,02 | 0,89 ± 0,07 | 10,5 |
| | Pd-Pt | 3,3 ± 0,3 | 2,72 ± 0,02 | 0,89 ± 0,07 | |
| x = 0,7 | Pd-Pd | 3,9 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,86 ± 0,07 | 10,8 |
| | Pd-Pt | 6,9 ± 0,5 | 2,74 ± 0,02 | 0,86 ± 0,07 | |
| x = 0 | Pd-Pd | 10,1 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 0,97 ± 0,04 | 10,1 |
| <i>Sulfetação T = 300 °C</i> | | | | | |
| x = 0,3 | Pd-Pd | 2,8 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 0,90 ± 0,06 | 4,6 |
| | Pd-Pt | 1,8 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 0,90 ± 0,06 | |
| | Pd-S | 2,1 ± 0,2 | 2,31 ± 0,02 | 0,52 ± 0,04 | |
| x = 0,7 | Pd-Pd | 2,6 ± 0,6 | 2,76 ± 0,02 | 0,93 ± 0,05 | 7,6 |
| | Pd-Pt | 5,0 ± 0,2 | 2,76 ± 0,02 | 0,93 ± 0,05 | |
| | Pd-S | 1,5 ± 0,2 | 2,31 ± 0,02 | 0,56 ± 0,03 | |
| x = 0 | Pd-Pd | 5,7 ± 0,7 | 2,78 ± 0,02 | 1,4 ± 0,04 | 5,7 |
| | Pd-S | 1,9 ± 0,2 | 2,31 ± 0,02 | 0,67 ± 0,01 | |
| <i>Redução T = 400 °C</i> | | | | | |
| x = 0,3 | Pd-Pd | 6,3 ± 0,3 | 2,73 ± 0,03 | 1,5 ± 0,06 | 9,8 |
| | Pd-Pt | 3,5 ± 0,2 | 2,73 ± 0,03 | 1,1 ± 0,1 | |
| | Pd-S | 0,4 ± 0,1 | 2,31 ± 0,02 | 0,54 ± 0,1 | |
| x = 0,7 | Pd-Pd | 3,5 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 1,1 ± 0,08 | 11,0 |
| | Pd-Pt | 7,5 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 1,1 ± 0,08 | |
| | Pd-S | 0,2 ± 0,1 | 2,28 ± 0,03 | 0,58 ± 0,2 | |
| x = 0 | Pd-Pd | 8,2 ± 0,3 | 2,79 ± 0,02 | 1,7 ± 0,2 | 8,2 |
| | Pd-S | 1,0 ± 0,1 | 2,33 ± 0,02 | 0,67 ± 0,6 | |

Tabela 9: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda K do Pd para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ²) e o número total de vizinhos metálicos (N_{metal}) para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3 e 0,7) como preparada, e após os processos de ativação (T = 300 °C), sulfetação (T = 300 °C) e redução (T = 400 °C).

Nas amostras como preparadas é possível observar um número de coordenação Pt-O e Pd-O diferente de zero, o qual mostra uma pequena oxidação dos metais. Também é possível constatar que a variação das ligações Pt-Pt, Pt-Pd, e Pd-Pd, Pd-Pt estão de acordo com a composição nominal das amostras. As amostras ricas em Pt apresentam um número maior de vizinhos de Pt na borda L_3 da Pt, ou seja, $N_{Pt-Pt} > N_{Pt-Pd}$ e na borda K do Pd $N_{Pd-Pt} > N_{Pd-Pd}$. As amostras ricas em Pd apresentam um número maior de vizinhos de Pd, na borda L_3 da Pt $N_{Pt-Pd} > N_{Pt-Pt}$ e na borda K do Pd $N_{Pd-Pd} > N_{Pd-Pt}$. Os valores de N_{metal} das amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) são menores do que o N_{metal} das referências metálicas, como esperado para materiais nanométricos.

Para melhor visualização nas alterações nos valores dos números de coordenação mostrados nas Tabelas 8 e 9, foi realizada uma comparação (Figura 42) entre os números de coordenação associados às ligações Pt-Pt, Pt-Pd, Pt-S, Pd-Pd, Pd-Pt e Pd-S.

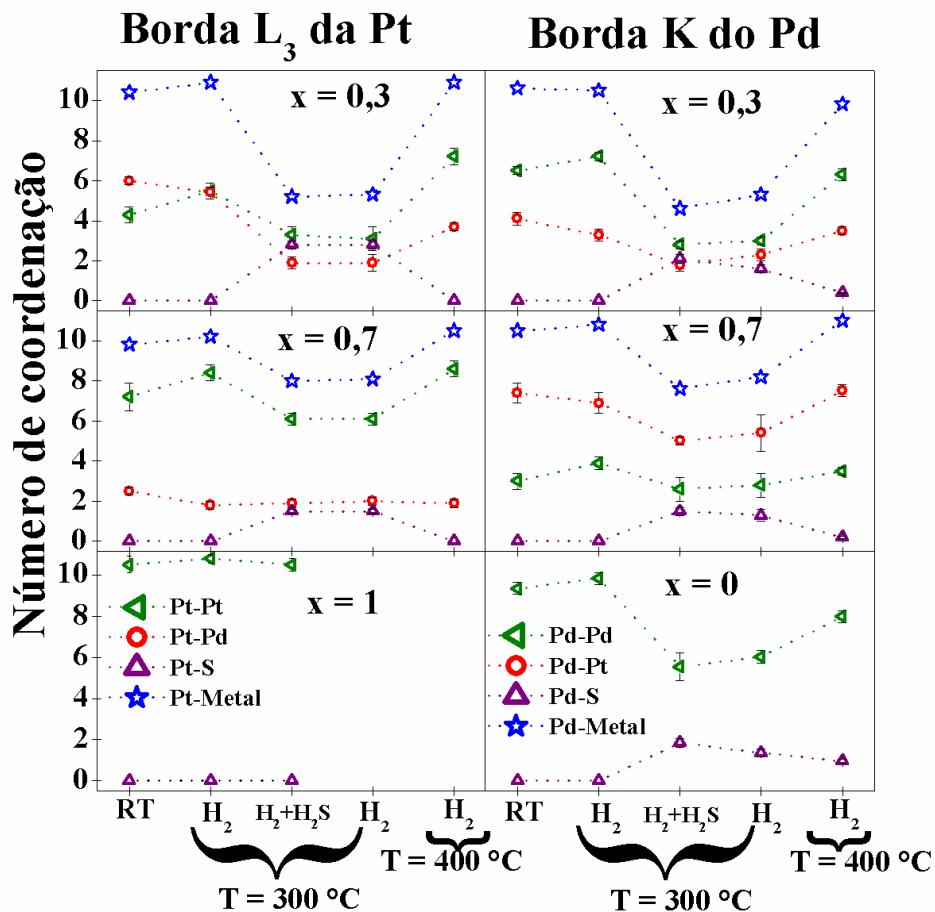


Figura 42: Números de coordenação obtidos por EXAFS para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) como preparadas e após os processos de ativação, sulfetação e redução.* Pt-Metal = Pt-Pt + Pt-Pd e Pd-Metal = Pd-Pd + Pd-Pt.

Após o processo de ativação, os valores de N apresentam uma pequena variação quando comparados com as amostras como preparadas. Por outro lado, após o processo de sulfetação os valores de N associados às ligações metal-metal decrescem devido a formação das ligações Pt-S (borda L₃ da Pt) e Pd-S (borda K do Pd). O número de átomos de enxofre em torno dos átomos de Pt e Pd depende da composição das amostras, ou seja, para as amostras com maior quantidade de Pd há um maior número de ligações com enxofre de acordo com a Figura 42. Esse resultado corrobora com os resultados de XANES *in situ* mostrando que o processo de sulfetação apresenta dependência com a composição das amostras.

Para avaliar a resistência das NPs ao envenenamento por enxofre, foi analisada a razão N_{Pt-S}/N_{Pt-M} na borda L₃ da Pt e N_{Pd-S}/N_{Pd-M} na borda K do Pd em função da composição (Figura 43). Percebe-se que a amostra monometálica de Pt/SiO₂ exibe grande resistência ao envenenamento por enxofre pois a razão $N_{Pt-S}/N_{Pt-Metal}$ é menor se comparada com as amostras bimetalicas. As amostras bimetalicas possuem uma tendência maior de formar ligações com o enxofre, devido aos átomos de Pd estarem localizados na superfície das NPs após o processo de ativação (este efeito será melhor discutido mais a frente). O envenenamento observado para a amostra Pd/SiO₂ é menor do que o envenenamento da amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ de acordo com os valores da razão $N_{Pd-S}/N_{Pd-Metal}$. Porém, ao comparar os resultados com trabalhos prévios de NPs de Pd não suportadas,^{5,6} observa-se um aumento no envenenamento para as NPs de Pd suportadas em SiO₂.

Novamente, confirmando os dados de XANES *in situ*, o processo de redução na mesma temperatura de sulfetação (300 °C) apresenta os mesmos números de coordenação (N_{M-S}) obtidos após o processo de sulfetação (Figura 42). Após a redução à 400 °C, foi observado que os valores de N_{metal} foram similares aos obtidos após o processo de ativação à 300 °C na borda L₃ da Pt. Enquanto, na borda K do Pd foram observados resquícios de ligações Pd-S para as amostras bimetalicas. A amostra Pd/SiO₂ não apresentou alterações no valor do número de coordenação Pd-S após a redução, indicando que a mesma não reduz na temperatura de 400 °C.

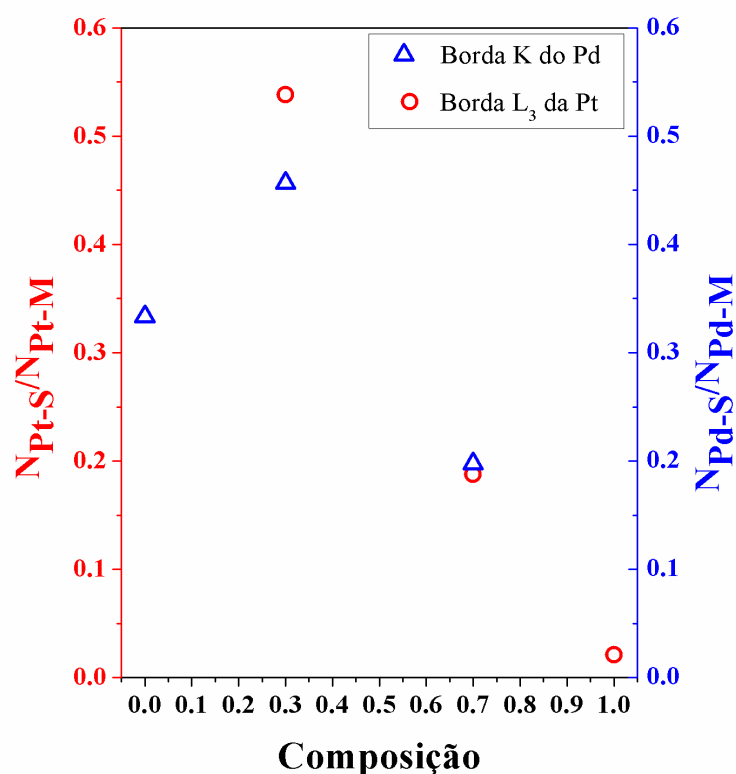


Figura 43: Razão $N_{Pt-S}/N_{Pt-Metal}$ e $N_{Pd-S}/N_{Pd-Metal}$ para as amostras sulfetadas: Borda L_3 da Pt (vermelha) e Borda K do Pd (azul).

Para as amostras como preparadas, ativadas e reduzidas as distâncias metal-metal mostradas nas Tabelas 8 e 9 são próximas do valor esperado para a estrutura *fcc* da Pt metálica ($2,77 \text{ \AA}$) e da estrutura *fcc* do Pd metálico ($2,75 \text{ \AA}$). O processo de sulfetação demonstrou a presença de Pt-S e Pd-S na distância de $2,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$ seguida de um aumento nas distâncias metal-metal.

O fator de Debye-Waller, é uma indicação da desordem térmica e estrutural, obtido para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) como preparadas, apresenta valor maior que as referências metálicas Pt e Pd. Este aumento justifica-se pelo fato de estarmos em escala nanométrica. Para as amostras que passaram por tratamento térmico o fator de Debye-Waller sofre um aumento ainda maior, uma vez que a temperatura eleva a desordem térmica na vizinhança do átomo absorvedor.

3.4 Parâmetro de Cowley

Para verificar o arranjo atômico das NPs bimetálicas, utilizou-se o número de coordenação obtido dos ajustes de EXAFS para calcular o parâmetro de Cowley,⁸⁸ o qual foi proposto para avaliar a homogeneidade de ligas metálicas na forma *bulk*, mas também tem sido usado para investigar o arranjo atômico de nanoestruturas.⁸⁹ O parâmetro de Cowley (α) para sistemas bimetálicos é definido como:

$$\alpha = 1 - \frac{N_{AB}/N_{AM}}{x_B} \quad \text{Equação 11}$$

onde,

N_{AB} - número de coordenação parcial de A, ou seja, o número de vizinhos do elemento B que átomo absorvedor (A) possui;

N_{AM} - número total de vizinhos metálicos que A possui: $N_{AM} = N_{AA} + N_{AB}$;

x_B - concentração molar do elemento B presente na amostra.

N_{AB} e N_{AM} - são obtidos a partir da análise de EXAFS e x_B deve ser obtido com uma técnica complementar, como RBS ou EDS.

O valor de α traz informações acerca da vizinhança em torno do elemento com respeito ao qual ele foi calculado. A Figura 44 resume a relação dos valores assumidos pelo parâmetro de Cowley e a homogeneidade da distribuição dos átomos de dois elementos que formam um sistema bimetálico.

Uma análise detalhada da interpretação do valor de α para sistemas bimetálicos pode ser encontrada no trabalho de Frenkel e colaboradores.⁸⁹ Geralmente, se $0 < \alpha < 1$, as ligas apresentam tendência de segregação dos elementos. Partículas com arranjo atômico tipo caroço-casca apresentam α nessa faixa. Se $\alpha \leq 0$, a liga é considerada homogênea e aleatória, ou seja, os elementos estão misturados em todas as regiões das amostras.

Nesse trabalho, o parâmetro de Cowley foi estimado usando o número de coordenação obtido por EXAFS nas bordas L_3 da Pt e K do Pd para as amostras bimetálicas ($x = 0,3$ e $x = 0,7$) como preparadas, ativadas e reduzidas, e a concentração molar foi obtida através de medidas de EDS. Para as amostras que exibiram ligações Pt-S e Pd-S o parâmetro de Cowley não foi calculado. A Tabela 10 mostra os valores de α obtidos

para as amostras bimetálicas $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$. É observado um pequeno aumento no valor de α após os processos de ativação e redução, indicando assim a formação de uma estrutura caroço-casca. Esse resultado está de acordo com resultados de trabalhos anteriores realizados pelo grupo LEE.^{5,6}

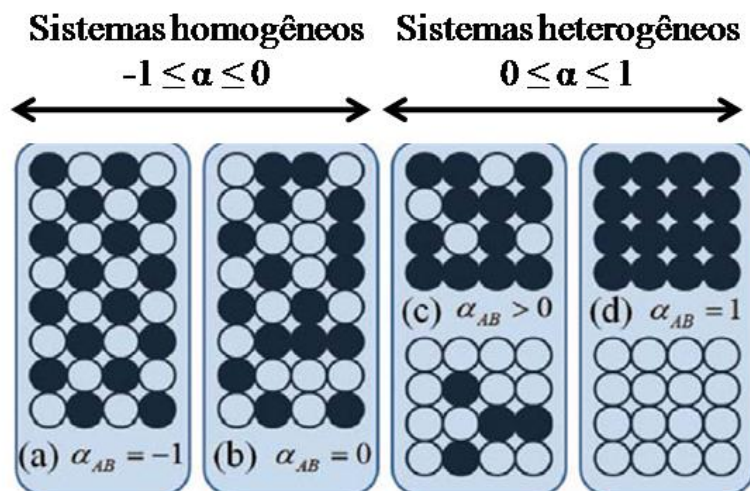


Figura 44: Esquema da relação entre o parâmetro de Cowley e a homogeneidade de um sistema bimetálico A-B. Figura adaptada da referência.⁸⁹

| Amostras | Parâmetro de Cowley | | | |
|---|---------------------|----------------|---------|----------|
| | Borda | Como preparada | Ativada | Reduzida |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ | Pt | 0,09 | 0,21 | 0,45 |
| | Pd | -0,04 | 0,15 | - |
| Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ | Pt | 0,06 | 0,35 | 0,33 |
| | Pd | 0,03 | 0,12 | - |

Tabela 10: Valores do parâmetro de Cowley para as amostras $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ como preparada, ativada e reduzida.

Foram realizadas medidas de XPS nas amostras bimetálicas para verificar a migração de Pd para a superfície das NPs. Na Figura 45, são apresentados os espectros de fotoemissão coletados numa larga faixa de energia. Os picos de fotoemissão para as

amostras como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas foram identificados, assim como as emissões de elétrons Auger de O (KLL) na região sondada. Além dos picos esperados para os metais, são observados picos relacionados ao carbono (resultante da exposição da amostra ao ar), Si (presentes no suporte) e O (presente no suporte e devido à exposição da amostra ao ar). Nas amostras sulfetadas, além dos picos já descritos, são observados os sinais relacionados ao S (devido à exposição da amostra ao H₂S). Em relação à contribuição dos metais, é possível inferir que os picos mais intensos de Pt 4f e Pd 3d perdem intensidade após os tratamentos térmicos (Figura 45).

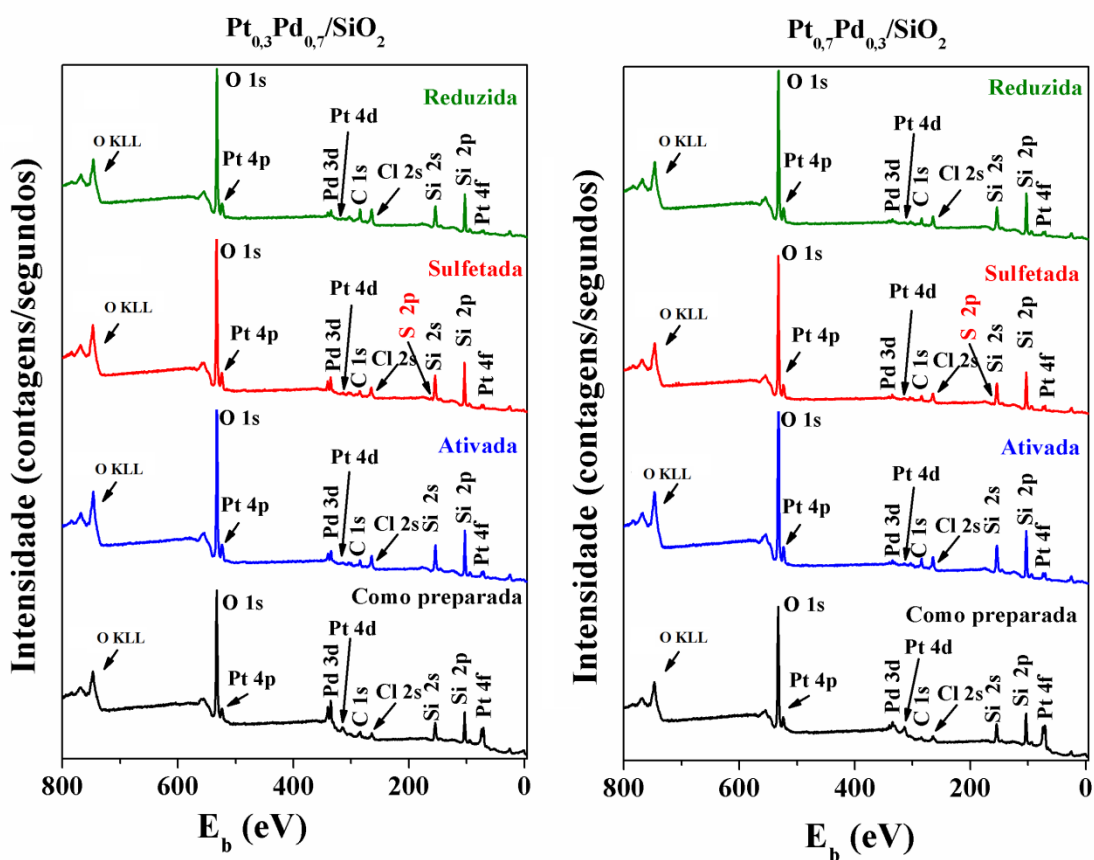


Figura 45: Espectros de XPS das amostras bimetalicas $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ como preparadas, ativadas à 300 °C, sulfetadas à 300 °C e reduzidas à 400 °C.

Medidas de alta resolução dos sinais de fotoemissão foram realizadas nas regiões do Pd 3d e da Pt 4f para as amostras bimetalicas $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ (região da Pt 4f ver em Anexo 3), e monometalicas Pt/SiO_2 e Pd/SiO_2 (ver Anexo 4). A Figura 46 mostra a região de XPS de alta resolução, onde os picos Pt 4d_{3/2}, Pd 3d_{5/2} e Pd3d_{3/2} foram coletados simultaneamente. Os espectros obtidos para as referências metálicas estão disponíveis no Anexo 5. Os pontos representam os dados experimentais para as amostras

como preparadas, ativadas à 300 °C, sulfetadas à 300 °C e reduzidas à 400 °C, e as linhas vermelhas representam a soma das componentes usadas para o ajuste.

