

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Renata Bessa Duarte

Síntese e caracterização de catalisadores de Pt suportados em $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reações de reforma do metano.

São Carlos -SP
2010

Síntese e caracterização de catalisadores de Pt suportados em $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reações de reforma do metano.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Renata Bessa Duarte

Síntese e caracterização de catalisadores de Pt suportados em $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reações de reforma do metano.

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

Orientação: José Maria Corrêa Bueno

São Carlos -SP

2010

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

D812sc

Duarte, Renata Bessa.

Síntese e caracterização de catalisadores de Pt suportados em $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reações de reforma do metano / Renata Bessa Duarte. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

54 f.

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

1. Catálise heterogênea. 2. Platina. 3. Óxido de samário. 4. Oxidação parcial do metano. 5. Sol-gel - método. I. Título.

CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RENATA BESSA DUARTE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 25 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Lisiane Veiga Mattos
Lisiane Veiga Mattos
UFF



Ieda Lúcia Viana Rosa
Ieda Lúcia Viana Rosa
UFSCar

Dedico este trabalho aos meus pais e às minhas irmãs, pelo apoio incondicional, e a todos aqueles que fazem parte da minha vida, por me ajudarem a ser quem sou.

Agradecimentos

A Deus por iluminar minha vida e me dar forças para continuar;

Aos meus pais Diogo e Alcinda pelo amor e carinho com que me criaram e me educaram;

As minhas irmãs Flávia e Beatriz pelos melhores momentos da minha vida;

A Laiane pelo incentivo;

Ao meu namorado Guilherme pela companhia;

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

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

As minhas amigas Renata, Isabel, Débora e Vanessa por me ajudarem no trabalho e fazerem a minha rotina mais divertida;

Aos amigos e colegas de laboratório, Wellington, Cícero, Sato, Kátia, Cíntia, Tiago, Wagner, Rômulo, Guilherme, Espanhol, especialmente ao Paulo e a Adriana pelas ajudas noturnas na Federal e nos cálculos necessários;

As amigas de graduação Daniele, Patrícia, Qing, Meire, Janaína, Larissa, Vanessa, Natália, Camila, e a todas as outras que fazem parte do meu dia-a-dia.

A todos que torcem por mim e ficam felizes com as minhas conquistas;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

“É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar; é
melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final. Eu
prefiro na chuva caminhar, que em dias
tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver ...”
(Martin Luther King)

Resumo

O efeito do método de preparação de catalisadores de Pt/12Sm₂O₃-Al₂O₃ e o efeito do teor dos promotores óxidos Sm₂O₃ e CeO₂ nos catalisadores de Pt/xSm₂O₃-yCeO₂-Al₂O₃ nas propriedades e no comportamento catalítico na reação de oxidação parcial do metano (OPM) foram investigados. Uma vez realizadas as caracterizações dos catalisadores promovidos por Sm₂O₃ sintetizados por diferentes métodos, o método mais promissor foi utilizado para se fazer um estudo do teor dos promotores óxidos de samário e cério. Os catalisadores contendo ambos os óxidos promotores se mostraram mais ativos para esta reação por possuírem uma maior densidade de sítios de Pt, de acordo com os dados obtidos através da reação de desidrogenação do cicloexano. Com o aumento do teor de Sm₂O₃ uma maior estabilidade durante a reação é observada nos catalisadores. Essa estabilidade proporcionada pelo promotor óxido de samário também pode ser evidenciada pelas medidas de fisissorção de N₂, difração de Raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP) e análise termogravimétrica (ATG). Resultados de XPS mostram que a elevada estabilidade dos catalisadores promovidos não deve ser devido ao aumento na força de ligação Pt-O-Sm ou Pt-O-Ce, a qual dificultaria a difusão da Pt. Sendo assim, é possível que a ausência de mobilidade do suporte promovido seja responsável pela estabilidade observada.