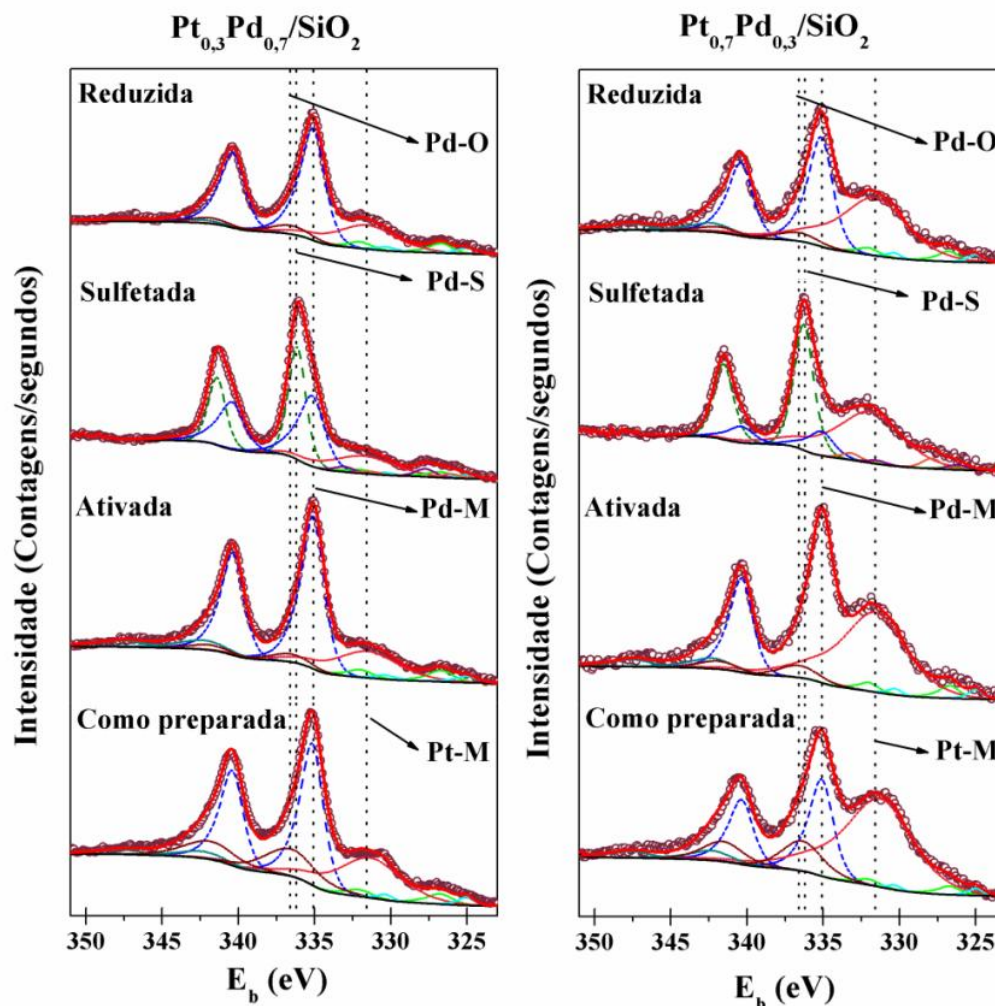


Figura 46: Espectros de XPS nas regiões Pd 3d e Pt 4d_{3/2} para as amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ e Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). As linhas pretas representam o background do tipo Shirley.

Para as amostras como preparadas a região do Pd 3d exibe a componente Pd 3d_{5/2} em 335,1 eV, que corresponde as ligações Pd-Pd (Pd-M),^{73,90} e a componente Pt 4d_{3/2} em 331,5 eV, das ligações Pt-Pt (Pt-M).⁷³ Para a componente Pd-M, observa-se uma componente satélite, tipo *shake-up*, 7,2 eV acima do dubleto principal.^{55,73} A componente em 336,6 eV corresponde ao óxido de Pd (Pd-O).⁷³ As componentes com valores de

energia de ligação menores são os satélites de raios x, que se devem ao uso da fonte de raios x não monocromatizada.

Após a ativação em 300 °C as amostras tem as mesmas componentes químicas do estado inicial (como preparada). A componente Pd-O prevalece devido à exposição ao ar da amostra após o processo de ativação, antes das medidas de XPS. A componente Pt-M apresenta uma intensidade menor quando comparada com a amostra como preparada. Após o processo de sulfetação a componente metálica (Pd-M) permanece em menor intensidade, e surge a componente Pd-S em 336,2 eV,⁵ consequência da exposição da amostra à atmosfera de H₂S. A componente Pd-O não é observada para as amostras sulfetadas. As amostras reduzidas à 400 °C voltam a ter as mesmas componentes químicas presentes após o processo de ativação, e a intensidade da componente Pt-M é menor que a componente da amostra como preparada. Este resultado é um indicativo de que a quantidade de átomos de Pt na superfície da amostra diminuiu, ou seja, ocorre um enriquecimento de átomos de Pd na superfície da amostra. A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros para as componentes Pd-M, Pt-M, Pd-O e Pd-S obtidos a partir do ajuste dos dados de XPS.

A razão das áreas dos picos metálicos pode ser usada para provar o rearranjo atômico que ocorre nas NPs.^{5,6} A Figura 47 mostra os valores obtidos para as razões Pt/Pd para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0,3 e 0,7) como preparadas, ativadas e reduzidas. Os resultados confirmam o enriquecimento de Pd na superfície da amostras durante tratamentos térmicos empregados, uma vez que a razão Pt/Pd decresce após o tratamento térmico. Os resultados de XPS e a análise do parâmetro de Cowley indicam a formação da estrutura caroço-casca nas amostras bimetálicas após os tratamentos térmicos. Esse efeito também foi observado para NPs de Pt-Pd não suportadas,^{5,6} indicando que o suporte não afeta a formação da estrutura caroço-casca.

Também foi realizada a análise de XPS da região do S 2p no espectro de fotoemissão para descobrir os tipos de ligações formadas entre os metais e o enxofre (Metal-S). Para cada amostra foram identificadas duas componentes de ligações Metal-S, uma correspondente as ligações Pt-S e Pd-S. A Tabela 12 apresenta para cada amostra as componentes químicas e as energias de ligação identificadas. Verifica-se que a amostra monometálica (Pd/SiO₂) apresenta apenas a componente Pd-S⁵ e Pd-S₂⁵ e as amostras bimetálicas (Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂, Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂) exibem as componentes Pt-S⁵ e Pd-S⁵.

| x | Amostra | Comp. Quím. | E _b (eV) | FWHM | Área |
|-----|------------|----------------------|---------------------|------|--------|
| 0,3 | Como prep. | Pd-M | 335,1 | 1,7 | 5540,5 |
| | | Pd-O | 336,6 | 3 | 2525,7 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 4343,9 |
| | Ativada | Pd 3d _{5/2} | 335,1 | 1,7 | 2838 |
| | | Pd-O | 336,6 | 3 | 260 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 1381 |
| | Sulfetada | Pd-M | 335,1 | 1,7 | 1834 |
| | | Pd-S | 336,2 | 1,4 | 2079,7 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 1132,2 |
| | Reduzida | Pd -M | 335,1 | 1,7 | 1910 |
| | | Pd-O | 336,6 | 3 | 247 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 1000 |
| 0,7 | Como prep. | Pd-M | 335,1 | 1,7 | 1543 |
| | | Pd-O | 336,6 | 3 | 848 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 3872 |
| | Ativada | Pd-M | 335,1 | 1,7 | 829 |
| | | Pd-O | 336,6 | 3 | 124,6 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 1302,9 |
| | Sulfetada | Pd-M | 335,1 | 1,7 | 168,8 |
| | | Pd-S | 336,2 | 1,4 | 716,7 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 906,4 |
| | Reduzida | Pd-M | 335,1 | 1,7 | 719,4 |
| | | Pd-O | 336,6 | 3 | 100 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,7 | 1031 |

Tabela 11: Resultados de XPS obtidos do ajuste das curvas experimentais com diferentes componentes químicas para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0,3 e 0,7) para as amostras como preparadas, ativadas, sulfetadas e reduzidas.

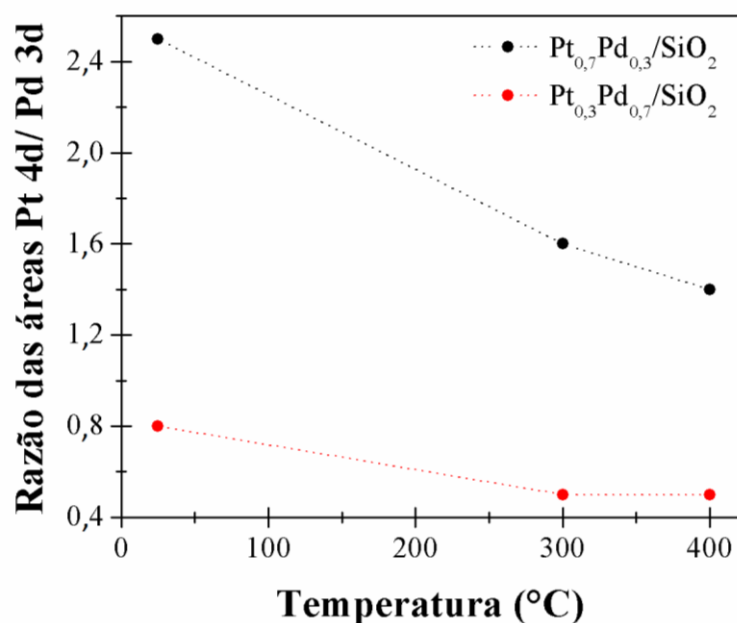


Figura 47: Razão das áreas Pt/Pd para as amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ e Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂

| Componente Química | | | | |
|---|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| Amostra | Pt-S (eV) | Pt-S ₂ (eV) | Pd-S (eV) | Pd-S ₂ (eV) |
| Pd/SiO ₂ | - | - | 161,8 | 163,4 |
| Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ | 162,1 | - | 161,8 | - |
| Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ | 162,1 | - | 161,8 | - |

Tabela 12: Componentes químicas na região do S 2p para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3 e 0,7).

A Figura 48 ilustra a evolução estrutural das amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 0, 0,3, 0,7 e 1) durante todos os tratamentos térmicos, resumindo todos os resultados obtidos por EXAFS, XANES e XPS. As amostras bimetálicas foram representadas com resquícios de ligações Pd-S após o processo de redução.

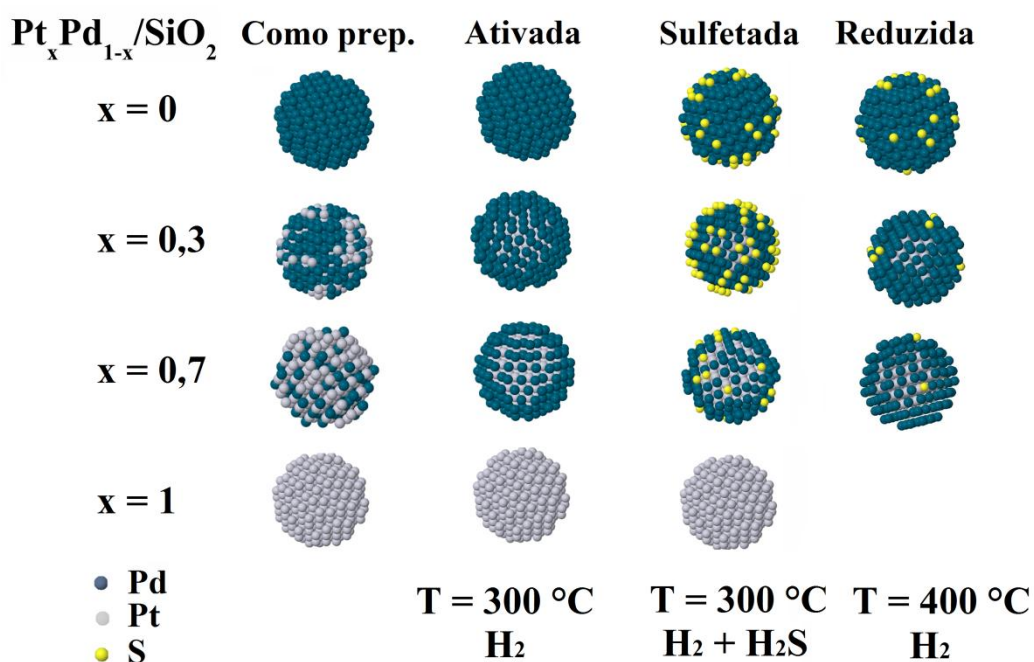


Figura 48: Representação da evolução estrutural das amostras $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{SiO}_2$ ($x = 0, 0,3, 0,7$ e 1) durante todos os processos estudados.

Os resultados discutidos até aqui mostram que a composição afeta o comportamento das NPs suportadas em SiO_2 durante o processo de sulfetação e reciclagem dos catalisadores, conforme Figuras 42 e 43. Para quantificar a influência da composição os primeiros instantes das curvas de evolução metálica (Figuras 38 e 39) foram ajustadas por exponenciais decrescentes do tipo $A \exp(-t/\tau_0)$ para determinar o tempo característico de cada amostra durante os referidos processos. A Figura 49 mostra os tempos característicos obtidos para o processo de sulfetação à 300°C e redução à 400 °C em função dos valores de x .

Os tempos característicos evidenciam que as amostras com maior concentração de Pt apresenta uma taxa de sulfetação menor que a amostra rica em átomos de Pd. Por outro lado, na borda L_3 da Pt, o processo de reciclagem ocorre rapidamente tanto para a amostra rica em átomos de Pd como para a amostra rica em átomos Pt. Já na borda K do Pd, o envenenamento por enxofre ocorre rapidamente para as amostras ricas em Pd (tempo característico pequeno). O processo de reciclagem é mais rápido (tempo característico menor) para maiores concentrações de Pt .

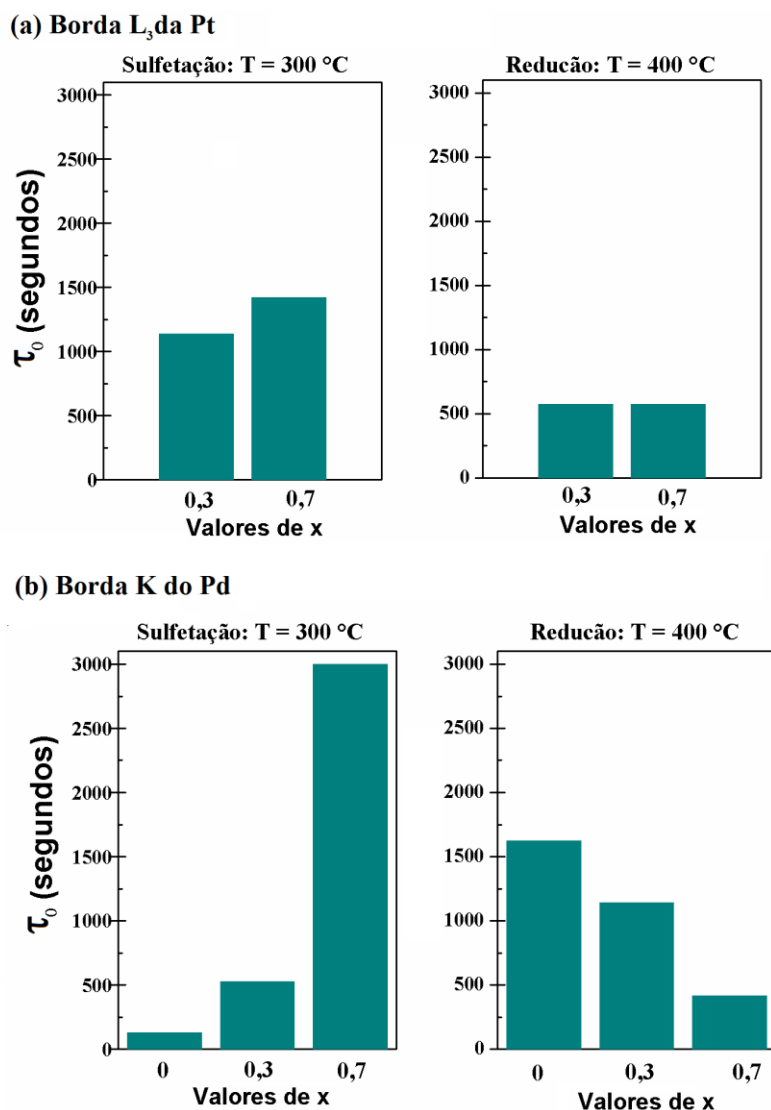


Figura 49: Tempos característicos (τ_0) para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$, $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ e Pd/SiO_2 obtidos a partir do ajuste da função exponencial das cinéticas de sulfetação à 300 °C e redução à 400 °C (a) Na borda L_3 da Pt e (b) na borda K do Pd.

Portanto, as amostras bimetálicas ricas em átomos de Pt tem a vantagem de apresentar menor índice de envenenamento por enxofre, e possuem uma capacidade maior de reciclagem (desenvenenamento). Em adição, como observado nas Figuras 38 e 39, a amostra $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ preserva uma contribuição significativa do estado metálico após o processo de sulfetação à 300 °C, a qual é totalmente revertida ao estado metálico em 400 °C. No ponto de vista estrutural, as NPs $Pt_{0,7}Pd_{0,3}$ apresentam estabilidade térmica, uma vez que os parâmetros estruturais pós-redução são praticamente os mesmos da amostra ativada, conforme mostrado por EXAFS e XPS (Figura 47).

Capítulo 4 – Amostras Suportadas em Carvão Ativado (CA)

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as amostras de Pt-Pd suportadas em CA. As amostras foram estudadas para averiguar o efeito da composição e estrutura na reatividade das NPs durante o processo de sulfetação.

4.1 Amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5)

Para esse trabalho, quatro amostras de Pt-Pd suportadas em CA, foram investigadas para verificar a influência da composição e estrutura das NPs na reatividade com enxofre (Tabela 1). As amostras foram sintetizadas de forma a apresentarem a mesma composição, porém com arranjos atômicos diferentes, conforme explicado na seção 2.1.

Os arranjos atômicos são definidos no momento de preparação das amostras. As NPs antes de serem suportadas têm formato quase esférico e tamanho médio de aproximadamente $4,0 \pm 1,0$ nm, conforme determinado por TEM. De acordo com as medidas de XRD realizadas após as NPs serem suportadas em CA, as reflexões de Bragg correspondem às reflexões características da estrutura *fcc*.⁵⁶ As amostras com diferentes estruturas já foram caracterizadas em reações com NO⁵⁶, foi observado uma dependência da decomposição do NO com a estabilidade térmica, o sistema mais eficiente para a decomposição de NO foi o Pt@Pd, ou seja o mais estável termicamente durante a reação.

4.2 Distribuição de tamanho

Para verificar a distribuição das NPs dispersas em CA, foram realizadas medidas de SEM utilizando sinais de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados no modo composicional (BSEC). A Figura 50 mostra as imagens obtidas no modo SE e no modo BSEC para as amostras Pd@Pt/CA (Figura 50a) e Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA (Figura 50b). Semelhantemente as amostras de Pt-Pd suportadas sobre SiO₂, regiões de alto brilho correspondem aos metais Pt e Pd dispersos sobre o suporte.

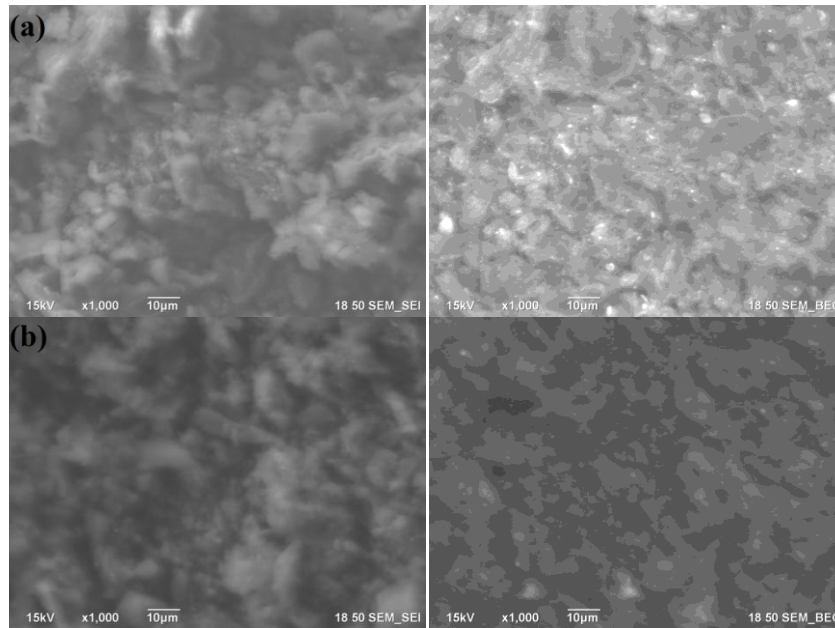


Figura 50: Imagens obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários (esquerda), e de elétrons retroespalhados no modo composicional (direita), provenientes da mesma região da amostra (a) Pd@Pt/CA e (b) Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA.

Mapas de composição foram obtidos via EDS para averiguar a distribuição dos metais na superfície das amostras. As linhas de emissão características utilizadas para construção dos mapas composicionais foram a linha M da Pt, linha L Pd e linha K do C. A Figura 51 mostra os mapas composicionais obtidos para as amostras Pd@Pt/CA e Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA na mesma região mostrada na Figura 50.

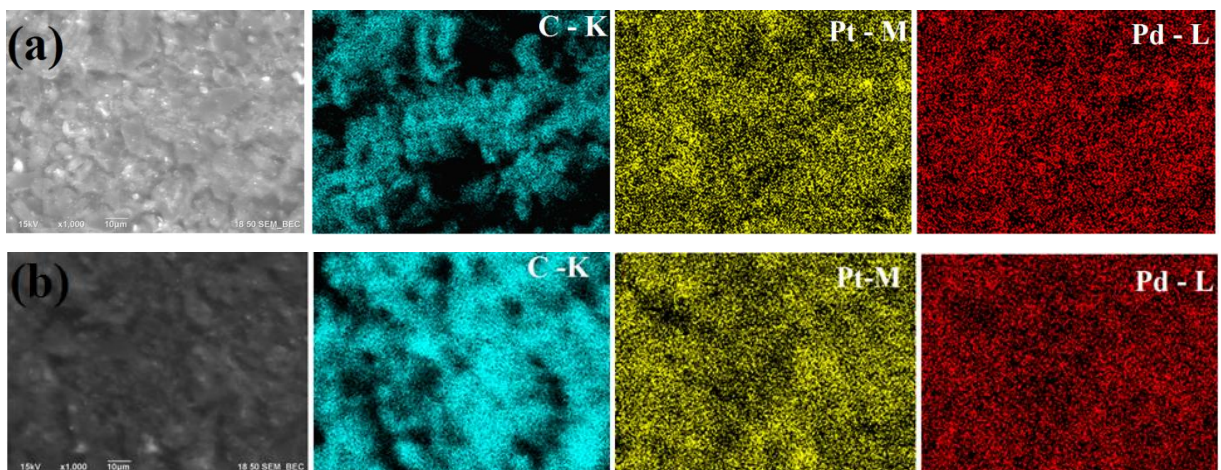


Figura 51: Mapas composicionais correspondentes a região analisada na Figura 50 para as amostras: (a) Pd@Pt/CA e (b) Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA.

4.3 Composição das Amostras

A composição das amostras foi verificada através de medidas de EDS. Para os picos de Pt e Pd mostrados na Figura 52 é possível observar que as intensidades são semelhantes, mostrando assim que as razões de Pt:Pd são as mesmas para as amostras que possuem arranjos atômicos distintos.

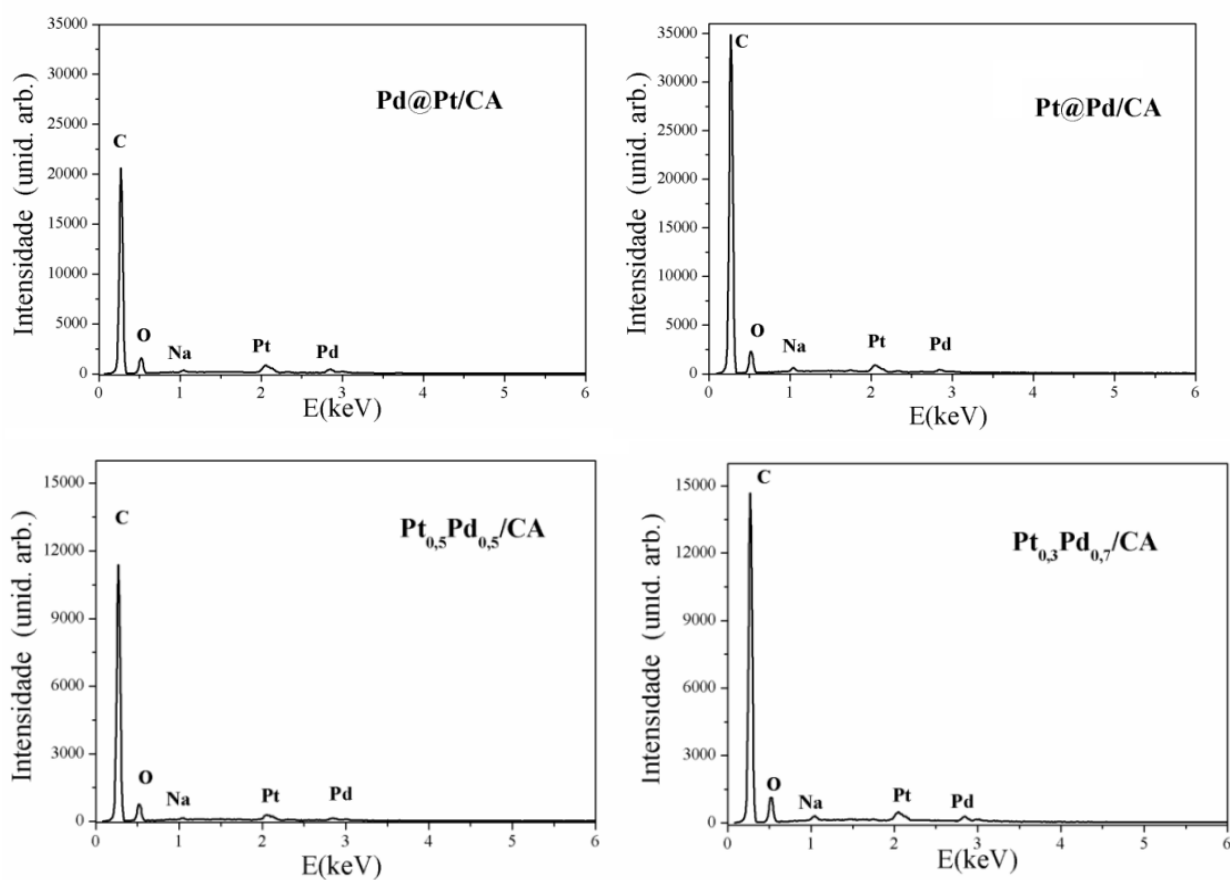


Figura 52: Espectros de EDS para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparadas.

Na Tabela 13 apresentados os valores da razão Pt/Pd e da concentração de metal (Pt +Pd) em % at. para as amostras de Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparadas, obtidos via EDS. É possível observar que as NPs com estrutura caroço-casca apresentaram dentro do erro típico da técnica, as mesmas razões Pt:Pd, seguindo a tendência esperada, ou seja, 50% de átomos de Pt e 50% de átomos de Pd.

| Amostra | Razão Pt/Pd (% at.)* | Concentração (% at.)* |
|--|----------------------|-----------------------|
| Pd@Pt/AC | 1,0 | 0,51 |
| Pt@Pd/AC | 0,9 | 0,44 |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/AC | 1,1 | 0,52 |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/AC | 0,3 | 0,42 |

Tabela 13: Razão Pt/Pd e concentração para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5).* O erro típico nas medidas EDS é de 10%.

Para esse conjunto de amostras suportadas em CA também foi observada a redução na quantidade de metal após os tratamentos térmicos via XPS. Os valores obtidos para a concentração são mostrados na Tabela 14, juntamente com a razão Pt/Pd, onde é possível observar que a razão entre os metais se conserva após os tratamentos térmicos.

| Pd@Pt/CA | | |
|---|----------------|-----------|
| Concentração | Como preparada | Sulfetada |
| Pd % at. | 1,6 | 1,0 |
| Pt % at. | 1,5 | 0,9 |
| Pt/Pd | 1,0 | 0,9 |
| Pt@Pd/CA | | |
| Pd% at. | 1,1 | 0,7 |
| Pt% at. | 1,0 | 0,7 |
| Pt/Pd | 0,9 | 1,0 |
| Pt _{0,5} Pd _{0,5} /CA | | |
| Pd % at. | 1,4 | 1,2 |
| Pt % at. | 1,5 | 1,3 |
| Pt/Pd | 1,0 | 1,0 |
| Pt _{0,3} Pd _{0,7} /CA | | |
| Pd % at. | 1,1 | 0,8 |
| Pt % at. | 0,6 | 0,4 |
| Pt/Pd | 0,6 | 0,5 |

Tabela 14: Concentração dos metais Pt e Pd obtidos via XPS para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparada e após o processo de sulfetação.

4.4 Envenenamento das Nanopartículas

As amostras suportadas em CA foram submetidas aos processos de ativação e sulfetação, conforme descrito no item 2.6.2. As medidas de XANES *in situ* foram realizadas durante os processos como mostrados no esquema da Figura 16. As medidas foram realizadas simultaneamente na borda L_3 da Pt e na borda K do Pd. Os espectros de XANES adquiridos durante o processo de ativação para a amostra $Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA$ são mostrados juntamente com os espectros de XANES das referências metálicas de Pt e Pd, Figura 53. O espectro de XANES da amostra como preparada apresenta as mesmas características da referência metálica, indicando assim que o grau de oxidação é muito pequeno e que já no estado inicial as NPs encontram-se metálicas. Comportamento semelhante foi observado para a amostra de $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA$. Para as amostras de $Pt@Pd/CA$ e $Pd@Pt/CA$ não foi possível realizar essa análise pois não foram realizadas medidas de XANES durante o processo de ativação devido a problemas com o feixe de elétrons, nesse caso apenas foram realizadas medidas no final do processo de ativação.

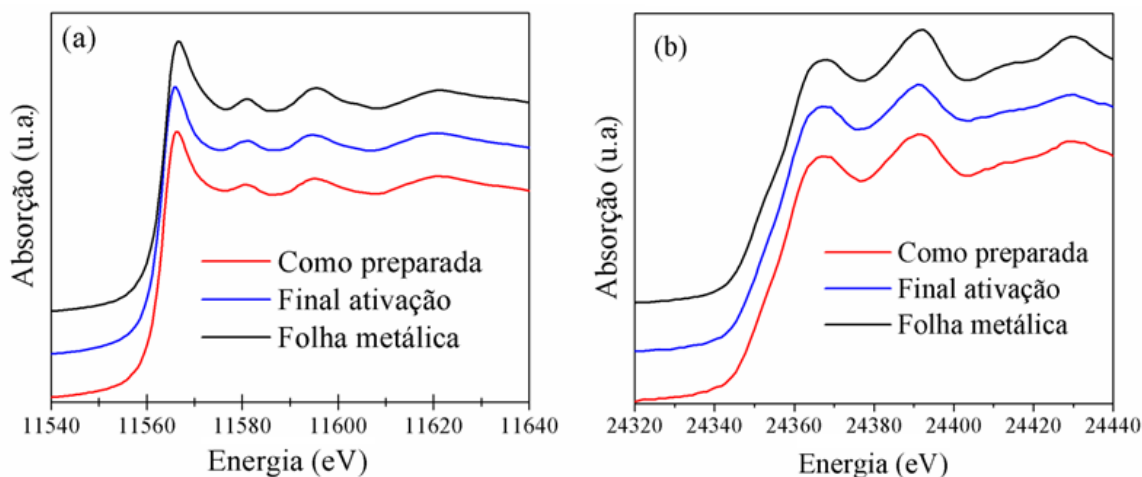


Figura 53: Primeiro e último espectro de XANES do processo de ativação para a amostra $Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA$ comparado com o espectro da referência metálica (a) Borda L_3 da Pt e (b) borda K Pd .

O processo de sulfetação, de modo semelhante às amostras suportadas em SiO_2 , provoca mudanças nas oscilações de XANES em torno de 11580 eV na borda L_3 da Pt, e em 24375 eV na borda K do Pd. Para auxiliar na visualização das mudanças ocorridas nas

oscilações de XANES, a Figura 54 apresenta a comparação do primeiro e último espectro do processo de sulfetação para a amostra $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}/\text{CA}$ nas bordas L_3 da Pt e K do Pd.

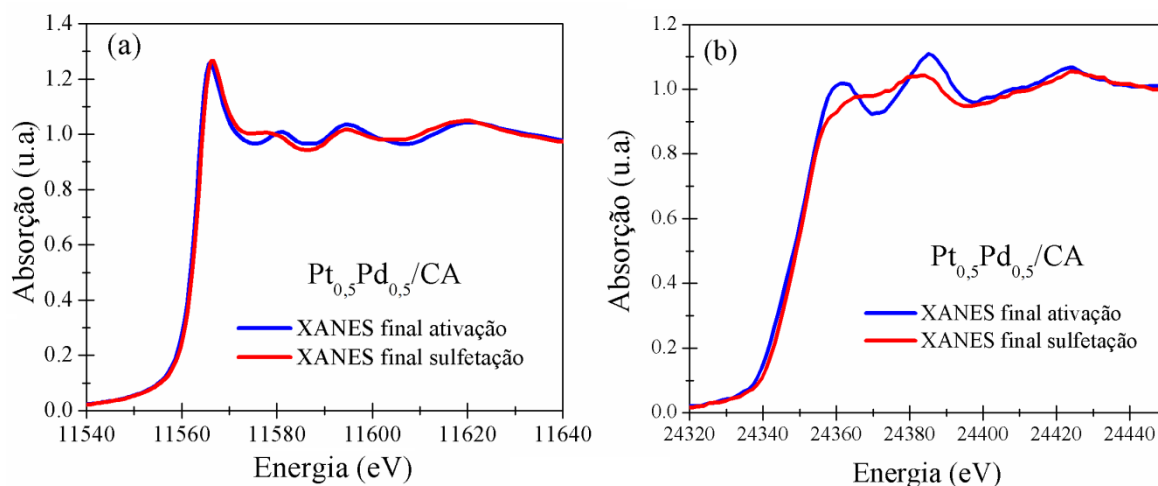


Figura 54: Comparação entre o primeiro e último espectro de XANES do processo de sulfetação para a amostra $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}/\text{CA}$: (a) Borda L_3 da Pt e (b) borda K do Pd.

O método das combinações lineares descrito anteriormente (item 2.6.3) foi utilizado para extrair o grau de sulfetação das amostras $\text{Pd}@Pt/\text{CA}$, $\text{Pt}@Pd/\text{CA}$ e $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{AC}$ ($x = 0,3$ e $0,5$) durante o processo de sulfetação. Para a análise das frações metálicas Pt-M e Pd-M durante o processo de sulfetação, foram usadas como referências o último espectro de XANES *in situ* do processo de ativação de cada amostra e o último espectro do processo de sulfetação da amostra $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}/\text{CA}$. As frações Pt-M e Pd-M obtidas durante o processo de sulfetação são mostrados como função do tempo na Figura 55. Cada ponto nas curvas corresponde à fração metálica de um selecionado espectro de XANES durante o processo de sulfetação na borda L_3 da Pt (Figura 55a) e na borda K do Pd (Figura 55b).

Quando compara-se os resultados obtidos na borda L_3 da Pt, para as duas amostras baseadas na liga de NPs com diferentes composições, ou seja, $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{CA}$ ($x = 0,3$ e $0,5$) é possível verificar que a sulfetação ocorreu com maior facilidade para a amostra $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}/\text{CA}$, para a qual a fração metálica estabiliza em 5% do valor inicial. Note que este resultado é o oposto do que foi observado para as amostras suportadas em SiO_2 .

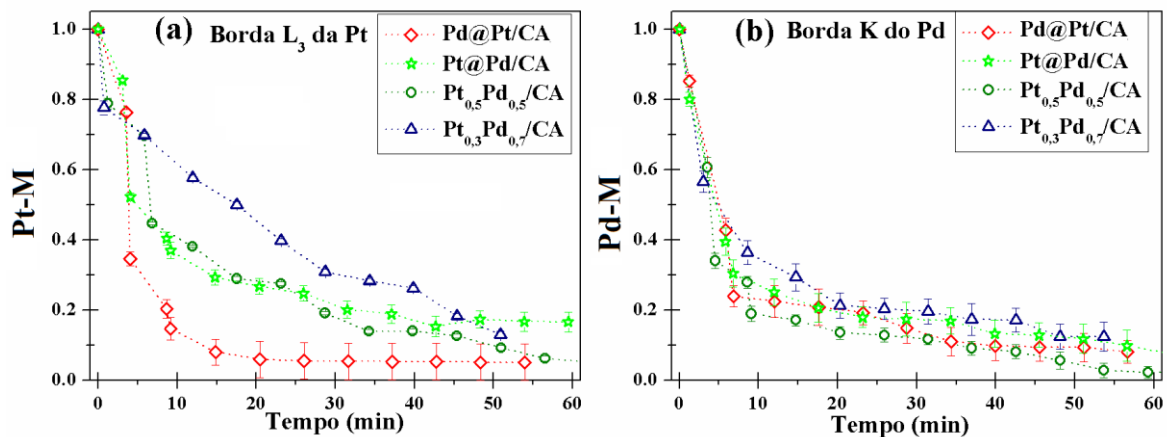


Figura 55: Evolução da fração metálica durante o processo de sulfetação para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA, Pt_xPd_{1-x}/CA ($x = 0,3$ e $0,5$) em (a) Borda L₃ da Pt e (b) borda K do Pd.

A comparação da evolução temporal para a fração metálica de sulfetação para as amostras com mesma composição, mas diferentes arranjos atômicos (Pt_{0,5}Pd_{0,5}/AC, Pt@Pd/AC e Pd@Pt/AC), mostra um comportamento similar entre todas as amostras, a menos da amostra Pd@Pt/CA que apresenta um decaimento rápido da fração metálica na borda L₃ da Pt. Na borda K do Pd não é observada nenhuma mudança no comportamento das curvas de evolução da fração metálica, indicando assim que a composição e a estrutura não influenciam na reatividade das NPs na borda K do Pd.

Para investigar a influência da estrutura e composição no processo de sulfetação, foi estimado o tempo característico da reação. O tempo característico foi obtido de modo semelhante àquele obtido para as amostras suportadas em SiO₂, ou seja, ajustando-se uma exponencial decrescente do tipo $A \exp(-t/\tau_0)$ nas curvas da Figura 55. Os valores obtidos para τ_0 para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/AC ($x = 0,3$ e $x=0,5$) são mostrados na Figura 56. Na borda L₃ da Pt é possível verificar que as amostras de mesma composição e diferentes arranjos atômicos apresentam menor resistência ao envenenamento por enxofre (tempo característico menor). Já para as amostras de diferentes composições observa-se que quanto mais rica em átomos de Pd for a amostra, maior é a resistência ao envenenamento por H₂S (tempo característico grande). Na borda do Pd, não é possível inferir sobre a influência da composição e estrutura, pois os tempos característicos são aproximadamente os mesmos para todas as amostras.

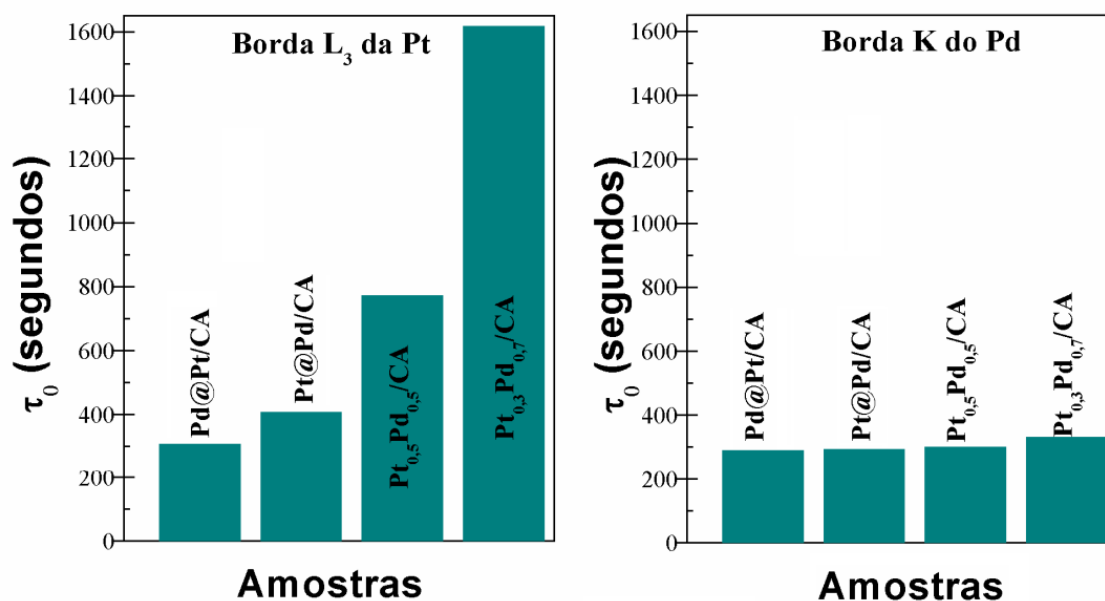


Figura 56: Tempos característicos (τ_0) para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA, e Pt_xPd_{1-x}/CA ($x = 0,3$ e $0,7$) obtidos a partir do ajuste da função exponencial nas cinéticas de sulfetação à 300 °C nas bordas L₃ da Pt e K do Pd.

A Figura 57 mostra, com mais detalhes, as oscilações de XANES na borda L₃ da Pt na região onde ocorrem as mudanças durante o processo de sulfetação. O espectro de XANES na cor preta foi coletado ao final do processo de ativação, e o espectro na cor verde foi coletado ao final do processo de sulfetação. Na mesma Figura 57 também é mostrada a comparação das transformadas de Fourier, onde é observado que o espectro da amostra sulfetada sofre um deslocamento para esquerda. Observa-se um aumento na intensidade dos picos, indicando assim a formação das ligações Pt-S (na borda L₃ da Pt) e Pd-S (na borda K do Pd).

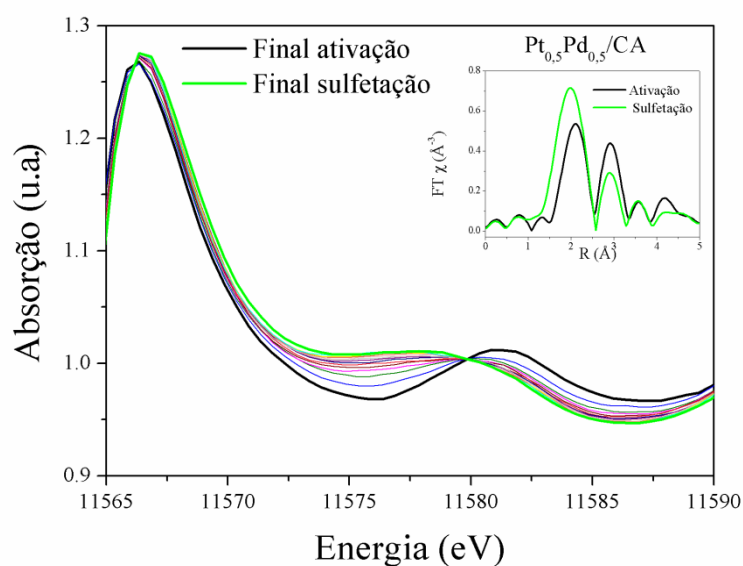


Figura 57: Evolução dos espectros de XANES para a amostra $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}/\text{CA}$ durante o processo de sulfetação, mostrando as mudanças que ocorrem na borda L_3 da Pt em torno de 11575 eV. Comparação das transformadas de Fourier após o processo de ativação (curva preta) e sulfetação (curva verde).

As Figuras 58a e 59a apresentam o sinal de EXAFS $\chi(k)$ nas bordas L_3 da Pt e K do Pd, extraídos das amostras como preparadas e das amostras após o processo de ativação e sulfetação à 300 °C. Também são mostrados os sinais de EXAFS para as referências metálicas Pt e Pd. O sinal $\chi(k)$ em ambas as bordas para as amostras como preparadas e ativadas apresentam um amortecimento do sinal em comparação com as folhas metálicas, mas conserva as características típicas de uma estrutura *fcc* dos metais Pt e Pd. Do mesmo modo que foi observado para as amostras suportadas em SiO_2 , para as amostras com variação na composição ($\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{CA}$ ($x = 0,3$ e $0,5$)) apresentam mudanças nas oscilações em torno $k = 5,5$ e $6,5 \text{ \AA}^{-1}$, tanto na borda L_3 da Pt como na borda K do Pd. Para as amostras que possuem a mesma composição, mas arranjos atômicos diferentes ($\text{Pd}@Pt/\text{CA}$, $\text{Pt}@Pd/\text{CA}$ e $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}/\text{CA}$), a deformação das oscilações é observado na mesma posição ($k = 5,5$ e $6,5 \text{ \AA}^{-1}$), porém sempre com a mesma intensidade, já que a quantidade de Pd é a mesma para as três amostras.