Abstract

The effect of the preparation method of the Pt/12Sm₂O₃-Al₂O₃ catalysts and the effect of the content of the oxides promoters in the Pt/xSm₂O₃-yCeO₂-Al₂O₃ catalysts on the properties and catalytic behavior in the reaction of partial oxidation of methane (POM) were investigated. Once performed characterizations of the catalysts promoted by Sm₂O₃ synthesized by different methods, the most promising method was used to make a study of the content of the oxide promoters of samarium and cerium. Catalysts containing both oxide promoters were most active for this reaction because they have a higher density of Pt sites, according to data obtained from the reaction of dehydrogenation of cyclohexane. With increasing content of Sm₂O₃ greater stability during the reaction is observed in the catalysts. This stability provided by the samarium oxide support can also be evidenced by measures of N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and thermogravimetric analysis (TGA). XPS results show that the high stability of the catalysts should not be due to the increase in the bond strength of Pt-O-Sm or Pt-O-Ce, which would hinder the diffusion of Pt. Therefore, it is possible that the lack of mobility of the promoted support is responsible for the stability observed.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Reação de oxidação parcial do metano	4
2.2. O metal	5
2.3. O suporte	5
2.3.1. Alumina	5
2.3.2. Sm_2O_3	6
2.3.3 CeO_2	7
2.4. Método sol-gel	9
3. Objetivo	10
4. Materiais e métodos	10
4.1. Reagentes utilizados	10
4.2. Preparação dos catalisadores	11
4.2.1. Síntese da alumina sol-gel	11
4.2.2 Síntese dos suportes $12\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	12
4.2.3. Síntese dos óxidos mistos $x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	12
4.2.4. Preparação dos catalisadores $\text{Pt}/x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	13
4.2.5. Denominação das amostras	13
4.3. Caracterização	14
4.3.1. Fisissorção de N_2	14
4.3.2. Difração de raios X (DRX)	15
4.3.3. Medidas de dispersão metálica a partir da desidrogenação do cicloexano	15
4.3.4. Redução à temperatura programada (RTP)	15
4.3.5. Análise termogravimétrica (ATG)	16

4.3.6. Espectroscopia fotoeletrônica de absorção (XPS).....	16
4.4. Testes catalíticos	16
4.4.1. Medida de atividade catalítica	16
4.4.2 Análise e tratamento de dados	18
5. Resultados e discussão	19
5.1. Propriedades texturais.....	19
5.2. Difração de raios X (DRX).....	22
5.3. Desidrogenação de cicloexano.....	24
5.4. Redução à temperatura programada (RTP).....	26
5.5 Análise termogravimétrica (ATG).....	29
5.6. Espectroscopia fotoeletrônica de absorção (XPS).....	31
5.7. Reação de oxidação parcial do metano.....	37
6. Conclusões	46
7. Objetivos para trabalhos futuros	47
8. Referências bibliográficas.....	48

1. Introdução

Ultimamente tem havido um aumento das restrições ambientais e interesse em diminuir a dependência do petróleo. O aumento das reservas conhecidas de gás natural tem atraído grande interesse na conversão de metano para combustíveis, uma vez que o metano é o principal componente do gás natural. Processos para transformar o metano em hidrogênio ou gás de síntese têm sido extensivamente estudados. O hidrogênio pode ser utilizado em células a combustível e no refinamento de petróleo, enquanto o gás de síntese pode ser convertido em hidrocarbonetos através da reação Fischer-Tropsch.

Em geral, as tecnologias para a produção de H_2 e gás de síntese através do metano são baseadas em quatro processos: reforma a vapor, reforma autotérmica, reforma seca e oxidação parcial do metano. A última apresenta algumas vantagens em relação às outras, devido ao fato de ser uma reação exotérmica e, portanto de menor custo, e devido também ao fato de produzir hidrogênio com uma razão H_2/CO igual a dois, desejável para síntese de hidrocarbonetos [1].

Contudo, nas reações de oxidação parcial pode haver problemas como formação de coque e sinterização da fase metálica. Isso requer o uso de catalisadores com propriedades particulares.

O catalisador de níquel suportado em alumina, amplamente usado pela indústria por ser de baixo custo e resultar em uma alta atividade catalítica, apresenta como desvantagem uma tendência à deposição de carbono, o que leva a sua rápida desativação [2]. Devido a isso, diversos estudos têm sido feitos sobre a utilização de catalisadores à base de metais nobres como a Pt, que apresentaram-se como um sistema promissor para este tipo de reação por serem resistentes à deposição de carbono, exibirem alta atividade e estabilidade. Estas propriedades dos metais nobres superam seu alto custo [3,4].

Trabalhos recentes publicados por nosso grupo mostram que catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos apresentam uma alta atividade e estabilidade em reações de reforma do metano devido à formação de uma interface entre o metal e o suporte, e devido também à formação de espécies que contribuem para a remoção de carbono formado na superfície que conseqüentemente levam a uma maior acessibilidade dos sítios de Pt pelo metano[4,5].