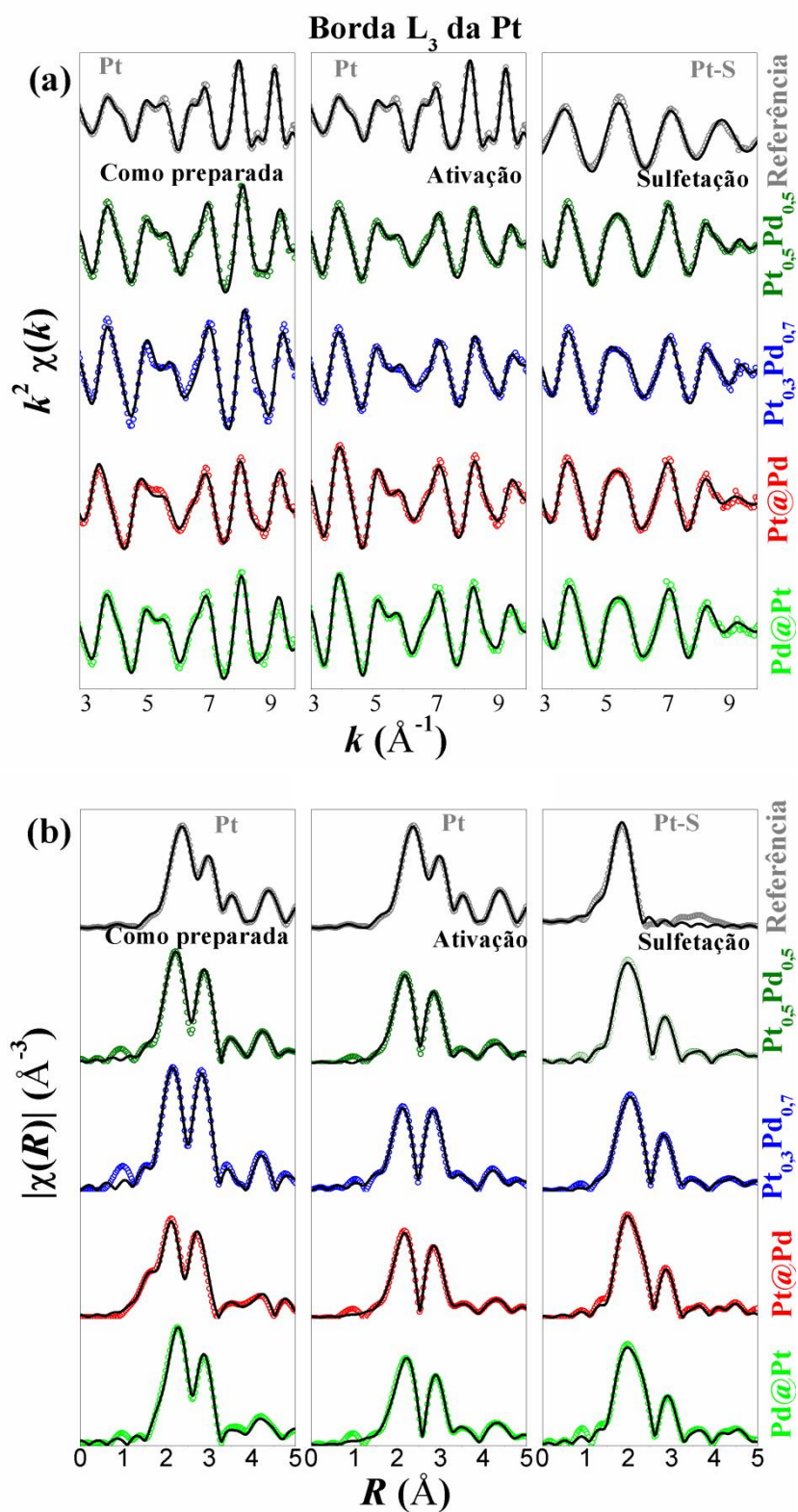


Figura 58: (a) Sinal de EXAFS na borda L_3 da Pt e (b) correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA ($x = 0,3$ e $0,5$), como preparada e após os processos de ativação e sulfetação à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

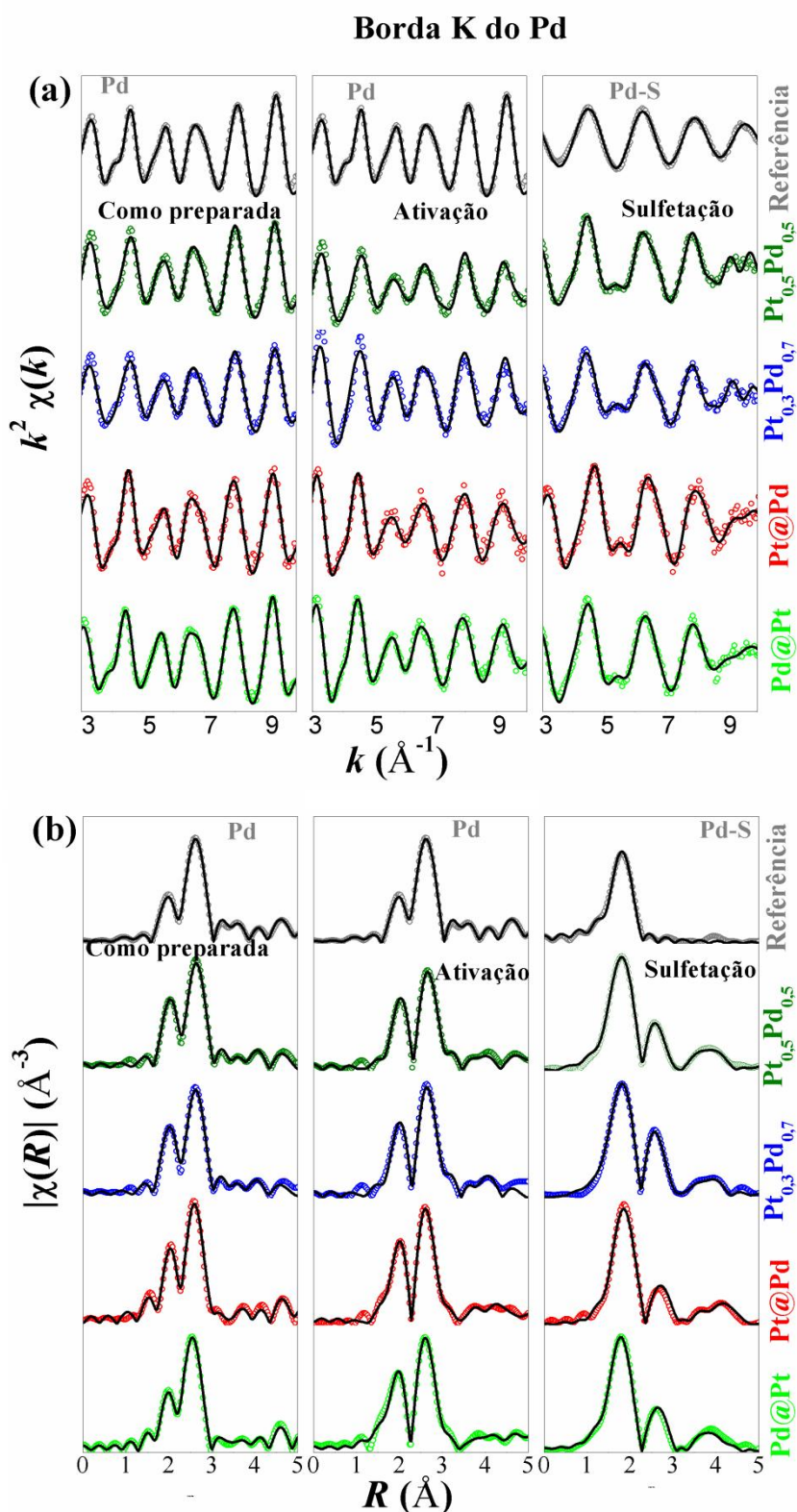


Figura 59: (a) Sinal de EXAFS na borda K do Pd e (b) correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5), como preparada e após os processos de ativação e sulfetação à 300 °C.

As transformadas de Fourier para as amostras como preparada e ativada são mostradas nas Figuras 58b e 59b e apresentam um pico duplo entre 2Å e 3Å, relacionados ao espalhamento Pt-Pt e Pt-Pd na borda L_3 da Pt e aos espalhamentos Pd-Pd e Pd-Pt na borda K do Pd. Para as amostras após o processo de sulfetação o sinal $\chi(k)$ apresenta diferenças ao ser comparado com o sinal adquirido logo após o processo de ativação. Conseqüentemente, essas mudanças são refletidas nos comportamentos das transformadas de Fourier (Figura 58 e 59) devido à presença dos espalhamentos Pt-S na borda L_3 da Pt e Pd-S na borda K do Pd.

A qualidade dos ajustes realizados pode ser verificada através do perfeito acordo da parte imaginária das transformadas de Fourier aos dados experimentais assim como a magnitude (Figura 60).

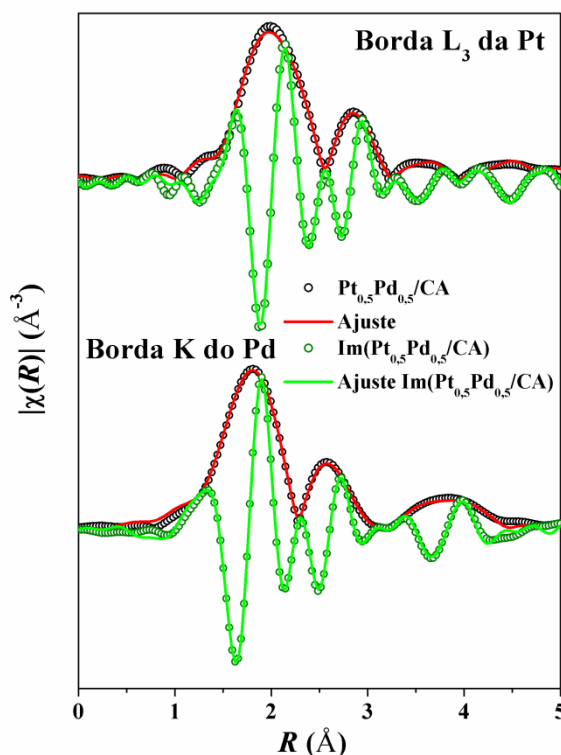


Figura 60: Magnitude e parte imaginária da transformadas de Fourier para a amostra $Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA$ sulfetada.

A análise quantitativa dos parâmetros obtidos através do ajuste das transformadas de Fourier é mostrada nas Tabelas 15 e 16 para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0,3$ e $0,5$). O ajuste foi realizado até a terceira camada e os valores mostrados nas Tabelas 15 e 16 são apenas para a primeira camada.

| Borda L₃ Pt | | | | | |
|--|------------|-------------|--------------|---|--------------------------|
| <i>Como preparada</i> | | | | | |
| Amostra | Par | N | R (Å) | $\sigma^2(10^{-2}\text{Å}^2)$ | N_{metal} |
| Pd@Pt/CA | Pt-Pt | 7,9 ± 0,2 | 2,75 ± 0,02 | 0,57 ± 0,03 | 9,6 |
| | Pt-Pd | 1,7 ± 0,1 | 2,75 ± 0,02 | 0,57 ± 0,03 | |
| | Pt-O | 0,12 ± 0,01 | 2,19 ± 0,02 | 0,57 ± 0,03 | |
| Pt@Pd/CA | Pt-Pt | 5,3 ± 0,2 | 2,75 ± 0,02 | 0,58 ± 0,07 | 8,5 |
| | Pt-Pd | 3,2 ± 0,1 | 2,75 ± 0,02 | 0,58 ± 0,07 | |
| | Pt-O | 0,8 ± 0,1 | 2,19 ± 0,02 | 0,58 ± 0,07 | |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Pt-Pt | 7,4 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | 9,7 |
| | Pt-Pd | 2,3 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| | Pt-O | 0,1 ± 0,06 | 2,04 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Pt-Pt | 6,9 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | 11,0 |
| | Pt-Pd | 4,1 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| | Pt-O | 0,17 ± 0,06 | 2,04 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| Ref. Pt | Pt-Pt | 12 | 2,76 ± 0,02 | 0,39 ± 0,06 | 12 |
| <i>Ativação T = 300 °C</i> | | | | | |
| Pd@Pt/CA | Pt-Pt | 8,5 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,03 | 10,9 |
| | Pt-Pd | 2,4 ± 0,1 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,03 | |
| Pt@Pd/CA | Pt-Pt | 7,5 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,02 | 11,0 |
| | Pt-Pd | 3,5 ± 0,1 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,02 | |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Pt-Pt | 7,9 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 0,91 ± 0,02 | 10,9 |
| | Pt-Pd | 3,0 ± 0,1 | 2,74 ± 0,02 | 0,91 ± 0,02 | |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Pt-Pt | 6,7 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,92 ± 0,03 | 11,0 |
| | Pt-Pd | 4,4 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 0,92 ± 0,03 | |
| <i>Sulfetação T = 300 °C</i> | | | | | |
| Pd@Pt/CA | Pt-Pt | 8,1 ± 0,4 | 2,73 ± 0,04 | 1,14 ± 0,04 | 9,1 |
| | Pt-Pd | 1,0 ± 0,2 | 2,73 ± 0,04 | 1,14 ± 0,04 | |
| | Pt-S | 1,0 ± 0,2 | 2,30 ± 0,04 | 1,14 ± 0,04 | |
| Pt@Pd/CA | Pt-Pt | 10,1 ± 0,3 | 2,72 ± 0,02 | 1,30 ± 0,03 | 11,1 |
| | Pt-Pd | 1,0 ± 0,2 | 2,72 ± 0,02 | 1,30 ± 0,03 | |
| | Pt-S | 0,80 ± 0,1 | 2,30 ± 0,02 | 0,56 ± 0,03 | |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Pt-Pt | 6,8 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | 8,3 |
| | Pt-Pd | 1,5 ± 0,1 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | |
| | Pt-S | 1,5 ± 0,1 | 2,30 ± 0,02 | 0,56 ± 0,03 | |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Pt-Pt | 7,1 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | 9,7 |
| | Pt-Pd | 2,6 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | |
| | Pt-S | 1,0 ± 0,1 | 2,30 ± 0,02 | 0,57 ± 0,08 | |
| Ref. PtS₂ | Pt-S | 4,0 ± 0,2 | 2,30 ± 0,02 | 0,55 ± 0,04 | 4 |

Tabela 15: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda L₃ da Pt para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ^2) e o número total de vizinhos metálicos (N_{metal}) para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparada e após os processos de ativação (T = 300 °C) e sulfetação (T = 300 °C)

| Borda K Pd | | | | | |
|--|------------|-------------|--------------|---|--------------------------|
| <i>Como Preparada</i> | | | | | |
| Amostra | Par | N | R (Å) | $\sigma^2(10^{-2}\text{Å}^2)$ | N_{metal} |
| Pd@Pt/AC | Pd-Pd | 9,9 ± 0,2 | 2,75 ± 0,02 | 0,57 ± 0,03 | 11,6 |
| | Pd-Pt | 1,7 ± 0,3 | 2,75 ± 0,02 | 0,57 ± 0,03 | |
| | Pd-O | 0,12 ± 0,02 | 2,13 ± 0,02 | 0,57 ± 0,03 | |
| Pt@Pd/AC | Pd-Pd | 7,6 ± 0,8 | 2,75 ± 0,02 | 0,58 ± 0,08 | 10,3 |
| | Pd-Pt | 2,8 ± 0,7 | 2,75 ± 0,02 | 0,58 ± 0,08 | |
| | Pd-O | 0,50 ± 0,3 | 2,13 ± 0,02 | 0,58 ± 0,08 | |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Pd-Pd | 7,5 ± 0,1 | 2,74 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | 11,3 |
| | Pd-Pt | 3,8 ± 0,2 | 2,74 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| | Pd-O | 0,12 ± 0,08 | 2,01 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Pd-Pd | 7,5 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | 11,4 |
| | Pd-Pt | 3,9 ± 0,4 | 2,73 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| | Pd-O | 0,11 ± 0,02 | 2,01 ± 0,02 | 0,49 ± 0,01 | |
| Ref. Pd | Pd-Pd | 12 | 2,73 ± 0,02 | 0,57 ± 0,04 | 12 |
| Ativação T = 300 °C | | | | | |
| Pd@Pt/AC | Pd-Pd | 6,6 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,02 | 11,1 |
| | Pd-Pt | 4,5 ± 0,4 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,02 | |
| Pt@Pd/AC | Pd-Pd | 6,8 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,03 | 11,8 |
| | Pd-Pt | 5,0 ± 0,4 | 2,74 ± 0,02 | 1,03 ± 0,03 | |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Pd-Pd | 6,5 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,92 ± 0,03 | 11,5 |
| | Pd-Pt | 5,0 ± 0,5 | 2,74 ± 0,02 | 0,92 ± 0,03 | |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Pd-Pd | 6,7 ± 0,3 | 2,74 ± 0,02 | 0,91 ± 0,02 | 11,1 |
| | Pd-Pt | 4,4 ± 0,5 | 2,74 ± 0,02 | 0,91 ± 0,02 | |
| Sulfetação T = 300 °C | | | | | |
| Pt@Pd/CA | Pd-Pd | 2,6 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 1,14 ± 0,04 | 7,0 |
| | Pd-Pt | 4,4 ± 0,5 | 2,73 ± 0,02 | 1,14 ± 0,04 | |
| | Pd-S | 1,8 ± 0,2 | 2,30 ± 0,02 | 0,45 ± 0,01 | |
| Pt@Pd/CA | Pd-Pd | 1,6 ± 0,6 | 2,72 ± 0,02 | 1,30 ± 0,03 | 8,4 |
| | Pd-Pt | 6,8 ± 1,5 | 2,72 ± 0,02 | 1,30 ± 0,03 | |
| | Pd-S | 2,0 ± 0,3 | 2,30 ± 0,02 | 0,41 ± 0,01 | |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Pd-Pd | 2,2 ± 0,1 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | 6,6 |
| | Pd-Pt | 3,7 ± 0,2 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | |
| | Pd-S | 1,8 ± 0,1 | 2,30 ± 0,02 | 0,54 ± 0,03 | |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Pd-Pd | 2,9 ± 0,5 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | 5,9 |
| | Pd-Pt | 3,7 ± 0,3 | 2,73 ± 0,02 | 1,05 ± 0,01 | |
| | Pd-S | 1,3 ± 0,2 | 2,30 ± 0,02 | 0,53 ± 0,02 | |
| Ref. PdS | Pd-S | 3,9 ± 0,2 | 2,33 ± 0,02 | 0,36 ± 0,01 | |

Tabela 16: Resultados obtidos da análise quantitativa de EXAFS na borda K do Pd para a primeira camada fornecendo o número de coordenação (N), a distância entre os primeiros vizinhos (R), fator Debye-Waller (σ^2) e o número total de vizinhos metálicos (N_{metal}) para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparada e após os processos de ativação (T = 300 °C) e sulfetação (T = 300 °C)

Para melhor análise, os números de coordenação parciais (Pd-Pd, Pd-Pt, Pt-Pt e Pt-Pd) e totais (Pd-M e Pt-M) para a primeira camada são mostrados na Figura 61. Para as amostras baseadas em diferentes composições e estruturas foi observada variação de N_{Pt-Pd} na borda L_3 da Pt e N_{Pd-Pt} na borda K do Pd após o processo de ativação. Esse resultado é um indicativo de que as amostras apresentam mudança no arranjo atômico. Após a sulfetação, os valores de N_{Pt-M} e N_{Pd-M} sofrem um decréscimo devido a presença do enxofre.

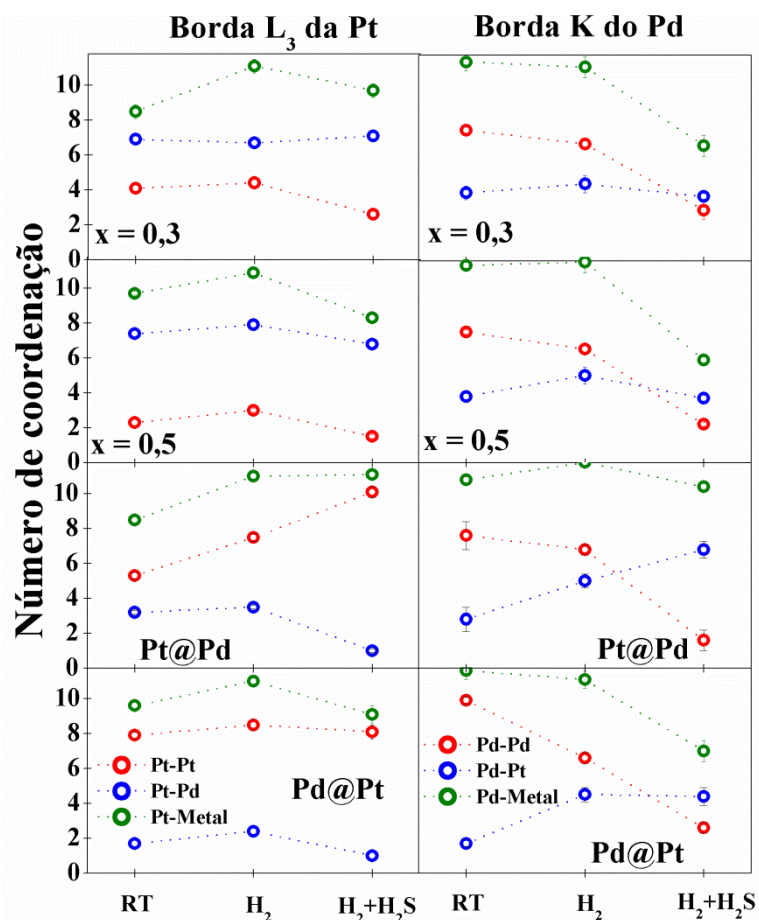


Figura 61: Número de coordenação obtido por EXAFS para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA ($x = 0,3$ e $0,5$) para as amostras como preparada e após os processos de ativação e sulfetação. * Pt-Metal = Pt-Pt + Pt-Pd e Pd-Metal = Pd-Pd + Pd-Pt.