Desta forma, o suporte da fase ativa é de grande importância no catalisador, pois pode afetar seu comportamento. Estudos têm mostrado que metais nobres suportados em lantana (La_2O_3) exibem altíssima estabilidade e atividade catalítica [5,6]. O La_2O_3 é descrito como um ótimo promotor estrutural na estabilização das fases da alumina, promovendo uma grande dispersão do material ativo. Estudos de XANES mostraram que o óxido de lantânio e o óxido de samário possuem estrutura muito similar [7], porém algumas propriedades diferem, dentre elas seus raios, fazendo com que sua incorporação na rede da alumina se dê de forma distinta. Assim, o estudo das propriedades do Sm_2O_3 na utilização como promotor pode ser considerado interessante e promissor.

A céria (CeO_2) também pode ser considerada um bom promotor, pois possui propriedades redox que permitem uma capacidade de estocagem de oxigênio (também chamada de OSC, sigla proveniente do inglês “Oxygen Storage Capacity”) [8]. Com base nesta propriedade, estudos anteriores mostraram que sistemas de metais nobres contendo céria encontraram diversas aplicações na preparação de catalisadores automotivos para eliminação de poluentes (NO_x , CO e hidrocarbonetos) [9].

Este comportamento redox, adicionado às propriedades ácido-base, permite que a céria possua características singulares que podem influenciar a dispersão, oxidação e redução dos metais nobres suportados. Pode influenciar também o comportamento catalítico do metal e auxiliar na supressão da formação de coque nos catalisadores [10,11]. Além disso, o óxido de cério limita a sinterização do suporte induzida termicamente [12-15].

O principal problema da céria é sua baixa resistência térmica. Isto tem forçado a busca de composições de catalisadores que permitam o aumento de estabilidade térmica e a melhora das propriedades redox sob condições severas. Essas novas composições envolvem o uso da céria dopada com outros óxidos de terras raras [16], neste caso, o óxido de samário.

Outro problema da céria é sua baixa área superficial. Assim, também é interessante a utilização da alumina como suporte inerte por promover uma alta área superficial, o que confere maior dispersão aos catalisadores [6]. Dessa forma, se torna promissora a utilização de suportes de óxidos mistos que combinam as diferentes propriedades destes óxidos.

Considerando estes aspectos, o presente trabalho tem como finalidade elucidar o efeito da adição de Sm_2O_3 e CeO_2 no desempenho catalítico do sistema $\text{Pt}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a oxidação parcial do metano. Os óxidos mistos $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram

preparados via método sol-gel com o intuito de se obter materiais com elevada área específica e porosidade [17-20].

Para se atingir este objetivo, foram analisados o efeito do método de preparação para catalisadores contendo 12% em massa de óxido de samário e o efeito dos teores dos promotores óxidos para catalisadores contendo 1% em massa de Pt. Para isso, se realizou diversas caracterizações dos suportes e catalisadores antes e após a reação de oxidação parcial do metano, com a finalidade de se obter uma maior compreensão do comportamento do sistema. Isto foi feito através da combinação de várias técnicas tais como: físisorção de N_2 , difração de raios-X (DRX), medidas da taxa de reação de desidrogenação do ciclohexano, redução à temperatura programada (TPR), análise termogravimétrica (ATG) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Finalmente, foram realizados testes de atividade e estabilidade catalítica na reação de oxidação parcial do metano (OPM).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Reação de oxidação parcial do metano

As reservas mundiais de gás natural fazem com que haja um interesse crescente na utilização desta matéria prima na produção de H₂ e gás de síntese.

A geração de hidrogênio e do gás de síntese pode ocorrer através da reação de oxidação parcial do metano.



A natureza exotérmica desta reação a torna um processo mais barato do ponto de vista energético, quando comparada com as outras reações para a reforma do metano, como a reforma a vapor e a autotérmica. Além disso, esta reação produz gás de síntese com razão H₂/CO igual a dois, o que é desejável para síntese de hidrocarbonetos via reação de Fischer-Tropsch ou para síntese de metanol.

Na literatura é sugerido que esta reação pode ocorrer por dois mecanismos principais. O primeiro mecanismo, chamado de mecanismo direto, assume que o CO é formado como um produto primário através da reação de espécies oxidadas da superfície com espécies carbonáceas formadas pela pirólise do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$) [21].

O segundo mecanismo, proposto inicialmente por Prettre et al. [22], envolve a combustão do metano como primeira etapa para produzir H₂O e CO₂. A etapa seguinte consiste da reforma do metano não reagido com H₂O e CO₂ para formar CO e H₂. Desta forma, a etapa limitante da reação pode ser a ativação do metano ou a oxidação das espécies carbonáceas.

Nesta reação, uma elevada temperatura se faz necessária para se obter alta seletividade ao H₂ e CO, devido à limitação do equilíbrio termodinâmico da reação de reforma a baixas temperaturas. Apesar de muitos catalisadores serem ativos para esta reação, uma rápida desativação destes é um grande problema.

2.2. O metal

A utilização de metais nobres em catalisadores para reações de reforma do metano tem sido amplamente estudada devido a uma menor susceptibilidade à deposição de carbono, quando comparados com catalisadores de níquel, que apresentam alta atividade e baixo custo, porém com rápida desativação [2,23].

Diversos estudos demonstram que catalisadores à base de metais nobres como a Pt, Pd, Rh e Ir mostraram alta conversão e seletividade ao H₂ e CO na reação de oxidação parcial do metano [1,4,24-27].

Estudos provaram que a Pt, quando usada como material ativo, apresentou alta atividade e estabilidade catalítica [1,3]. Assim, a Pt apresenta-se como um sistema promissor por ser resistente à deposição de carbono e exibir alta atividade.

De acordo com Araújo [28], a utilização de 1%(m/m) do metal é ideal, já que o auxílio do promotor se dá eficientemente com baixos teores de Pt.

2.3. O suporte

O suporte do metal ativo deve ser altamente poroso e termicamente estável, permitindo que a espécie ativa fique bem dispersa. O suporte também deve auxiliar na estabilização do componente ativo, impedindo a sinterização. Desta forma, a atividade e estabilidade de catalisadores para reforma do metano são altamente influenciadas pelo suporte [4,5,29].

2.3.1. Alumina

A alumina é, sem dúvida, o suporte mais amplamente usado em catalisadores de metal suportado, uma vez que é um material resistente com excelente estabilidade química [6,14].

A alumina tem sido amplamente usada em catálise como suporte inerte de metais por ser barata, promover alta área superficial e por possuir elevada porosidade, o que confere maior dispersão aos catalisadores [30].

É possível se obter a alumina pelo método sol-gel, o que permite um maior controle das propriedades do sólido.

2.3.2. Sm_2O_3

A adição de promotores estruturais e eletrônicos tem sido eficiente na estabilização das fases da alumina [4,6,17].

A adição de terras raras aos catalisadores para oxidação do metano fez com que fosse possível um maior controle do desempenho do catalisador no processo.

Um estudo de XANES (X-Ray absorption near edge structure), realizado por Hormes et al. [7], na borda L-III do Sm e de outros dopantes na céria, tornou possível obter informações da valência dos átomos e suas estruturas geométricas. Na Figura 2.1 se pode notar que todos os espectros mostram valência 3+. Para o Sm_2O_3 e La_2O_3 , os espectros são muito similares, mostrando que estes óxidos possuem a mesma estrutura geométrica.

Sendo o óxido de samário um promotor estrutural similarmente ao La_2O_3 , ele deve manter a Pt dispersa sobre a superfície do catalisador. Catalisadores de Pt suportados em $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram elevada estabilidade, além de promover a estabilidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em tratamentos até 1100°C [5,6]. Contudo, os raios destes metais diferem, acarretando em possíveis mudanças na sua incorporação na rede da alumina. Essas mudanças podem gerar propriedades distintas e promissoras.

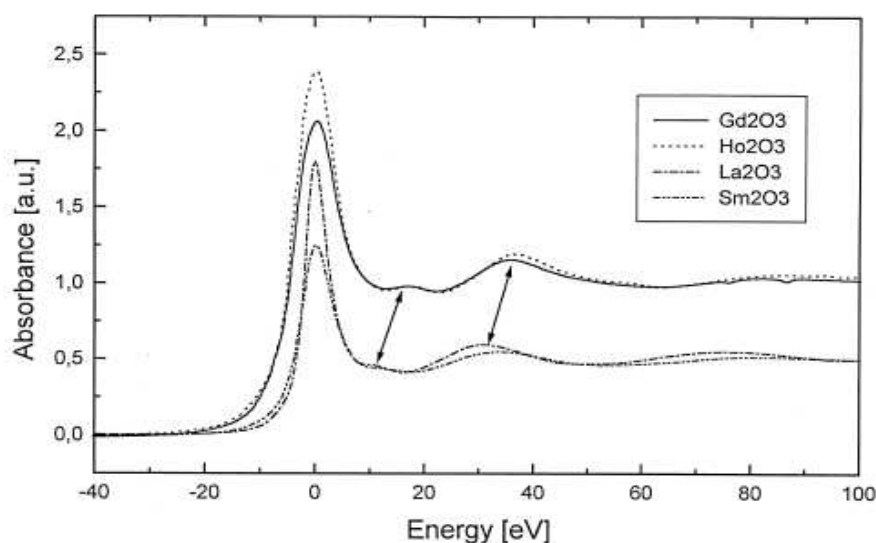


Figura 2.1: Espectro de XANES na borda L-III do Ho_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 e La_2O_3 . O espectro foi plotado em uma escala relativa de energia do máximo da linha branca correspondente a zero.