A Figura 62 apresenta as razões dos números de coordenação para as amostras sulfetadas. As razões $N_{Pt-S}/N_{Pt-Metal}$ e $N_{Pd-S}/N_{Pd-Metal}$ para as amostras Pt@Pd/CA e Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA são menores quando comparadas com as amostras Pd@Pt/CA e Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA. Esse resultado mostra que o envenenamento é menor para a amostra rica em Pd e para a amostra que possui caroço de Pt e casca de Pd.

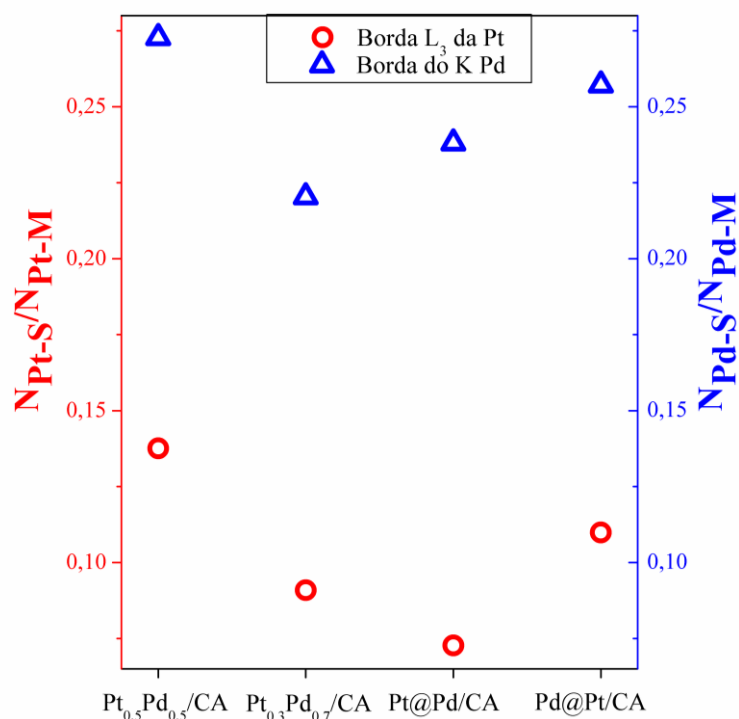


Figura 62: Razão $N_{Pt-S}/N_{Pt-Metal}$ e $N_{Pd-S}/N_{Pd-Metal}$ para as amostras sulfetada: Borda L₃ da Pt (vermelho) e Borda K do Pd (azul).

Para as amostras como preparadas e ativadas, as distâncias metal-metal mostradas nas Tabelas 15 e 16 são próximas ao valor esperado para a estrutura *fcc* da Pt metálica (2,77 Å) e da estrutura *fcc* do Pd metálico (2,75 Å). O processo de sulfetação demonstrou a presença de espalhamentos Pt-S e Pd-S na distância de $2,30 \pm 0,02$ Å nas bordas L₃ da Pt e K do Pd, respectivamente.

O fator de Debye-Waller obtido para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA ($x = 0,3$ e $0,5$) após os tratamentos térmicos é maior do que aquele obtido para as amostras como preparadas. Esse resultado é esperado devido o aumento da temperatura, e, conseqüentemente da desordem na vizinhança dos átomos absorvedores.

4.5 Rearranjo Atômico das Nanopartículas Bimetálicas

Medidas de XPS foram realizadas para investigar mudanças no arranjo atômico e a migração do Pd para a superfície das NPs. Na Figura 63, são apresentados os espectros de fotoemissão coletados numa larga faixa de energia. Nos gráficos, os picos de fotoemissão para as amostras como preparadas e sulfetadas foram identificados, bem como os sinais de

elétrons Auger (OKLL). Além dos picos esperados para os metais, são observados picos relacionados ao carbono (presente no suporte e devido à exposição da amostra ao ar) e picos de O (devido à exposição da amostra ao ar). Nas amostras sulfetadas, além dos picos já descritos, são observados os picos relacionados ao S (devido à exposição da amostra ao H_2S).

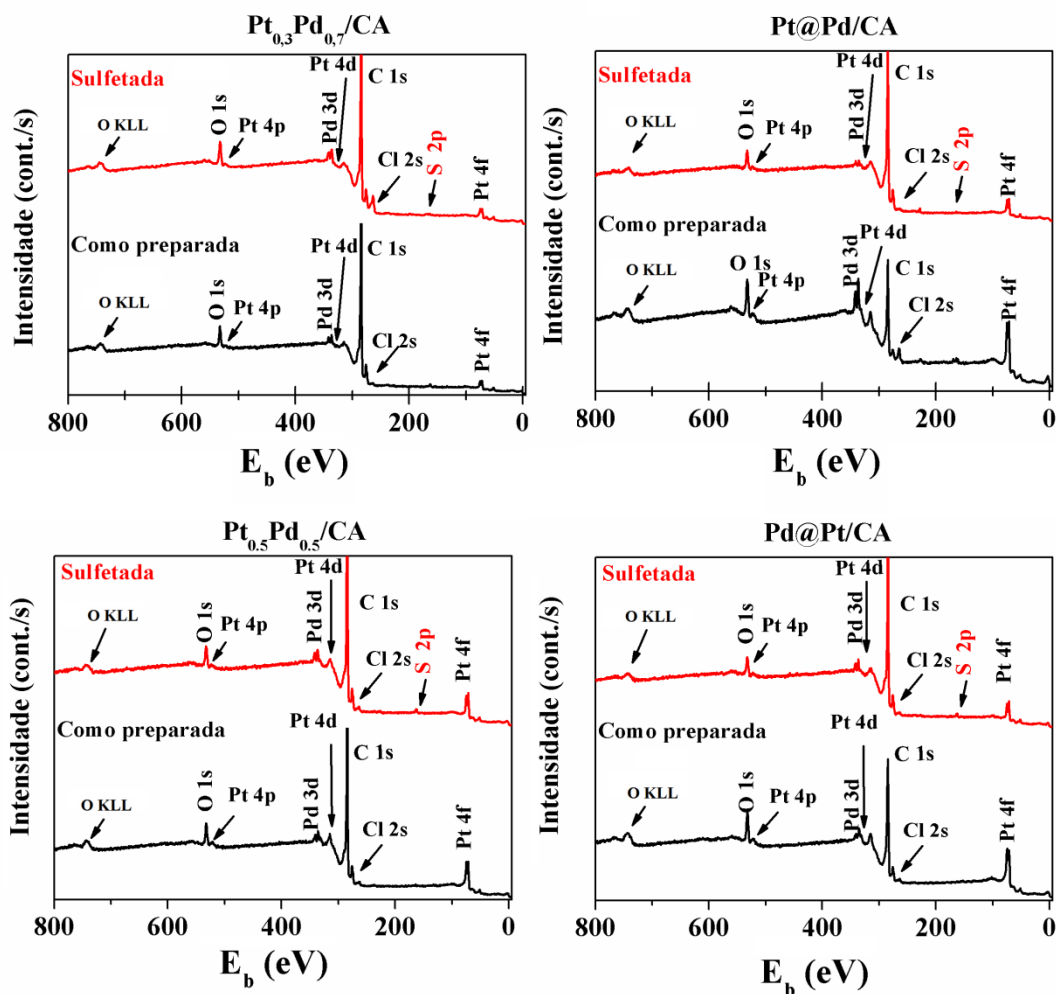


Figura 63: Espectros de XPS das amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA ($x = 0,3$ e $0,5$) como preparadas e sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 64 mostra as regiões do Pd 3d de alta resolução onde os picos da $Pt\ 4d_{3/2}$, $Pd\ 3d_{5/2}$ e $Pd\ 3d_{3/2}$ foram coletados simultaneamente. Os pontos representam os dados experimentais para as amostras como preparadas e sulfetadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$ e as linhas vermelhas representam a soma das componentes usadas para o ajuste.

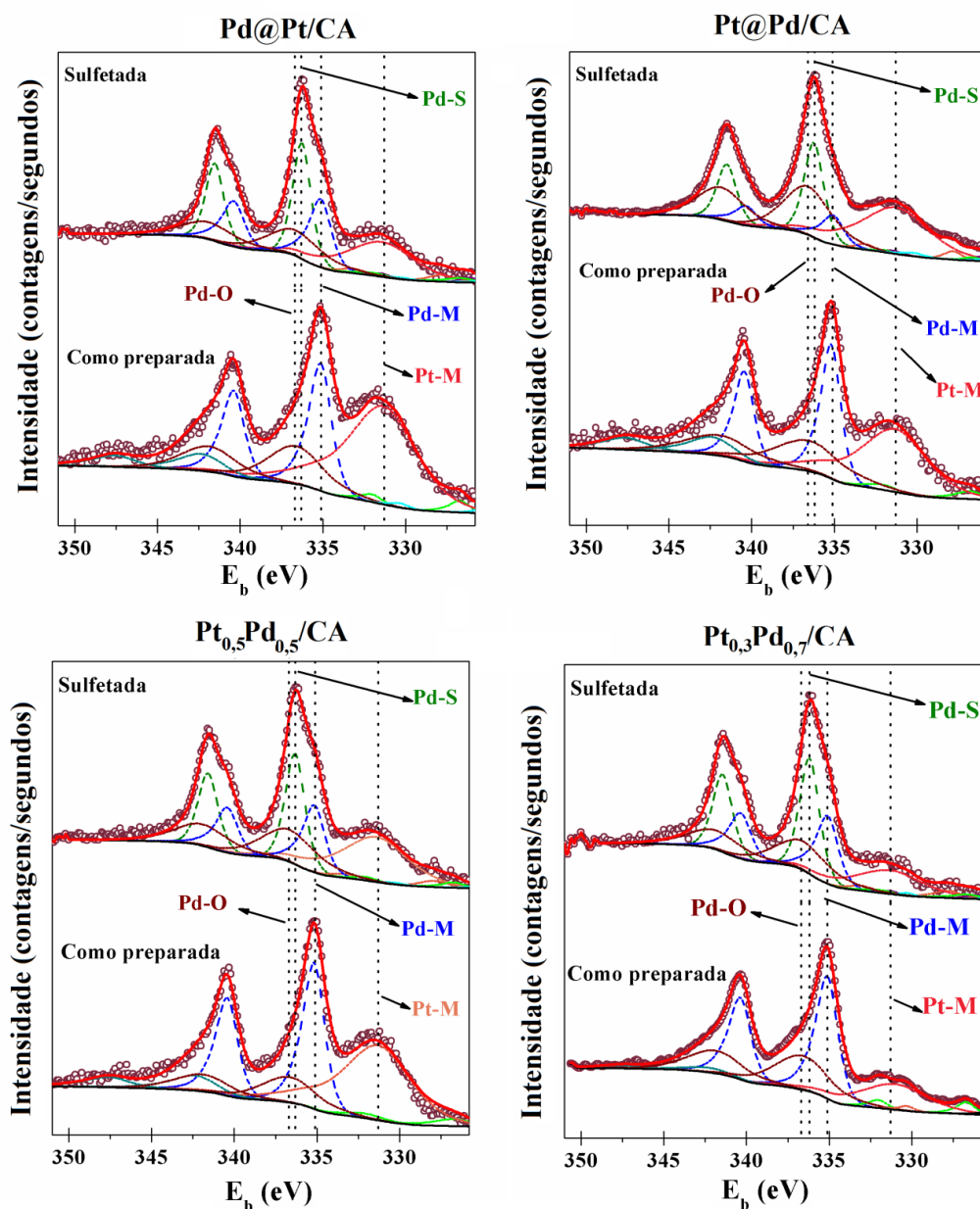


Figura 64: Espectros de XPS nas regiões Pd 3d e Pt 4d_{3/2} para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5), como preparadas e sulfetadas à 300 °C. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o *background* do tipo Shirley.

As mesmas componentes químicas observadas para as amostras suportadas sobre SiO₂ também foram observadas para esse conjunto de amostras. Para as amostras como preparadas, a região do Pd 3d exibe a componente Pd 3d_{5/2} em 335,1 eV, a que corresponde as ligações Pd-M^{73,90}, e a componente Pt 4d_{3/2} em 331,5 eV que corresponde

às ligações Pt-M.⁷³ A componente Pd-M apresenta uma componente satélite, tipo *shake-up*, localizada a 7,2 eV acima do duplete principal.^{55,73} A componente em 336,6 eV corresponde a componente química Pd-O.⁷³ Após o processo de sulfetação a componente metálica (Pd-M) permanece em menor intensidade e surge a componente Pd-S em 336,2 eV.⁵ A componente Pd-O é observada em todas as amostras suportadas em CA.

A razão das áreas das componentes metálicas dos picos Pd 3d_{5/2} e Pt 4d_{3/2} foi usada para verificar o rearranjo atômico nas NPs. A Figura 65 mostra os valores obtidos das razões Pt/Pd para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparadas e sulfetadas. Os resultados confirmam o que foi observado em EXAFS, ou seja, após o tratamento térmico ocorre o enriquecimento de Pd na superfície das NPs, uma vez que a razão Pt/Pd decresce após o tratamento térmico. Também é possível observar que as variações na razão das áreas Pt/Pd estão de acordo com o envenenamento das NPs com o enxofre. As amostras que apresentam menor variação nas razões das áreas, ou seja, são as mais estáveis frente às reações, são as mesmas amostras que mostraram via XANES e EXAFS um menor envenenamento. Com base nestes resultados é possível inferir que a reatividade das NPs está correlacionada com a estabilidade térmica das amostras.

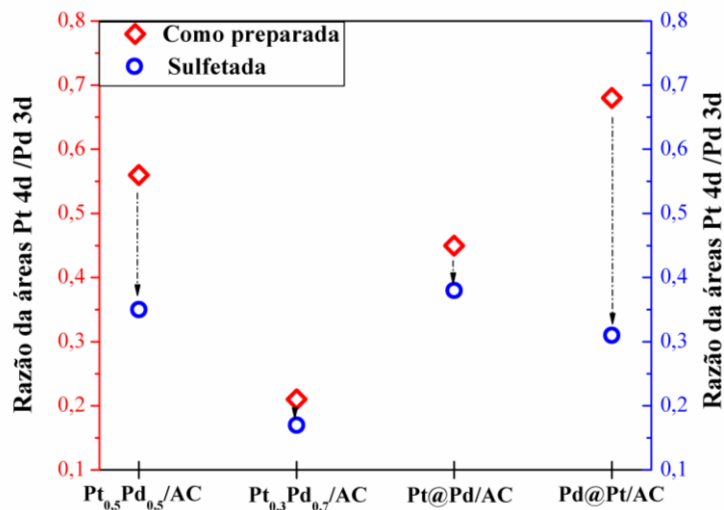


Figura 65: Razão das áreas Pt/Pd para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5) como preparadas e sulfetadas à 300 °C.

A Tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros para as componentes Pd-M, Pt-M, Pd-O e Pd-S obtidos a partir do ajuste dos dados de XPS para a região Pd 3d.

| Amostra | Amostra | Comp. Quím. | E_b (eV) | FWHM (eV) | Área |
|--|-------------------|--------------------|---------------------------|------------------|-------------|
| Pt@Pd/CA | Como preparada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 865 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 3324 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 4233 |
| Pt@Pd/CA | Sulfetada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 661 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 410 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 941 |
| | | Pd-S | 336,3 | 1,4 | 2629 |
| Pd@Pt/CA | Como preparada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 1205 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 936 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 2783 |
| Pd@Pt/CA | Sulfetada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 602 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 554 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 1069 |
| | | Pd-S | 336,3 | 1,4 | 878 |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Como preparada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 1032 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 685 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 1624 |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | Sulfetada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 1465 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 483 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 718 |
| | | Pd-S | 336,3 | 1,4 | 1074 |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Como Preparada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 1328 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 1292 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 1091 |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | Sulfetada | Pd-M | 335,1 | 1,5 | 693 |
| | | Pd-O | 336,6 | 4,0 | 491 |
| | | Pt-M | 335,5 | 4,6 | 432 |
| | | Pd-S | 336,3 | 1,4 | 694 |

Tabela 17: Resultados de XPS, obtidos do ajuste das curvas experimentais com diferentes componentes químicas, para as amostras com diferentes composições e arranjos atômicos.

A fim de averiguar os tipos de ligações formadas entre os metais e o enxofre (Metal-S) foi realizada a análise da região do S 2p do espectro de fotoemissão. Para cada amostra foram identificadas duas componentes Metal-S correspondentes as ligações Pt-S e Pd-S. A Tabela 18 apresenta as componentes químicas e a energia de ligação identificadas na região S 2p. As amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA, Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA e Pt@Pd/CA exibem as componentes Pt-S⁵, Pd-S₂⁵, Pt-S₂⁹¹ e Pd-S⁵.

| Amostra | Componente Química | | | |
|--|--------------------|------------------------|-----------|------------------------|
| | Pt-S (eV) | Pt-S ₂ (eV) | Pd-S (eV) | Pd-S ₂ (eV) |
| Pd@Pt/CA | 162 | - | - | 163,4 |
| Pt@Pd/CA | 162,4 | - | 161,7 | - |
| Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA | 162,1 | - | - | 163,2 |
| Pt_{0,3}Pd_{0,7}/CA | - | 162,6 | - | 163,3 |

Tabela 18: Componentes químicas na região do S 2p para as amostras Pd@Pt/CA, Pt@Pd/CA e Pt_xPd_{1-x}/CA (x = 0,3 e 0,5).

Para as NPs Pt-Pd suportadas em CA com a mesma composição e diferentes arranjos atômicos é possível observar que mesmo partindo de um arranjo atômico pré-definido durante a produção das NPs, as amostras após os tratamentos térmicos sofrem rearranjo atômico. Os resultados de XPS indicam que ocorre enriquecimento de Pd na superfície das amostras, e também mostram que as amostras ricas em Pt e com caroço de Pt são as mais estáveis termicamente. Assim, o envenenamento das NPs está associado à estabilidade térmica, ou seja, quanto mais estável termicamente for a amostra menor será o grau de envenenamento.

Capítulo 5 – Amostras suportadas em Carbono Vulcan (C)

Nesse capítulo será apresentada uma comparação entre os suportes de SiO₂ e C usados para dispersar as NPs de Pt-Pd. A comparação será realizada em termos da energia de ativação para os processos de sulfetação e redução.

5.1 Processo de Sulfetação

Medidas de XANES *in situ* foram realizadas em diferentes temperaturas de modo a estimar a energia de ativação para o processo de sulfetação e redução para as NPs bimetalicas suportadas em SiO₂ e C. As temperaturas em que foi realizado o processo de sulfetação são mostradas na Tabela 19.

| Amostra | Temperatura | | | |
|---|-------------|--------|--------|--------|
| | 200 °C | 250 °C | 300 °C | 350 °C |
| Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ | x | x | x | - |
| Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ | x | x | x | x |
| Pt _{0,3} Pd _{0,7} /C | x | x | x | - |

Tabela 19: Diferentes temperaturas em que foi realizado o processo de sulfetação para as amostras bimetalicas suportadas em SiO₂ e C.

As medidas de XANES *in situ* na borda L₃ da Pt foram realizadas na linha de luz DXAS do LNLS. Do mesmo modo das medidas realizadas à 300 °C (apresentadas no Capítulo 3), as amostras passaram pelo processo de ativação, sulfetação e posterior redução, seguindo o esquema mostrado na Figura 16.

A fração metálica das amostras tratadas em diferentes temperaturas e dispersas em SiO₂ foi obtida usando o mesmo método descrito anteriormente. Para a análise das combinações lineares durante o processo de sulfetação foram usados como referências o último espectro de XANES do processo de ativação de cada amostra e o último espectro de XANES do processo de sulfetação da amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ sulfetada à 300 °C.

Os valores da fração metálica para a amostra $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ sulfetada à 200 °C, 250 °C e 300 °C são mostrados na Figura 66a. Para a amostra sulfetada à 300 °C é possível observar que após 100 minutos de reação com o enxofre a fração metálica é nula, ou seja a amostra sulfetou 100 %. A amostra tratada à 250 °C em 100 minutos encontra-se em 60 % do estado inicial (a amostra sulfetou 40 %). Enquanto que para a amostra sulfetada à 200 °C a fração metálica estabilizou em 92 % do estado inicial (a amostra sulfetou 8 %). Esses resultados mostram que a fração metálica decresce com o aumento da temperatura de sulfetação. Comportamento semelhante foi observado para a amostra $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ (Figura 66b).

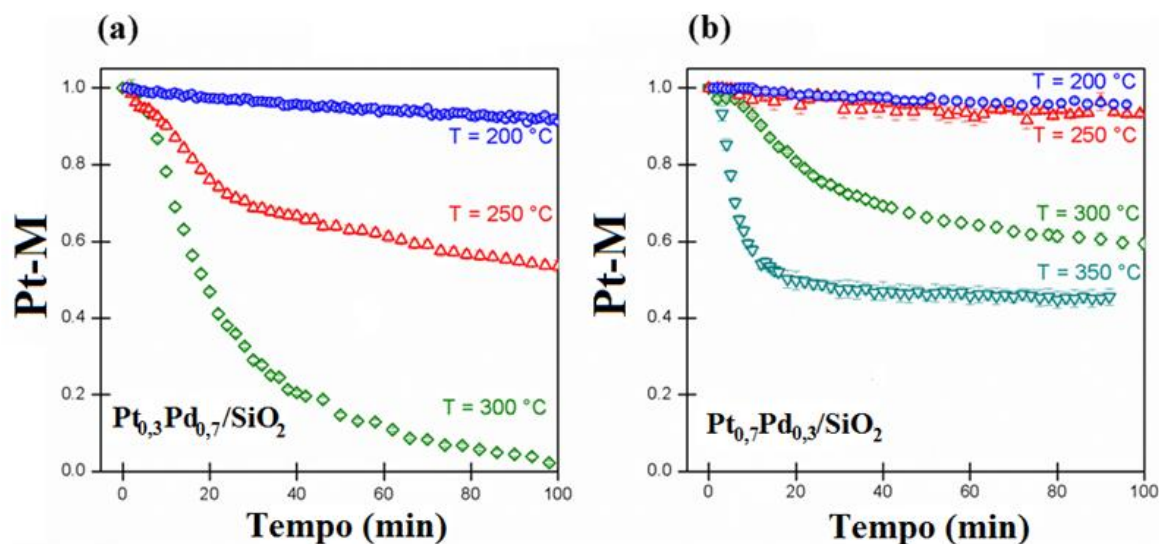


Figura 66: Frações metálicas para as amostras: (a) $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$ sulfetadas à 200 °C, 250 °C e 300 °C e (b) $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ sulfetadas à 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C.