O samário pode ser considerado um elemento interessante da série dos lantanídeos por exibir valências variáveis, que são definidas pelo número de elétrons na banda de valência 5d6s. Pequenas mudanças físicas ou químicas no ambiente induzem à transformação da configuração eletrônica do Sm. As valências variáveis fazem do samário um componente adequado para ser utilizado em catalisadores e como promotor [31].

Choudhary et al. [32] obtiveram um melhor desempenho de um catalisador de Pd suportado em Sm₂O₃ quando comparado com outros óxidos de terras raras como La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, entre outros, para a conversão oxidativa do metano a CO e H₂. Este estudo mostra que a escolha do promotor para o suporte tem um papel significativo na atividade e seletividade de catalisadores de Pd e Pt.

Gómez-Sainero et al. [33] realizaram a reforma a vapor do metano com catalisadores de Pd/CeO₂-Sm₂O₃ e concluiu que o metal se encontrava altamente disperso e associado ao Sm.

Um estudo realizado por Li et al. [34] mostra que a incorporação de Sm₂O₃ em ZrO₂ altera as propriedades físicas (texturais e estruturais) e químicas (redox e ácido-base) dos catalisadores Sm₂O₃-ZrO₂. Ele observou também que a atividade destes catalisadores e suas seletividades em reações de isosíntese variavam com a quantidade de Sm₂O₃ dopado.

Assim, a utilização de Sm₂O₃ deve ser promissora, causando mudanças no comportamento do catalisador.

2.3.3 CeO₂

Entre os óxidos de terras raras, o óxido de cério é o mais aplicado na indústria catalítica [1]. A céria é um promotor importante que modifica as propriedades estruturais e eletrônicas do suporte. Sua capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) é resultado da alta redutibilidade do Ce⁴⁺. Essa facilidade de alteração de seus estados de oxidação é devido à alta mobilidade do O₂ dentro da estrutura tipo fluorita da céria. [35].

As características vantajosas do óxido de cério fazem com que um grande número de investigações seja feito sobre a utilização de catalisadores suportados em céria [1,4,29].

Sua capacidade de estocagem de oxigênio é uma propriedade interessante para catalisadores automotivos, uma vez que permite que o catalisador mantenha uma alta conversão sob atmosferas redutoras e oxidantes.

A característica de OSC da céria é mais pronunciada quando em contato com metais nobres, como a Pt, que podem ajudar na transferência de oxigênio do bulk para a superfície [36,11]. Sua alta interação com os metais nobres pode levar então à promoção da redução destes metais e, conseqüentemente, a melhora da reatividade [9]. Em catalisadores, o papel da céria de estocagem do oxigênio assegura uma conversão estável durante a oscilação de quantidade de oxigênio na composição do gás de alimentação. Quando isso ocorre, a céria está sujeita a rápidos ciclos de oxidação e redução, com sua composição alterando entre CeO_2 e CeO_{2-x} . [37].

Damyanova et al. [29] observou que uma pequena adição de CeO_2 em um catalisador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preveniu a desativação deste catalisador na reação de reforma do metano com CO_2 pela aceleração da gaseificação de coque depositado. Este efeito foi causado pela maior dispersão da Pt na superfície contendo baixo teor de CeO_2 , o que leva a um maior contato entre Ce e Pt e a um aumento da região de interface metal-suporte. Catalisadores com alto teor de CeO_2 (12%) mostraram uma menor eficiência da céria, provavelmente devido a sua baixa área superficial, onde o contato entre Pt e Ce é limitado pelo grande tamanho dos cristais de céria. Santos et al. [4] observou um comportamento similar, onde a presença de céria com estrutura tipo fluorita confere alta estabilidade e atividade catalítica para catalisadores de $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de OPM.

Pantu et al. [1] obteve uma alta conversão e seletividade na reação de POM para o catalisador Pt/CeO_2 , possivelmente devido a reações redox próximo à interface Pt/CeO_2 , onde oxigênios da rede podem oxidar moléculas de metano. Este catalisador também apresentou seletividade e conversão estáveis durante variação da alimentação de CH_4 e O_2 , enquanto o catalisador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou menores conversões sob atmosfera rica em metano.

Um problema da céria é sua baixa resistência térmica. As condições severas nas quais um catalisador opera durante uma reação pode levar à perda da OSC devido à sinterização das partículas de CeO_2 o que reduz sua interação com o metal suportado e não permite que a céria altere seus estados de oxidação. Isto tem forçado a busca de composições de catalisadores que permitam o aumento de estabilidade térmica e a melhora das propriedades redox sob condições severas.

A utilização da céria com a alumina permite o desenvolvimento de um material que combina a alta área superficial da alumina com as propriedades únicas da céria [4]. É

interessante também que essas novas composições envolvam o uso da céria dopada com outros óxidos de terras raras [16].

2.4. Método sol-gel

O processo sol-gel tem sido amplamente estudado por ser uma ferramenta importante na síntese de sólidos, pois permite um controle preciso das propriedades destes materiais. Sínteses sol-gel resultam em materiais com estrutura bem-definida e propriedades texturais, morfológicas e químicas que são extremamente desejáveis para aplicação em catálise heterogênea, como alta porosidade e alta área superficial [38]. Os métodos tradicionais não permitem um grande controle sob a homogeneidade de amostras quando comparados com o método sol-gel. Sendo assim, o processo de mistura se dá com maior eficiência pela utilização deste método [19].

Vazquez et. al. [6] observou que catalisadores de Pt suportados em $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel obtiveram elevadas áreas superficiais, entre 572-418 m^2/g . A alumina sol-gel, quando dopada com óxidos de terras raras, pode gerar defeitos estruturais que modificam a atividade do metal.

Catalisadores de metal suportado, quando sintetizados pelo método sol-gel, podem ter sua distribuição de tamanho de poros bem definida. As vantagens que apresentam amostras sintetizadas pelo método sol-gel são inúmeras, como elevada pureza, homogeneidade e porosidade controladas. As aplicações de catalisadores sintetizados por este método estão ligadas a sua alta estabilidade térmica, sua resistência à desativação e a flexibilidade que há no controle de suas propriedades físicas [20].

Outra vantagem da utilização do método sol-gel para preparação de catalisadores suportados é que a fase suportada, que pode ser metal ou óxido, pode ser introduzida durante a formação do suporte. Este mecanismo, e outras variáveis do método, podem introduzir interações que são inacessíveis por outros métodos.

3. Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência do método de preparação (para catalisadores contendo 12% em massa de Sm_2O_3) e do teor de promotores óxidos (para catalisadores contendo diferentes teores de Sm_2O_3 e CeO_2) em catalisadores de Pt aplicados à reação de oxidação parcial do metano.

Para isso catalisadores de $\text{Pt}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados e uma detalhada caracterização morfológica e estrutural foi efetuada.

4. Materiais e métodos

4.1. Reagentes utilizados

Na Tabela 4.1 encontram-se listados os reagentes utilizados nas sínteses, caracterizações e testes catalíticos dos catalisadores.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados para síntese, caracterização e ensaios de atividade catalítica dos catalisadores.

Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Trisecbutóxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Merk	99
Etanol absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	JT Baker	≥ 99.5
Ácido Nítrico	HNO_3	Merk	67
Nitrato de samário hexahidratado	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.999
Nitrato de cério hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99
Hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio	H_2PtCl_6	Umicore	99.9
Hélio	He	AGA	99.999
Hidrogênio	H_2	AGA	99.995
Mistura de 5% H_2 em Ar	-	White Martins	-
Nitrogênio	N_2	AGA	99.997
Metano	CH_4	AGA	99.995
Oxigênio	O_2	AGA	99.97
Ar comprimido medicinal	-	AGA	-
Ciclohexano	C_6H_{12}	Fluka	≥ 99.5

4.2. Preparação dos catalisadores

O método de preparação foi alterado somente para catalisadores contendo 12% (m/m) de Sm_2O_3 . Uma vez escolhido, através dos resultados obtidos, o método mais eficiente de síntese, uma série de catalisadores foi sintetizada com diversos teores de promotores óxidos e 1% em massa de metal para uma melhor análise da influência do suporte no desempenho catalítico.