De acordo com os resultados exibidos na Figura 66, é possível inferir que a temperatura é um dos fatores determinantes para que o processo de sulfetação ocorra. Esta dependência com a temperatura é confirmada com os resultados das frações metálicas obtidos para as amostras $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ dispersa em C e sulfetadas à 200 °C, 250 °C e 300 °C conforme mostra a Figura 67.

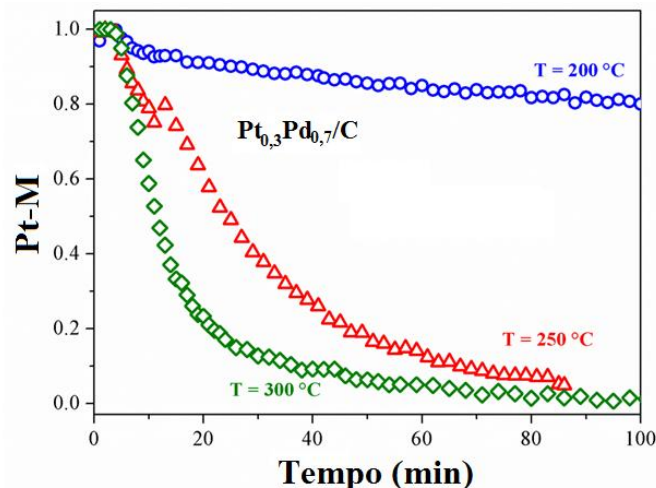


Figura 67: Fração metálica para as amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C sulfetadas à 200 °C, 250 °C e 300 °C.

Para obter a fração metálica das amostras suportadas em C foram usadas como referências os últimos espectros de XANES do processo de ativação de cada amostra e o último espectro de XANES do processo de sulfetação da amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C sulfetada à 300 °C. De acordo com a Figura 67, após 100 min de reação com enxofre o grau de sulfetação é maior para a amostra tratada à 300 °C, enquanto que para a amostra que foi tratada à 250 °C a fração metálica estabilizou em 5% do valor inicial (a amostra sulfetou 95%). Já para a amostra tratada à 200 °C, a fração metálica estabiliza em cerca de 80% do valor inicial (a amostra sulfetou apenas 20%).

A fim de quantificar a dependência do grau de sulfetação com o tipo de suporte para as NPs Pt_{0,3}Pd_{0,7} dispersas em SiO₂ e C, foram usados os tempos característicos (τ_0) das reações de sulfetação em cada temperatura. A Figura 68 apresenta os tempos característicos em função da temperatura de sulfetação. De acordo com os valores de τ_0 é possível inferir que as NPs suportadas em SiO₂ possuem uma resistência maior ao envenenamento por enxofre, pois o correspondente valor de τ_0 é maior do que aquele obtido para as NPs suportada em C.

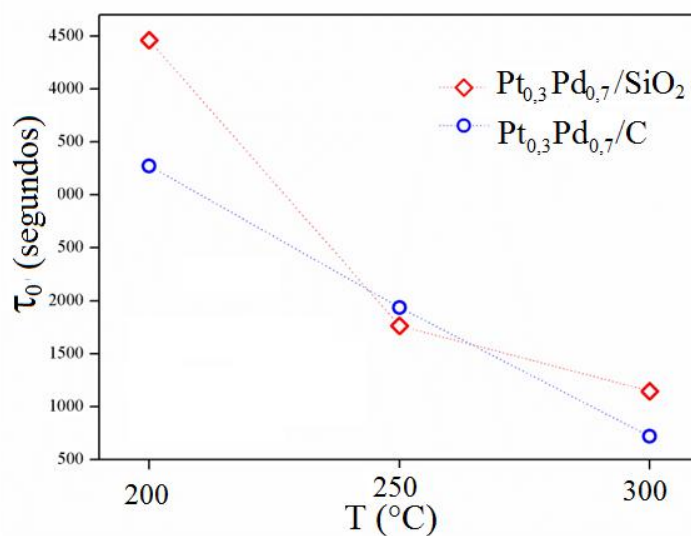


Figura 68: Tempos característicos em função da temperatura de sulfetação para as NPs Pt_{0,3}Pd_{0,7} suportadas em SiO₂ e CA.

5.2 Processo de Redução

As temperaturas utilizadas para redução das amostras suportadas em SiO₂ variam entre 50 °C à 100 °C a mais da temperatura de sulfetação (as amostras sulfetadas à 200 °C e 250 °C reduziram à 300 °C, as amostras que sulfetaram em 300 °C e 350 °C reduziram à 400 °C). A fração metálica durante o processo de redução para as amostras suportadas em SiO₂ foi analisada utilizando como referências os últimos espectros de XANES dos processos de ativação e redução de cada amostra.

A Figura 69 mostra a evolução temporal durante o processo de redução para as amostras suportadas em SiO₂. Os primeiros 60 minutos na Figura 69 correspondem à redução na mesma temperatura em que foi realizado o processo de sulfetação. Após os 60 minutos é possível observar que a amostra Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂ não alcança plenamente o estado metálico em nenhuma das temperaturas em que foi realizado o processo de redução. Por outro lado, a amostra de Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ atinge um valor de Pt-M maior que as amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂.

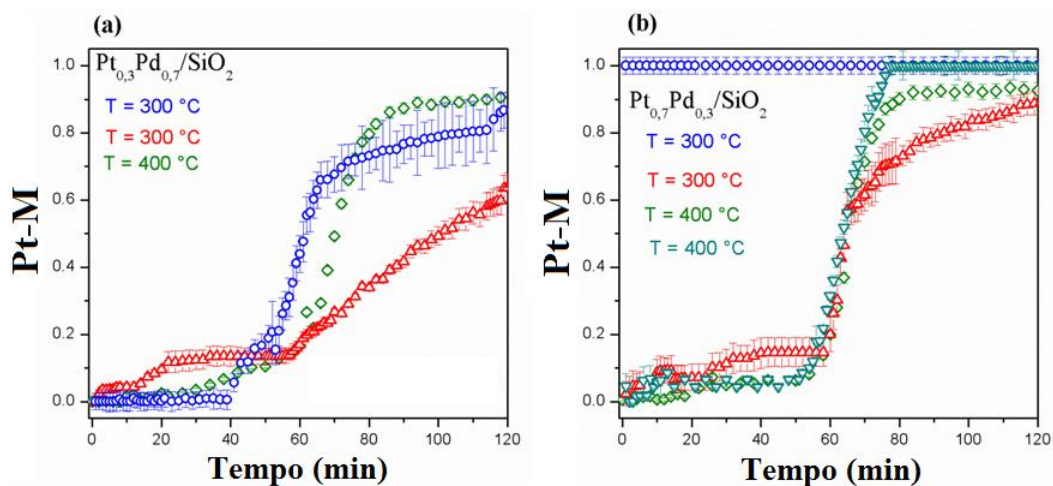


Figura 69: Fração metálica para as amostras: (a) $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ reduzida a 300 °C e 400 °C e (b) $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ reduzida à 300 °C e 400 °C.

A amostra de $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ que sulfetou à 200 °C e reduziu à 300 °C (curva azul na Figura 69) mostra que o processo de redução é mais rápido do que nas demais temperaturas, provavelmente devido ao número de ligações Pt-S formadas ser menor nessa temperatura. Para as amostras que sulfetaram à 250 °C e reduziram à 300 °C (curva vermelha na Figura 69) é possível observar que as amostras ricas em Pt reduzem com mais facilidade do que as amostras ricas em Pd. Resultados semelhantes são observados para as demais temperaturas.

Para as amostras suportadas em C foram necessários de 100 °C à 200 °C a mais do que a temperatura empregada no processo de sulfetação (a amostra que sulfetou à 200°C reduziu à 300°C, a que sulfetou à 250 °C reduziu à 450 °C e a que sulfetou à 300 °C reduziu à 500 °C). Mesmo com temperaturas elevadas para as amostras suportadas em C é possível observar resquícios de enxofre.

A Figura 70 apresenta a evolução da fração metálica durante o processo de redução para as amostras suportadas em C. Os primeiros 30 minutos correspondem ao processo de redução na mesma temperatura do processo de sulfetação. Após os 30 minutos a reversibilidade ao estado metálico ocorre para as amostras que sulfetaram em menor temperatura (200 °C), ou seja, quanto maior a temperatura de sulfetação, menor o grau de reciclagem do catalisador.

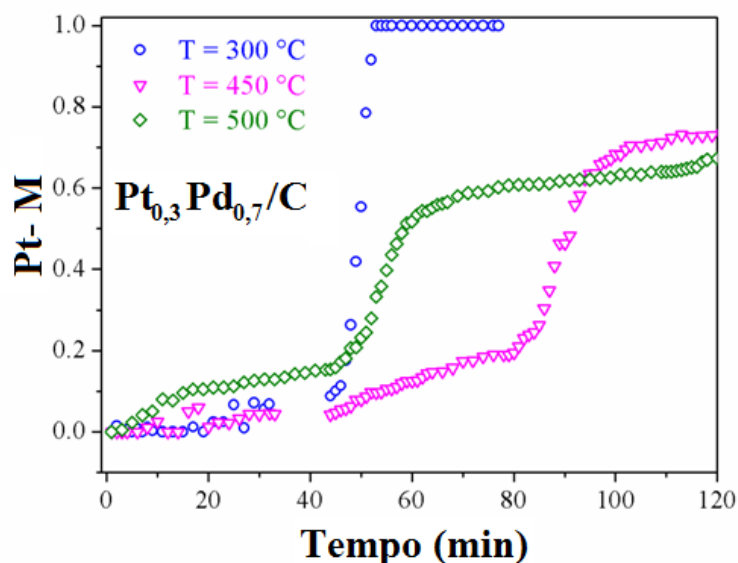


Figura 70: Fração metálica para a amostra $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C$ reduzida à 300 °C 450 °C e 500 °C.

Os tempos característicos para a evolução da fração metálica das Figuras 69 e 70 foram determinados e são mostrados na Tabela 20. Para a amostra rica em Pt quanto maior for a temperatura de redução, os tempos característicos são menores, lembrando que para essas amostras o processo de redução é praticamente completo. Já para as NPs ricas em Pd e dispersas em suportes diferentes, o grau de redução é diferente pra ambos os suportes, devido isso os diferentes tempos característicos.

| Amostras | T (°C) de sulfetação | T (°C) de redução | τ_0 segundos |
|--------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ | 200 | 300 | 651 ± 26 |
| | 250 | 300 | 2359 ± 87 |
| | 300 | 400 | 575 ± 49 |
| $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ | 200 | 300 | - |
| | 250 | 300 | 600 ± 65 |
| | 300 | 400 | 572 ± 58 |
| | 350 | 400 | 470 ± 32 |
| $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C$ | 200 | 300 | 241 ± 13 |
| | 250 | 450 | 1584 ± 41 |
| | 300 | 500 | 865 ± 33 |

Tabela 20: Tempos característicos para o processo de redução em diferentes temperaturas.

5.3 Energia de Ativação

Observou-se que os processos de sulfetação e redução estão diretamente ligados com a temperatura, ou seja, são acionados termicamente. Esse comportamento das taxas de reação com a temperatura possui uma dependência do tipo Arrhenius:

$$\tau_0 = \tau \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad \text{Equação 12}$$

onde,

τ_0 - tempo característico da reação;

τ - fator de frequência;⁹²

E_a - energia de ativação;

K_B - constante de Boltzmann;

T - temperatura em Kelvin.

Devido à essa dependência de Arrhenius, foi possível determinar a energia de ativação dos processos de sulfetação e redução para as amostras bimetálicas suportadas em SiO_2 e C. Para estimar a energia de ativação foi construído o gráfico de $\ln \tau_0$ em função de $1/T$. A inclinação (α) das curvas na Figura 71 multiplicada pela constante de Boltzmann ($K_B = 8,6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) é igual à energia de ativação.

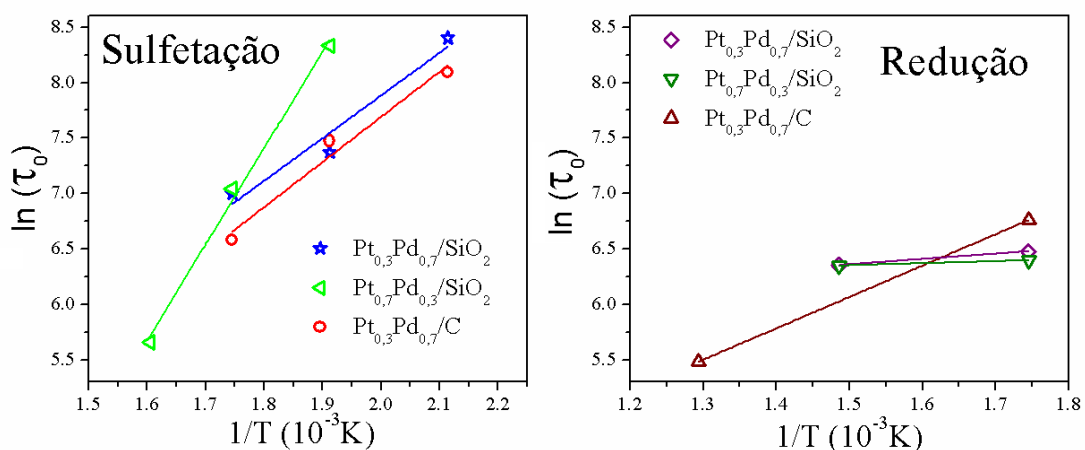


Figura 71: Gráfico de $\ln(\tau_0)$ em função de $1/T$ dos processos de sulfetação e redução das amostras $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{SiO}_2$, $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}/\text{SiO}_2$ e $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}/\text{C}$.

A Tabela 21 apresenta os valores da energia de ativação para os processos de sulfetação e redução das amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂, Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ e Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C. De acordo com os valores da energia de ativação, o início do processo de sulfetação exige uma quantidade de energia maior que o processo de redução, tanto para as NPs dispersas em SiO₂ como em C.

| Amostra | Reação | E _a (eV) |
|---|------------|---------------------|
| Pt _{0,3} Pd _{0,7} /SiO ₂ | Sulfetação | 0,35 ± 0,07 |
| | Redução | 0,042 ± 0,003 |
| Pt _{0,7} Pd _{0,3} /SiO ₂ | Sulfetação | 0,74 ± 0,09 |
| | Redução | 0,015 ± 0,008 |
| Pt _{0,3} Pd _{0,7} /C | Sulfetação | 0,32 ± 0,06 |
| | Redução | 0,24 ± 0,04 |

Tabela 21: Energia de ativação para os processos de sulfetação e redução das amostras Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO₂, Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO₂ e Pt_{0,3}Pd_{0,7}/C.

Considerando a aplicação prática de NPs de Pt-Pd na catálise, NPs ricas em Pt tornam o catalisador mais resistente ao envenenamento por enxofre, pois apresentam uma energia de ativação maior como também facilitam a reciclagem do catalisador (energia de ativação menor). Em relação ao suporte, o uso da SiO₂ apresenta características melhores do que o suporte de C, pois possui uma resistência maior ao envenenamento, além de facilitar a recuperação ao estado metálico das NPs de Pt-Pd.

Capítulo 6 - Considerações Finais e Perspectivas

A produção de NPs de Pt-Pd com diferentes composições e arranjos atômicos foi obtida com êxito, e as NPs foram dispersas em suportes de SiO₂, CA e C, formando catalisadores reais. Além da produção das amostras, as mesmas foram caracterizadas com o conjunto de técnicas de TEM, EDS, XRD e RBS para determinar-se o tamanho, a composição e a estrutura cristalina das NPs. A reatividade das amostras com o enxofre foi investigada com as técnicas de XANES *in situ*, EXAFS *in situ* e XPS. Foi possível observar que:

a) As NPs apresentam dependência da composição com o envenenamento, ou seja, o envenenamento aumenta para as NPs que possuem uma quantidade maior de Pd (Figura 72). Também foi observado que após o processo de ativação as NPs sofrem rearranjo atômico, apresentando um caroço formado por átomos de Pt e a casca por átomos de Pd.

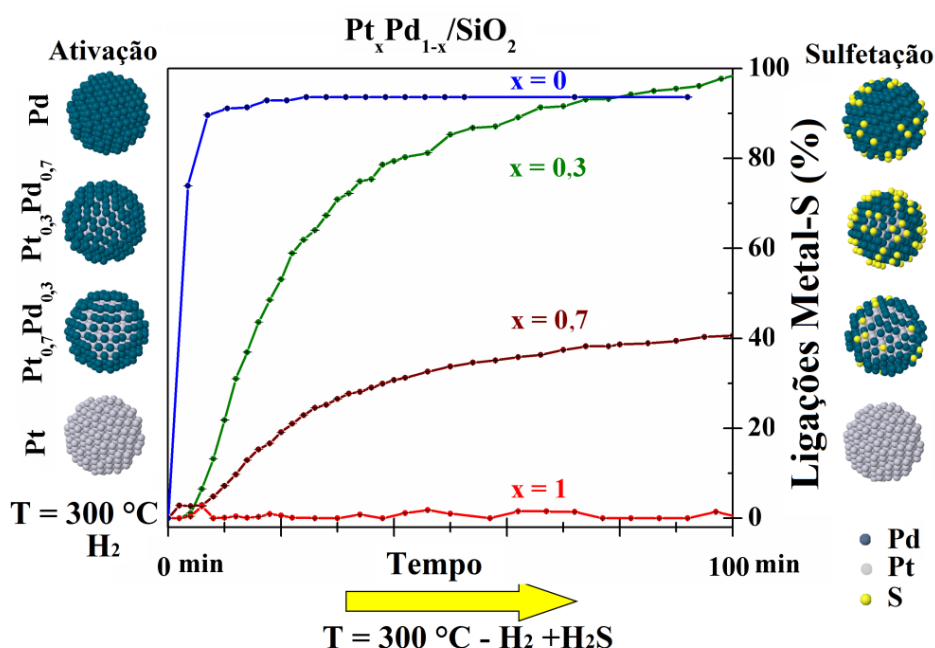


Figura 72: Influência da composição das NPs na reatividade com o enxofre.

b) As amostras contendo NPs preparadas com diferentes estruturas apresentam uma dependência do grau de envenenamento com a estabilidade térmica. A amostra com menor variação estrutural durante os processos térmicos (a mais termicamente estável foi a Pt@Pd/CA), apresenta menos reatividade com o enxofre que as demais amostras (Pd@Pt/CA, Pt_{0,5}Pd_{0,5}/CA), conforme mostra a Figura 73.

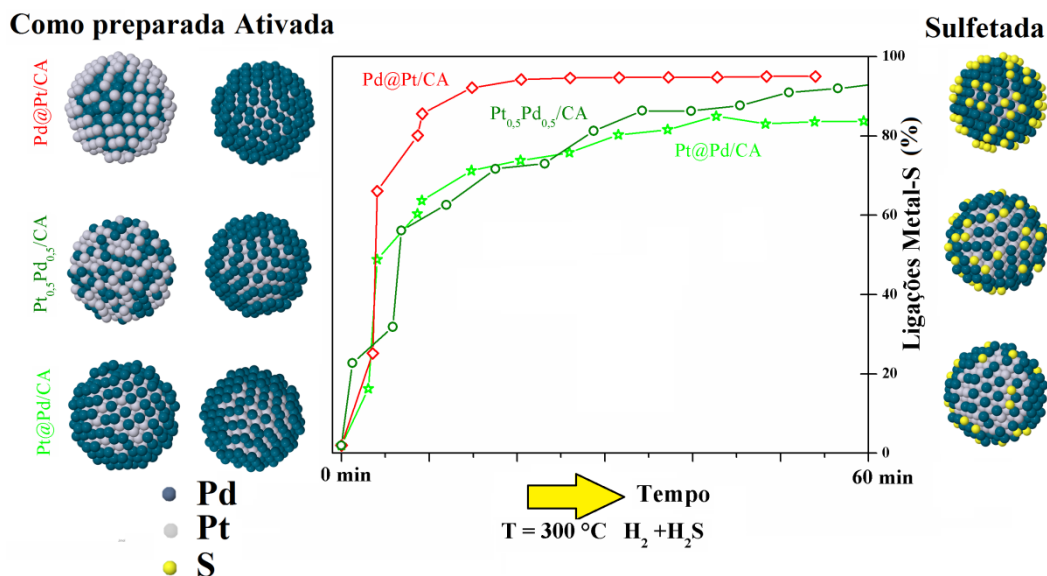


Figura 73: Influência da estrutura das NPs na reatividade com o enxofre.

c) A influência do suporte na reatividade com o enxofre é observada através das energias de ativação (Figura 74). Durante o processo de sulfetação o suporte de SiO₂ apresenta uma resistência maior ao envenenamento por enxofre (energia de ativação maior) que o suporte de C. Já durante o processo de redução (reciclagem), as NPs dispersas em SiO₂ possuem uma maior taxa de reversibilidade ao estado metálico que o C (amostras com o suporte de C apresentam uma energia de ativação maior que aquelas suportadas em SiO₂)

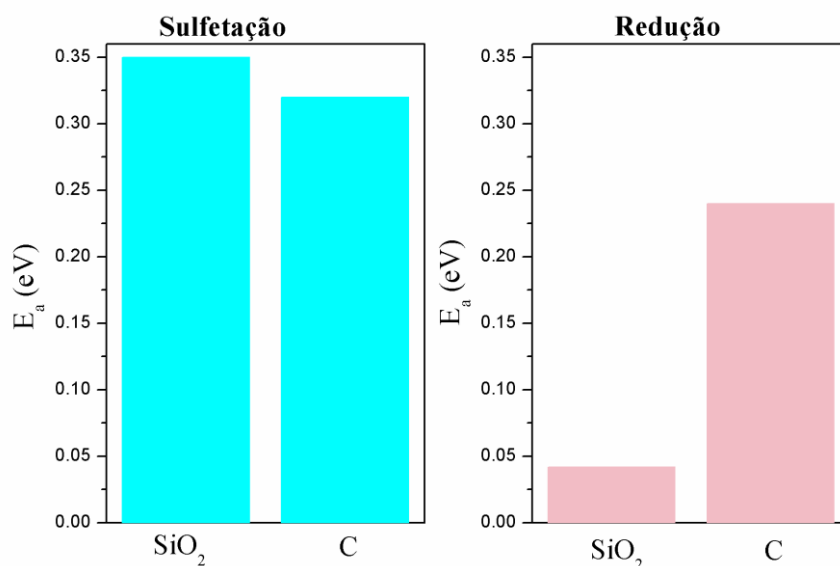


Figura 74: Influência do suporte nos tempos característicos dos processos de sulfetação e redução.

Por fim, o objetivo geral do presente trabalho de doutorado foi atingido, pois estudou-se a influência da composição, do arranjo atômico e do suporte na reatividade das NPs de Pt-Pd com o enxofre. A metodologia empregada aqui para a produção e caracterização das amostras pode ser expandida para o desenvolvimento de novos tipos de catalisadores, menos onerosos e mais eficientes, visando sua aplicação nas indústrias petroquímicas e automobilísticas.

Assim, fica como perspectiva sondar a tolerância química e estrutural das NPs de Pt-Pd ao serem submetidas a vários ciclos de envenenamento e reciclagem. Também se deseja expandir este tipo de investigação para os sistemas bimetálicos Pt-Cu e Pd-Cu, os quais são mais viáveis economicamente por substituírem um dos metais nobres pelo cobre, menos oneroso. Além disso, tais ligas já são tema de pesquisa visando aplicações importantes, como eletrocatalisadores para células combustíveis.

Produção da Autora Durante o Doutorado

Artigo Submetido:

- **Gorgeski, A.**; Castegnaro, M. V.; Bernardi, F.; Alves, M.C.M.; Morais, J. An atomistic investigation on the sulfur poisoning and recycling of Pt_xPd_{1-x} (x = 0, 0.3, 0.7 or 1) nanoparticles supported on SiO₂. JPCC, 2017.

Artigos Publicados:

- Schafer, D.; Castegnaro, M.V.; **Gorgeski, A.**; Rochet, A.; Briois, V.; Alves, M.C.M.; Morais, J. Controlling the atomic distribution in Pt-Pd nanoparticles: Thermal stability and reactivity during NO abatement. Physical Chemistry Chemical Physics, **2017**, DOI: 10.1039/C7CP00602K.

- Castegnaro, M. V.; **Gorgeski, A.**; Balke, B.; Alves, M. C. M.; Morais, J. Charge transfer effects on the chemical reactivity of Pd_xCu_{1-x} nanoalloys. *Nanoscale*, v. 8, p. 641-647, **2016**.

Resumos Publicados em Anais de Congressos

- **Gorgeski, Andreia.** ; Castegnaro, Marcus V ; Bernardi, Fabiano ; Morais, Jonder . Characterization of Pt_xPd_{1-x}/SiO₂ (x = 1, 0.7 or 0.3) nanoparticles by *in-situ* XAS. In: São Paulo School of Advanced Sciences - Recent Developments in Synchrotron Radiation, 2015, Campinas. SyncLight 2015, 2015.

- **Gorgeski, Andreia.** ; Castegnaro, Marcus V ; Bernardi, Fabiano; Alves, Maria C. M.; Morais, Jonder; The support influence on Pt_xPd_{1-x} (x = 1, 0.7, or 0.3) nanoparticles reactivity. In: 26^a RAU do LNLS, 2016, Campinas.

Anexos

Anexo 1: Produção de Nanopartículas por: Pulverização Catódica

A pulverização catódica ou *sputtering* é muito utilizada na preparação de filmes finos sobre substratos, como vidro e silício, por permitir o controle da uniformidade e da espessura do filme fino. O primeiro registro de pulverização catódica ocorreu no século XIX, pelo cientista Willian Robert Grove. Na mesma década Faraday produziu filmes finos por evaporação.⁹³ Neste trabalho a técnica de *sputtering* foi usada para preparar NPs de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,6$ e 0) dispersas sobre SiO_2 (pó).

O *sputtering* é um processo baseado na remoção de átomos de um material por colisão de átomos ou íons de um gás ionizado, onde os átomos arrancados são atraídos para um substrato.⁹⁴ O alvo, material a ser bombardeado, é colocado em uma câmara de vácuo juntamente com o material que servirá de suporte (SiO_2). Os átomos usados para bombardear o alvo devem ser pesados e inertes, por isso o argônio (Ar) é muito usado. Para ionizar os átomos do Ar é aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato/suporte).

A aplicação da diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo produz uma descarga luminosa, ou seja, a descarga produz fluorescência de uma grande quantidade de átomos de Ar neutros, porém excitados. A Figura 75a mostra o plasma formado durante a produção das amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1, 0,6$ e 0). A Figura 75b apresenta um esquema ilustrativo do processo de *sputtering* durante a remoção dos átomos do alvo metálico por bombardeamento com Ar^+ . Os íons de Ar^+ gerados durante a descarga luminosa são acelerados em direção ao alvo, através da ação de uma força elétrica. Quando os íons de Ar^+ colidem com o alvo, átomos do alvo são arrancados e sofrem várias colisões até atingir o substrato para formar as NPs. Os elétrons liberados são acelerados e colidem com Ar neutro (Ar^0) arrancando-lhe um elétron e deixando o Ar ionizado (Ar^+). O elétron inicial mais o elétron que foi arrancando de Ar^0 são acelerados novamente, gerando assim uma reação auto sustentável de íons de Ar, que pode ser representado pela Equação 13:⁹⁵



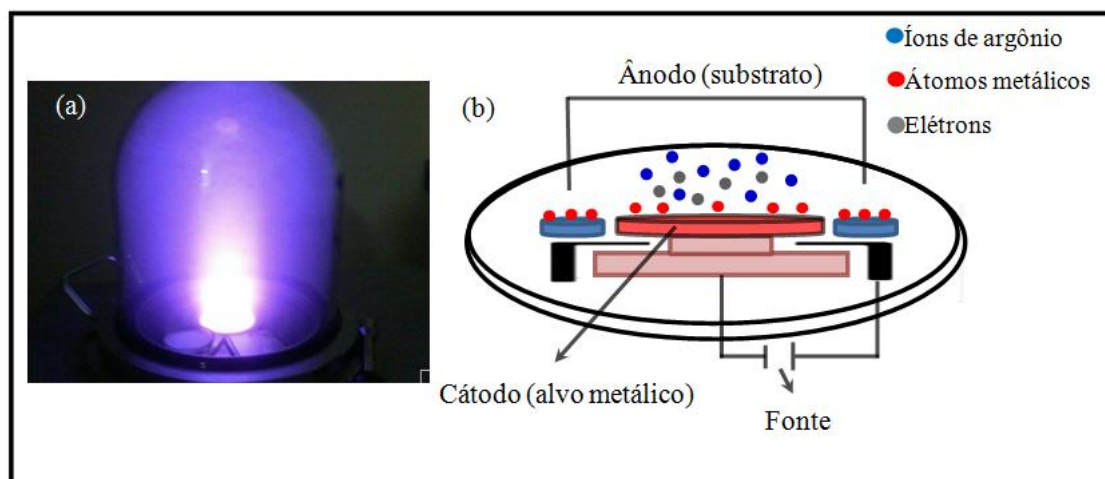


Figura 75: (a) Plasma formado durante a deposição; (b) Esquema do processo de ionização.

As amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1, 0,6$ e 0) foram produzidas no Laboratório de Espectroscopia de Elétron (LEE⁻) na UFRGS. O equipamento usado para produzir as NPs foi o *IonSputter JFC-1100 (JEOL)*. Os alvos usados são de pureza de 99,9% metal da JEOL. O alvo para preparar as NPs bimetálicas é formado por uma liga de Pt-Pd. O suporte usado foi SiO_2 , colocada em pequenas placas de Petri (~30mm de diâmetro), foi usado 80 mg de SiO_2 , quantidade suficiente para cobrir o fundo da placa de Petri. A Tabela 22 apresenta os valores dos parâmetros usados para produção das amostras. A cada 30 minutos era realizado uma pausa para agitar a SiO_2 , a fim de homogeneizar a deposição.

As amostras preparadas pelo método físico foram caracterizadas pelas técnicas de TEM e XRD para verificar se as NPs estavam sendo formadas e determinar o diâmetro médio. Além disso, foram caracterizadas por RBS para determinar a concentração de Pt e Pd.

| Alvo | Tensão (kV) | Corrente (mA) | Tempo de deposição (minutos) |
|-------------------------------------|-------------|---------------|------------------------------|
| Pt | 1,4 | 6 | 30, 60 e 90 |
| Pd | 1,4 | 6 | 30, 60 e 90 |
| Pt _{0,6} Pd _{0,2} | 1,4 | 6 | 30, 60 e 90 |

Tabela 22: Parâmetros usados para a produção de amostras pelo método de *sputtering*.

Caracterização das Amostras por TEM

As imagens de TEM mostradas na Figura 76 para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1$ e $0,6$), apresentam aglomerados e pequenas NPs dispersas. As NPs que formam as amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1$ e $0,6$) são aproximadamente esféricas e possuem um diâmetro médio de $2,9 \pm 0,9$ nm ($x = 1$) e $3,0 \pm 1,0$ nm ($x = 0,6$).

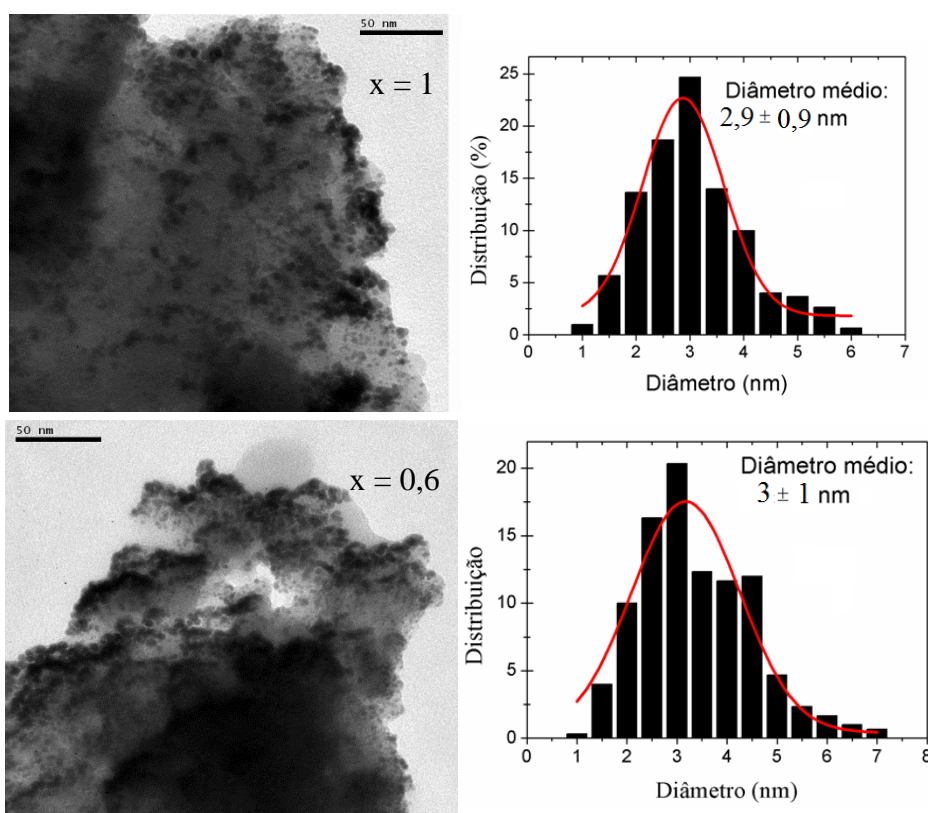
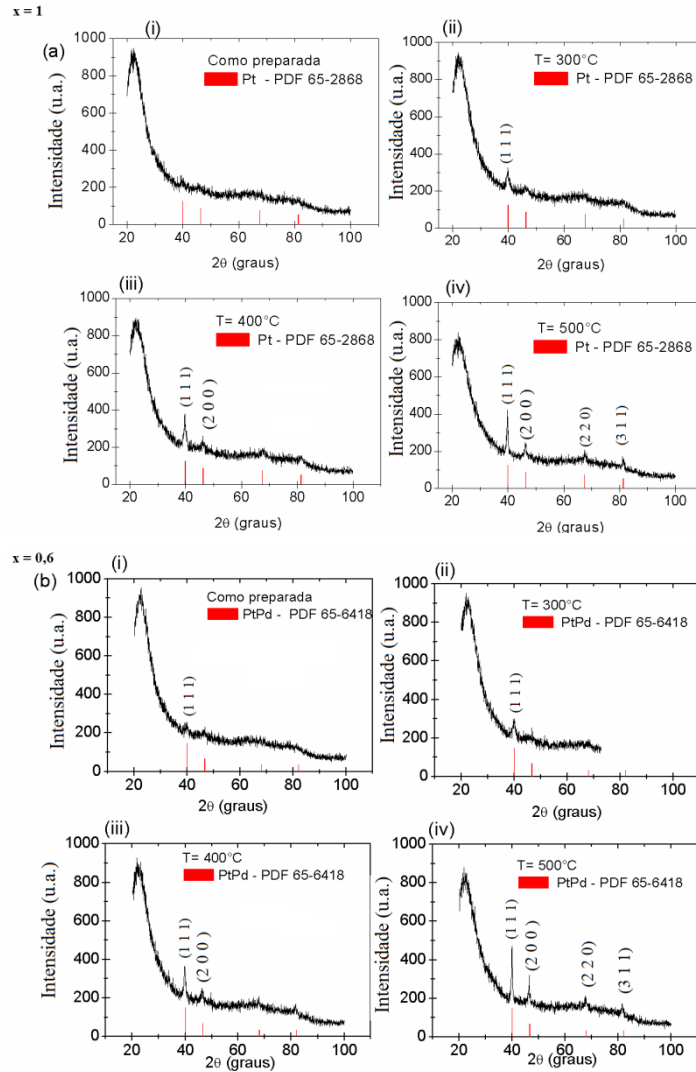


Figura 76: Imagem de TEM e seu respectivo histogramas para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1$ e $0,6$) como preparadas.

Caracterização das Amostras por XRD

Medidas de XRD das amostras de Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1, 0,6$ e 0) foram realizadas com o objetivo de investigar a estrutura das NPs e verificar a formação das mesmas. As medidas das amostras com preparadas, mostradas nas Figura 77a(i), 77b(i), 77c(i) não apresentam nenhuma reflexão de Bragg que corresponda a uma estrutura metálica, apenas o pico amorfo da SiO_2 é observado.⁸⁵

Na tentativa de observar as reflexões de Bragg, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos durante 4 horas em três temperaturas distintas, $T = 300^{\circ}\text{C}$, 400°C e 500°C . Durante os tratamentos térmicos e resfriamento foi usado fluxo de N_2 para evitar a oxidação do material. Os tratamentos térmicos foram realizados no LEE, UFRGS.



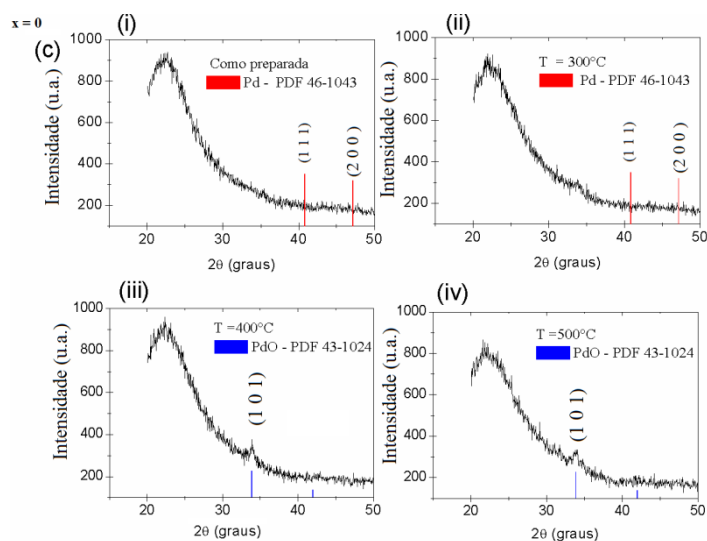


Figura 77: Difratogramas para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 , (a) $x=1$, (b) $x=0,6$, (c) $x=0$ para amostras (i) como preparada e tratadas em (ii) $T = 300^\circ C$, (iii) $T = 400^\circ C$ e (iv) $T=500^\circ C$.

Após o tratamento térmico é possível observar reflexões de Bragg (Figura 77) que foram identificados de acordo com a base de dados *Cristallographica Search-Match* (2.1.1.1). Para a amostra Pt/SiO_2 ($x = 1$) as reflexões correspondem a fase cristalina (*fcc*) de Pt (PDF 65-2868). Também com o tratamento térmico surgem as reflexões de Bragg para a amostra bimetalica $Pt_{0,6}Pd_{0,4}/SiO_2$ ($x = 0,6$), as reflexões correspondem a liga Pt-Pd (PDF 65-6418). Para a amostra Pd/SiO_2 ($x = 0$) mesmo com o tratamento térmico não foi observado nenhuma estrutura que corresponda ao Pd metálico, porém em $400^\circ C$ surge uma reflexão que corresponde ao Pd-O (PDF 43-1024).

O tamanho médio das amostras que passaram por tratamento térmico e apresentaram estrutura metálica foi determinado por XRD. Usou-se a reflexão de Bragg mais intensa (1 1 1) e a Equação 3. Os valores dos tamanhos obtidos são apresentados na Tabela 23, quando comparados com os valores dos tamanhos das NPs como preparadas foi observado um aumento do diâmetro médio.

| x | Tamanho Médio (nm) | | |
|------------|--------------------|------------|------------|
| | T=300 °C | T=400 °C | T= 500 °C |
| 1 | 7,6 ± 0,5 | 9,4 ± 0,6 | 17,2 ± 0,3 |
| 0,6 | 6,2 ± 0,4 | 11,7 ± 0,3 | 18,3 ± 0,2 |

Tabela 23: Tamanho médio das NPs obtidos por XRD após tratamento térmico para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 1$ e $0,6$).

Composição das amostras

A quantidade de metal presente nas amostras produzidas pelo método físico com diferentes tempos de deposição (30, 60 e 90 minutos) foi determinada usando RBS. A Tabela 24 apresenta a quantidade de metal em % at. para as amostras com diferentes tempos de deposição. Os resultados mostram um aumento considerável na quantidade de metal quando o tempo de deposição aumentou para 90 minutos. Assim, para a caracterização das amostras usando as técnicas de TEM e XRD foram usadas as amostras preparadas com três deposições (90 minutos).

| Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 | Tempo de deposição (min) | % at. Pt | % at. Pd | % Metal |
|----------------------|--------------------------|----------|----------|---------|
| x = 1 | 30 | 3,2 | - | - |
| x = 1 | 60 | 3,9 | - | - |
| x = 1 | 90 | 6 | - | - |
| x = 0,6 | 30 | 1,9 | 1 | 2,9 |
| x = 0,6 | 60 | 4,5 | 2,4 | 6,9 |
| x = 0,6 | 90 | 4,7 | 2,8 | 7,5 |
| x = 0 | 30 | - | 1,8 | - |
| x = 0 | 60 | - | 3,9 | - |
| x = 0 | 90 | - | 7,6 | - |

Tabela 24: Quantidade de metal para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 (x = 1, 0,6 e 0) produzidas pelo método de pulverização catódica com diferentes tempos de deposição .

Anexo 2: Sinal de EXAFS e transformadas de Fourier após o Processo de Redução a T = 300 °C .

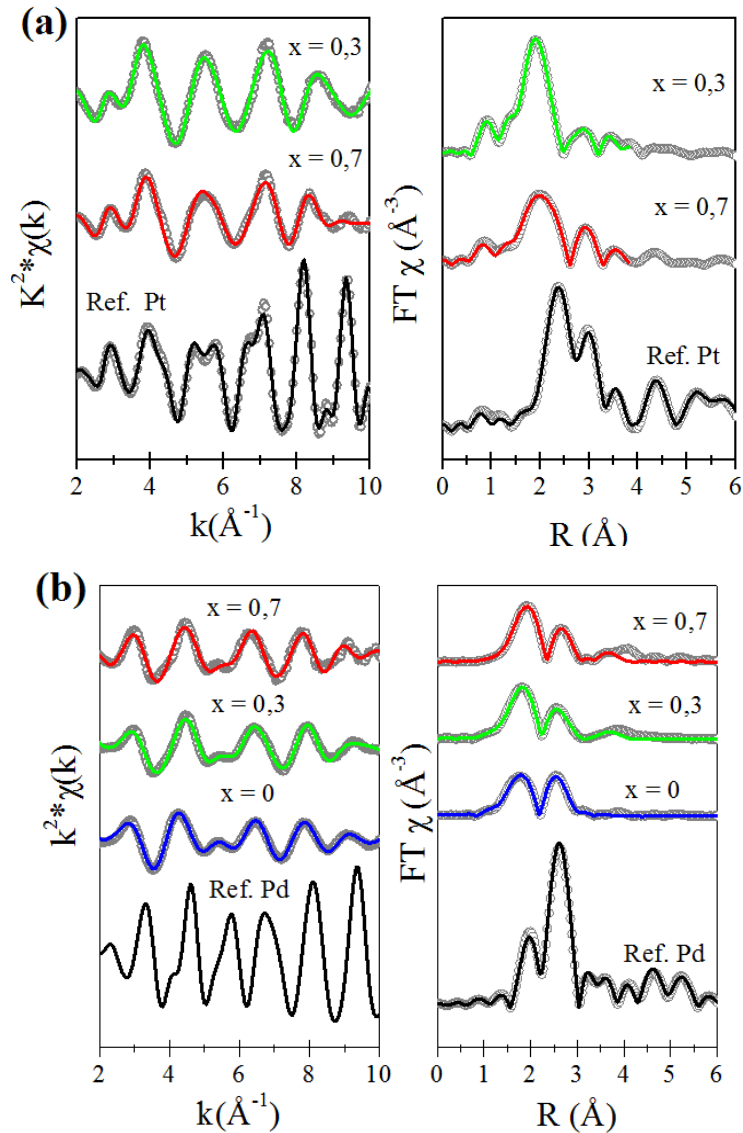


Figura 78: Sinal de EXAFS e suas correspondentes transformadas de Fourier para as amostras Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x = 0, 0,3$ e $0,7$) (a) na borda L_3 da Pt (b) borda K da Pd.