4.2.1. Síntese da alumina sol-gel

O precursor de alumina sol-gel foi preparado misturando-se 103,5 mmol de trisecbutóxido de alumínio em 3,25 mol de etanol absoluto a 100 °C sob refluxo e agitação constante (Figura 4.1) [6]. O gel foi obtido através da adição de 1,47 mols de água a essa mistura, mantendo-se a razão água/alcóxido igual a 14,20. O sistema foi mantido por 1 h nas condições iniciais de temperatura, agitação e refluxo. Em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução de HNO_3 (0,109 mol. L^{-1}). Após a adição de todos os reagentes, o sistema foi mantido sob refluxo a 100 °C e agitação constante por mais 14 h. O processo de secagem do sol-gel foi realizado nas condições ambiente (ar e $T = 25$ °C) por aproximadamente 48 h, até que todo o solvente fosse evaporado. A amostra foi desaglomerada em almofariz e peneirada com granulometria de 80-100 mesh. O suporte Al_2O_3 foi obtido por meio do tratamento em ar sintético a 950 °C ou 500 °C numa taxa de aquecimento de 5 °C/min por 6 h.

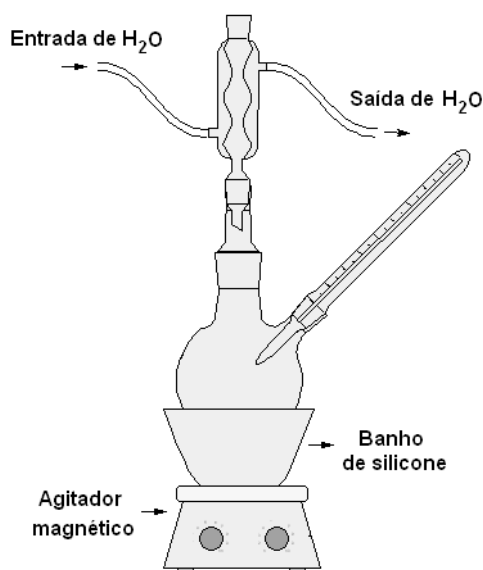


Figura 4.1: Esquema do sistema utilizado na preparação dos suportes via método sol-gel.

4.2.2 Síntese dos suportes $12\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os suportes contendo 12% de Sm_2O_3 foram sintetizados de duas maneiras diferentes: em uma etapa, através da adição do sal de samário durante a síntese sol-gel da alumina e por impregnação da alumina sol-gel.

Se deu o nome de $\text{SmAl}(500)$ e $\text{SmAl}(950)$ para a impregnação das aluminas calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $950\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Para a obtenção do óxido misto $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em uma etapa, ou seja, síntese sol-gel do suporte, à mistura de tri-sec-butóxido de alumínio e etanol absoluto foram adicionados 26,5 mL de solução aquosa de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ contendo quantidade apropriada do sal para obtenção de 12% (m/m) de Sm_2O_3 no suporte. O suporte denominado $\text{SmAl}(\text{sol-gel})$ foi obtido por meio do tratamento em ar sintético a $950\text{ }^\circ\text{C}$ numa taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por 6 h.

4.2.3. Síntese dos óxidos mistos $x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os óxidos mistos $x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram obtidos por impregnação da alumina pura calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ com solução etanólica de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uma solução de quantidade apropriada do sal para obtenção dos teores de x

e y em 0, 3, 6, 9 e 12% (m/m) de $x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2$ no suporte, sendo $x + y = 12\%$ (m/m), foi adicionada à alumina e a mistura foi agitada por 5h à temperatura ambiente. O etanol foi lentamente removido por evaporação em um roto evaporador a 55°C . A amostra foi seca a 110°C por 12h e calcinada a 950°C por 6h sob ar sintético. A taxa de aquecimento foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ [39].

4.2.4. Preparação dos catalisadores $\text{Pt}/x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os catalisadores de Pt suportados foram preparados por impregnação úmida dos respectivos suportes com uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etanol. A quantidade apropriada de hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio para obtenção de 1% em massa (m/m) de Pt foi dissolvida em etanol e dividida em duas partes. A primeira parte foi transferida para um balão contendo o suporte. O sistema foi mantido sob agitação por 1 h em temperatura ambiente. Em seguida, a segunda parte foi adicionada ao sistema sob agitação e o mesmo foi mantido nessas condições por mais 3 h. Logo depois, o etanol foi removido através de um roto evaporador a 55°C , sob agitação constante. As amostras foram secas a 100°C por 12 h e calcinadas em ar sintético a 350°C , $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por 2 h.

Também foi realizada a síntese de um catalisador não promovido pelos óxidos de Sm_2O_3 e CeO_2 , onde a Pt foi impregnada em uma alumina calcinada a 500°C , visando se obter maiores informações acerca do efeito destes promotores.