Anexo 3: Região 4f da Pt para as Amostras Bimetálicas Pt_xPd_{1-x}/SiO_2 ($x=0,3$ e $x=0,7$)

A região 4f da Pt para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ foi analisada por XPS para verificar as componentes químicas presentes nessa região. As amostras exibem a componente Pt 4f_{7/2} em 70,7 eV que corresponde as ligações Pt-M.^{5,71,96} A componente em 73,7 eV corresponde ao Pt-O.⁷³ Após a reação de sulfetação a componente Pt-M permanece com intensidade muito pequena e surge em 72,1 eV⁵ a componente Pt-S, a Figura 79 mostra a comparação da região 4f para as amostras como preparada, ativada, sulfetada e reduzida

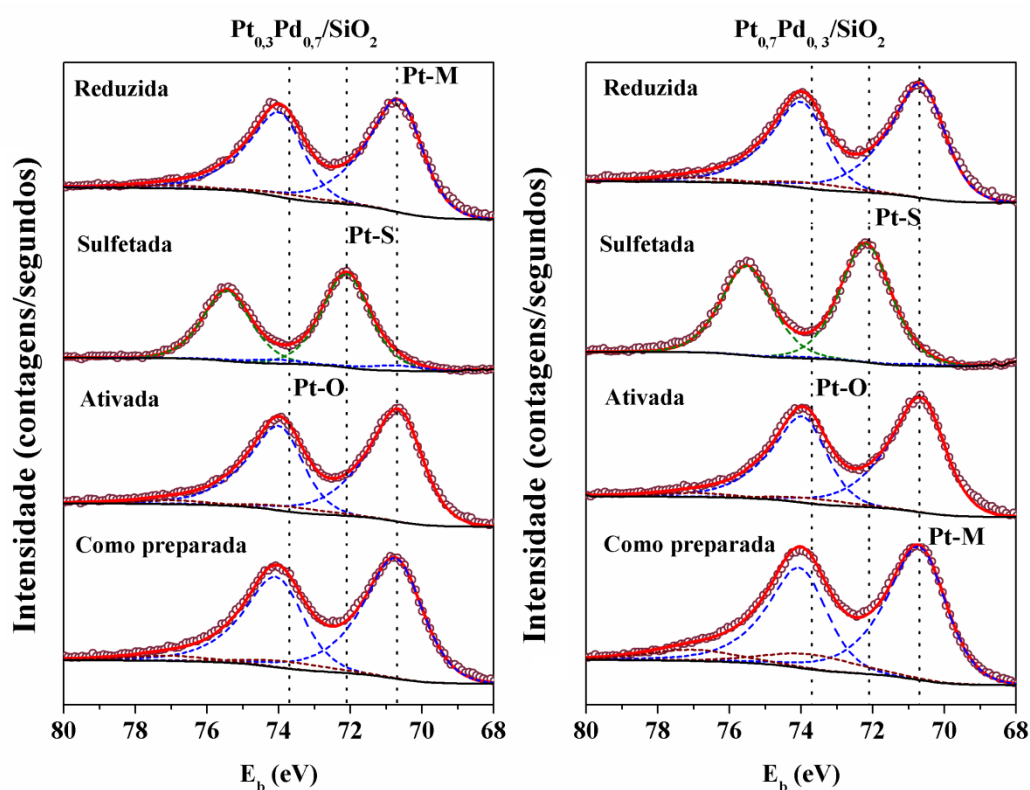


Figura 79: Espectros de XPS nas regiões Pt 4f para as amostras $Pt_{0,3}Pd_{0,7}/SiO_2$ e $Pt_{0,7}Pd_{0,3}/SiO_2$ como preparada, ativadas e sulfetadas à 300 °C e reduzidas à 400 °C. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o background do tipo Shirley.

Anexo 4: XPS das Amostras Pt/SiO₂ e Pd/SiO₂

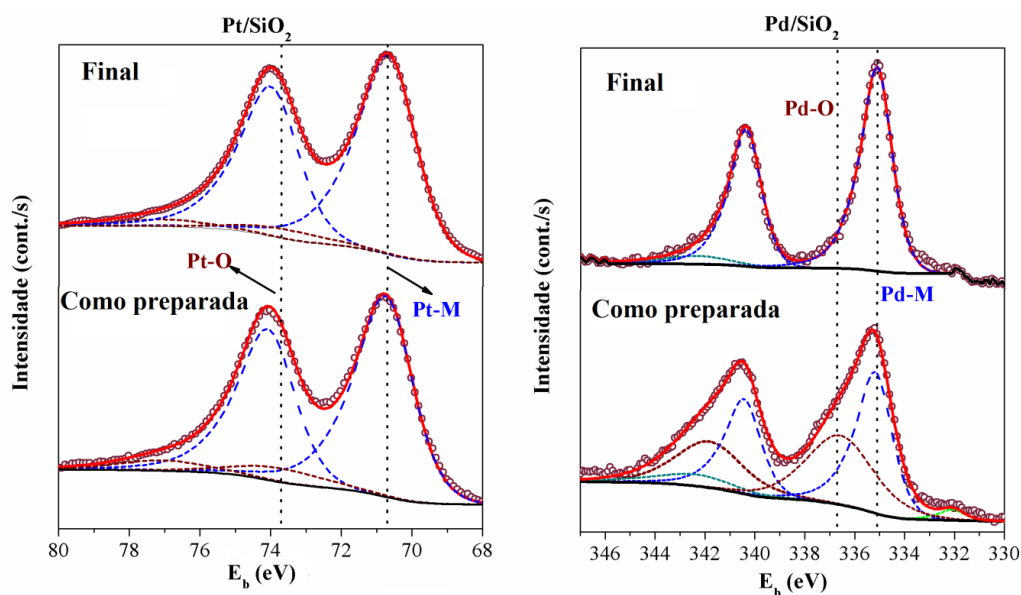


Figura 80: Espectros de XPS para as amostras Pt/SiO₂ (região Pt 4f) e Pd/SiO₂ (região Pd 3d) como preparada, ativadas e sulfetadas à 300 °C e reduzidas à 400 °C. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o background do tipo Shirley.

| x | Amostra | Comp. Quím. | E _b (eV) | FWHM | Área |
|----------|------------|-----------------------|---------------------|------|--------|
| 1 | Como prep. | Pt-M ^{71,96} | 70,7 | 1,7 | 4077,1 |
| | | Pt-O ⁷³ | 73,7 | 2,5 | 488,9 |
| 1 | Final | Pt-M ^{71,96} | 70,7 | 1,7 | 4156,7 |
| | | Pt-O ⁷³ | 73,7 | 2,5 | 337,7 |
| 0 | Como prep. | Pd-M ^{73,90} | 335,1 | 1,5 | 1049,1 |
| | | Pd-O ⁷³ | 336,6 | 3,0 | 1031,5 |
| 0 | Final | Pd-M ^{73,90} | 335,1 | 1,5 | 934,3 |
| | | Pd-O ⁷³ | - | - | - |

Tabela 25: Resultados de XPS obtidos do ajuste das curvas experimentais com diferentes componentes químicas para as amostras Pt/SiO₂ (x = 1) e Pd/SiO₂ (x = 0).

Anexo 5: XPS das Referências Metálicas

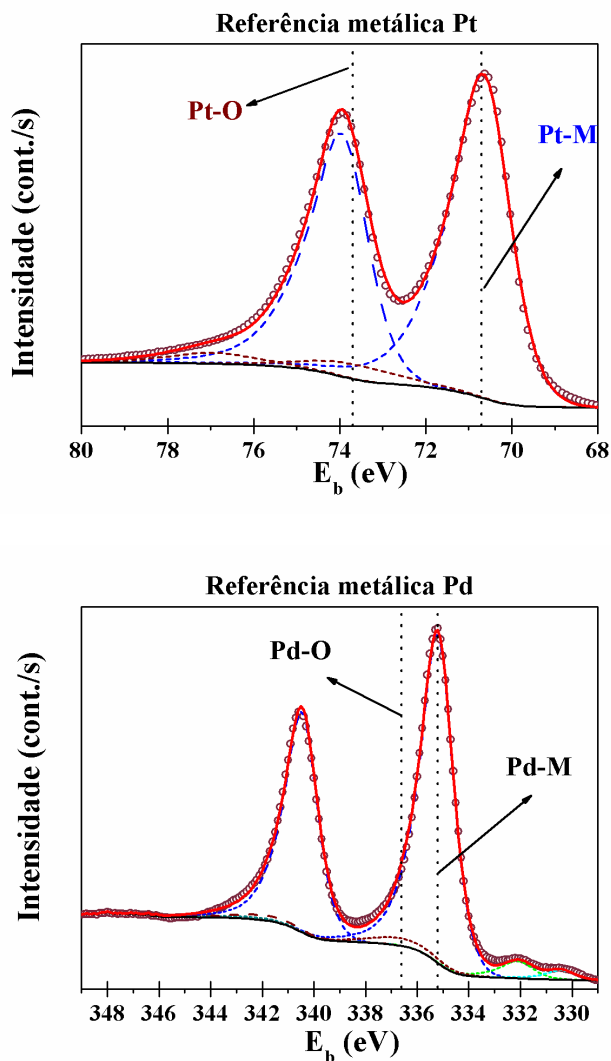


Figura 81: Espectros de XPS nas regiões Pd 3d e Pt 4f para as referências metálicas de Pt e Pd. Os pontos são os dados experimentais de XPS e as linhas contínuas vermelhas representam a soma das componentes (representadas pelas linhas coloridas). A linha preta representa o background do tipo Shirley.

Referências Bibliográficas

- (1) Ferry, A.; Schaepe, K.; Tegeder, P.; Richter, C.; Chepiga, K. M.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2015**, *5* (9), 5414–5420.
- (2) Guozhong, C. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*; Imperial College Press: USA, 2004.
- (3) Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- (4) Bazin, D.; Guillaume, D.; Pichon, C.; Uzio, D.; Lopez, S. *Oil Gas Sci. Technol.* **2005**, *60* (5), 801–813.
- (5) Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3909–3916.
- (6) Bernardi, F.; Traverse, A.; Olivi, L.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12243–12249.
- (7) Fujikawa, T.; Tsuji, K.; Mizuguchi, H.; Godo, H.; Idei, K.; Usui, K. **1999**, *63*, 27–33.
- (8) Lin, T.; Jan, C.; Chanffrp, J. **1995**, *16*, 4284–4289.
- (9) Matsui, T.; Harada, M.; Ichihashi, Y.; Bando, K.; Mats. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *286*, 249–257.
- (10) Navarro, R. M.; Pawelec, B.; Trejo, J. M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G. *J. Catal.* **2000**, *189* (1), 184–194.
- (11) Venezia, A. .; Parola, V. L.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. . *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *264* (1), 43–51.
- (12) Yoshimura, Y.; Toba, M.; Matsui, T.; Harada, M.; Ichihashi, Y.; Bando, K. K. *Appl. Catal. A* **2007**, *322*, 152–171.
- (13) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *Chem. Rev.* **2015**, 6687–6714.
- (14) Paaál, Z.; Muhler, M.; Matusek, K. *J. Catal.* **1998**, *175*, 245–251.
- (15) Bando, K. K.; Kawai, T.; Asakura, K.; Matsui, T.; Le Bihan, L.; Yasuda, H.; Yoshimura, Y.; Oyama, S. T. *Catal. Today* **2006**, *111* (3–4), 199–204.
- (16) Chang, J.; Chang, S.; Lin, T. *J. Catal.* **1997**, *169*, 338–346.
- (17) Jan, C.-A.; Lin, T.-B.; Chang, J.-R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (11), 3893–3898.
- (18) Qian, W.; Shirai, H.; Ifuku, M.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 1205–1211.
- (19) Yasuda, H.; Matsubayashi, N.; Sato, T.; Yoshimura, Y. *Catal. Letters* **1998**, *54*, 23–27.

- (20) Fujikawa, T.; Tsuji, K.; Mizuguchi, H.; Godo, H.; Idei, K.; Usui, K. **1999**, *63*, 27–33.
- (21) Pachón, L.; Thathagar, M. B.; Hartl, F.; Rothenberg, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 151–157.
- (22) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (3).
- (23) Alayoglu, S.; Eichhorn, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (51), 17479–17486.
- (24) Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S. *Catal. Today* **2010**, *153* (1–2), 1–68.
- (25) Srivastava, V. C. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 759–783.
- (26) Song, C. *Catal. Today* **2003**, *86* (1–4), 211–263.
- (27) Baldyga, L. M. Effect of Platinum Particle Size on the Sulfur Deactivation of Hydrogenation, 2012.
- (28) Babich, I. V.; Moulijn, J. a. *Fuel* **2003**, *82* (6), 607–631.
- (29) Yasuda, H.; Kameoka, T.; Sato, T.; Kijima, N.; Yoshimura, Y. **1999**, *185*, 199–201.
- (30) Yasuda, H.; Matsubayashi, N.; Sato, T.; Yoshimura, Y. *Catal. Letters* **1998**, *54*, 23–27.
- (31) Boita, J.; Bernardi, F.; Castegnaro, M. V.; Nicolao, L.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5538–5544.
- (32) Bernardi, F. *Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados*; Tese de Doutorado: Porto Alegre, 2010.
- (33) Frenkel, A. I.; Hills, C. W.; Nuzzo, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (51), 12689–12703.
- (34) Site: <http://www.autossegedos.com.br/2010/12/06/>, acessado em novembro/2015.
- (35) Ellert, O.; Tsodikov, M.; Nikolaev, S.; Novotortsev, V. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83* (8), 718–732.
- (36) Bernardi, F.; Fecher, G. H.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 912–917.
- (37) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. a. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1025–1102.
- (38) Cao, G. *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications.*; 2007.
- (39) Chen, C. H.; Hwang, B. J.; Wang, G. R.; Sarma, L. S.; Tang, M. T.; Liu, D. G.; Lee, J. F. *Nucleation and growth mechanism of Pd/Pt bimetallic clusters in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) reverse micelles as studied by in situ X-ray absorption spectroscopy*; *Journal of Physical Chemistry B*, *109*, 21566–21575, 2005;

Vol. 109.

- (40) Chen, L. J.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 143–150.
- (41) Harada, M.; Kamigaito, Y. *Nucleation and aggregative growth process of platinum nanoparticles studied by in situ quick xafs spectroscopy*; *Langmuir*, 2012; Vol. 28.
- (42) Long, N. V.; Hien, T. D.; Asaka, T.; Ohtaki, M.; Nogami, M. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (29), 7702–7709.
- (43) Lu, P.; Teranishi, T.; Asakura, K.; Miyake, M.; Toshima, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9673–9682.
- (44) Nasrabadi, H. T.; Abbasi, E.; Davaran, S.; Kouhi, M.; Akbarzadeh, A. *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.* **2014**, 1–5.
- (45) Chen, Y.; Liew, K. Y.; Li, J. *Mater. Lett.* **2008**, *62* (6–7), 1018–1021.
- (46) Sarma, L. S.; Chen, C. H.; Kumar, S. M. S.; Wang, G. R.; Yen, S. C.; Liu, D. G.; Sheu, H. S.; Yu, K. L.; Tang, M. T.; Lee, J. F.; Bock, C.; Chen, K. H.; Hwang, B. J. *Langmuir* **2007**, *23* (10), 5802–5809.
- (47) Eising, R.; Signori, a M.; Fort, S.; Domingos, J. B. *Langmuir* **2011**, *27* (19), 11860–11866.
- (48) Ojea-Jiménez, I.; Romero, F. M.; Bastús, N. G.; Puentes, V. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (4), 1800–1804.
- (49) Sarkar, a; Mukherjee, T.; Kapoor, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3334–3340.
- (50) Hutchison, J. E. *ACS Nano* **2008**, *2* (3), 395–402.
- (51) Dahl, J. a.; Maddux, B. L. S.; Hutchison, J. E. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2228–2269.
- (52) Liu, J.; Qin, G.; Raveendran, P.; Ikushima, Y. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (8), 2131–2138.
- (53) Castegnaro, M. V.; Kilian, A. S.; Baibich, I. M.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Langmuir* **2013**, *29*, 7125–7133.
- (54) Castegnaro, M. V.; Alexandre, J.; Baibich, I.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Mater. Res. Express* **2014**, *1*.
- (55) Castegnaro, M. V.; Gorgeski, A.; Balke, B.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Nanoscale* **2016**, *8* (1), 641–647.
- (56) Schafer, D.; Castegnaro, M. V.; Gorgeski, A.; Rochet, A.; Briois, V.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 9974–9982.
- (57) Khanal, S.; Casillas, G.; Velazquez-Salazar, J. J.; Ponce, A.; Jose-Yacaman, M. J.

- Phys. Chem. C* **2012**, *116* (44), 23596–23602.
- (58) Paes, V. Z. C.; Castegnaro, M. V.; Baptista, D. L.; Grande, P. L.; Morais, J. J. *Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19461–19466.
- (59) Castegnaro, M. V.; Morais, J. Correlação entre propriedades eletrônicas-estruturais e reatividade de nanopartículas bimetálicas PdxCu1-x, 2017.
- (60) Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy*, 5th ed.; Springer Series in Optical Sciences: USA, 2007.
- (61) McLaren, A. C. *Transmission electron microscopy of minerals and rocks*; 1991.
- (62) Fultz, B.; Howe, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 3rd ed.; Springer Verlag Berlin Heidelberg: New York, 2001.
- (63) Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*; 2007.
- (64) Jenkins, R.; Robert, S. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*; New York, 1996.
- (65) Silva, C. C.; Philippov, S.; Miranda, C. De; Motta, M. F.; Soldagem, E. De. 4° *PDPETRO* **2007**, 1–10.
- (66) Cullity, B.; Stock, S. *Elements of X-ray Diffraction*, 2° ed.; Massachusetts, 2001.
- (67) Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M.-A. *Backscattering Spectrometry*, 1 ed.; Press, A., Ed.; New York, 1978.
- (68) Niemantsverdriet, J. *Spectroscopy in Catalysis*, 3. ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007.
- (69) Rodrigues, J. G. Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos de carbono funcionalizados, 2011.
- (70) Klein, J. J. O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais, 2005.
- (71) Natividad, S.; Holguin, A.; Gonzalez, G. XPS Summary Site: <https://wiki.utep.edu/pages/viewpage.action?pageId=51217510> - acessado em 21-07-2017.
- (72) Rodrigues, A. DEPOSIÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE ZnO: BIOSSENSORES DE GLICOSE E UREIA *, 2014.
- (73) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray*

- Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., King, R. C. J., Eds.; Perkin-Elmer Corporation: United States, 1992.
- (74) Koningsberger, D. C.; Prins, R. *X-Ray Absorption*; Copyright: Canada, 1988.
- (75) Bunker, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*; Cambridge University Press: USA, 2010.
- (76) Koningsberger, D. C.; Mojet, B. L.; Dorssen, G. E. Van; Ramaker, D. E. *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143–155.
- (77) Rehr, J. J. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72* (3), 621–654.
- (78) Sayerst, D.; Sternt, E. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204–1207.
- (79) Tolentino, H. C. N.; Cezar, J. C.; Watanabe, N.; Piamonteze, C.; Souza-Neto, N. M.; Tamura, E.; Ramos, A. Y.; Neueschwander, R. T. *Phys. Scr.* **2005**, *T115*, 977–979.
- (80) Tolentino, H. C. N.; Ramos, A. Y.; Alves, M. C. M.; Barrea, R. A.; Tamura, E.; Cezar, J. C.; Watanabe, N. *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 1040–1046.
- (81) Lima, F. A.; Saleta, M. E.; Pagliuca, R. J. S.; Eleotério, M. A.; Reis, R. D.; Fonseca Júnior, J.; Meyer, B.; Bittar, E. M.; Souza-Neto, N. M.; Granado, E. *J. Synchrotron Radiat.* **2016**, *23*, 1538–1549.
- (82) Briois, V.; Fonda, E.; Belin, S.; Barthe, L.; La Fontaine, C.; Langlois, F.; Ribbens, M.; Villain, F. *UVX 2010 - 10e Colloq. sur les Sources Cohérentes Incohérentes UV, VUV X; Appl. Développements Récents* **2011**, *2010*, 41–47.
- (83) Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (84) Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 322.
- (85) Kim, M.-Y.; Choi, J.-S.; Toops, T.; Jeong, E.-S.; Han, S.-W.; Schwartz, V.; Chen, J. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 88–103.
- (86) Kaidanovych, Z.; Kalishyn, Y.; Strizhak, P. *Adv. nanoparticles* **2013**, *2*, 32–38.
- (87) Zhang, L.; Lee, K.; Zhang, J. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (9), 3088–3094.
- (88) Cowley, J. M. *Phys. Rev.* **1950**, *77* (5), 669–675.
- (89) Frenkel, A. I.; Wang, Q.; Sanchez, S. I.; Small, M. W.; Nuzzo, R. G. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (6), 64202.
- (90) Fischer, A.; Krozer, A.; Schlapbach, L. *Surf. Sci.* **1992**, *269/270*, 737–742.
- (91) Dembowski, J.; Marosi, L.; Essig, M. **1993**, *133*.
- (92) Schwaab, M.; Lemos, L. P.; Pinto, J. C. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (11), 2750–2764.
- (93) Oring, M. *The Materials Science of Thin Films*; 1992.
- (94) Baragiola, R. *R. Soc.* **2003**.

- (95) Moura, J. *Filmes Nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito Peltier*; Tese de Doutorado, 2010.
- (96) Thiele, J.; Barrett, N. T.; Belkhou, R.; Guillot, C.; Koundi, H. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *6*, 5025–5038.