4.2.5. Denominação das amostras

A Tabela 4.2 mostra como as amostras foram denominadas com a finalidade de esclarecer que as amostras estão sendo comparadas nas caracterizações e por quais procedimentos de síntese elas passaram.

Tabela 4.2: Denominação e método de síntese dos suportes.

Suportes	Calcinação Al ₂ O ₃	Impregnação do suporte	Calcinação suporte
SmAl(sol-gel)	---	Não (adição no gel)	950°C
SmAl(950)	950°C	Sim	950°C
SmAl*	500°C	Sim	950°C
9Sm3CeAl	500°C	Sim	950°C
6Sm6CeAl	500°C	Sim	950°C
3Sm9CeAl	500°C	Sim	950°C
12CeAl	500°C	Sim	950°C
Al	500°C	Não	---
Al(950)	950°C	Não	---

* Suporte contendo 12% (m/m) de Sm₂O₃. Esta amostra é comparada com a série de catalisadores contendo diferentes teores de promotores óxidos e com a série de catalisadores sintetizados por diferentes métodos.

Após as etapas de calcinação da alumina, impregnação do suporte com os promotores óxidos e calcinação do suporte, todas as amostras passaram pelos mesmos processos de síntese de impregnação da Pt e calcinação do catalisador, como descritos acima.

4.3. Caracterização

4.3.1. Fisissorção de N₂

A adsorção de N₂ foi utilizada para a caracterização das propriedades texturais das amostras como, área superficial específica (método BET), volume de poros e diâmetro de poros. Foi utilizado um medidor de área superficial específica Quantachrome modelo Nova 1200. Inicialmente, com a finalidade de remover água ou gases adsorvidos, as amostras foram mantidas a 200 °C sob vácuo por 2 h. Após o tratamento térmico, o sistema foi resfriado a -196 °C e submetido a uma pressão de 1 atm (10% de N₂/He), onde se deu a adsorção do gás sobre o sólido.

4.3.2. Difração de raios X (DRX)

Para verificar a cristalinidade das amostras, estas foram submetidas à análise de difração de raios X (DRX). Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, utilizando uma radiação $\text{CuK}\alpha$ (40kV, 40mA) na faixa de 2θ variando de 10 a 90°, com velocidade de varredura de 0,02°/min.

4.3.3. Medidas de dispersão metálica a partir da desidrogenação do cicloexano.

A reação de desidrogenação do cicloexano vem sendo considerada uma técnica alternativa para medida indireta de dispersão metálica por ser uma reação insensível a estrutura [25-27]. Para catalisadores de Pt, esta reação é bastante seletiva para a formação de benzeno na faixa de temperatura de 260 a 360 °C. É interessante a utilização desta técnica para catalisadores contendo céria, uma vez que o processo de spillover de H_2 pode levar a valores equivocados de dispersão metálica caso seja utilizada a técnica de quimissorção de H_2 para se obter estes dados.

As medidas de dispersão foram realizadas à pressão atmosférica utilizando-se 20 mg de catalisador. Inicialmente, a amostra foi reduzida a 500 °C por 1,5 h. Em seguida, o sistema foi resfriado a 270 °C dando-se início a reação. A mistura reacional foi introduzida no reator por meio do arraste do vapor de cicloexano (contido em um saturador a 13 °C) por uma corrente de H_2 . Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás modelo VARIAN 3800 equipado com um detector FID.

Para se determinar a densidade de sítios de Pt nas amostras foi utilizada uma curva de calibração com valores de velocidade de reação de amostras conhecidas.

4.3.4. Redução à temperatura programada (RTP)

Os ensaios de RTP foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD).

Os catalisadores foram aquecidos a 1000 °C a uma taxa de 12 °C. min^{-1} em um fluxo de 5% de H_2/Ar (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.3.5. Análise termogravimétrica (ATG)

Os suportes e catalisadores (pós reação de oxidação parcial do metano) foram submetidos à análise termogravimétrica utilizando um equipamento TA Micrometrics 2050 TGA. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético em uma vazão de 100 mL/min.

4.3.6. Espectroscopia fotoeletrônica de absorção (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sendo obtidas em um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 canais), utilizando fonte de Al K α (1487 eV). As amostras na forma de pastilhas (150 mg) foram transferidas para uma câmara de pré-tratamento em atmosfera inerte (N₂) e sequencialmente permaneceram nesta câmara sob vácuo por 12h. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ (200 mL.min⁻¹) a 500 °C por 1,5h em um forno e foram posteriormente transferidas para a câmara de pré-tratamento. Após esta etapa, os catalisadores foram transferidos para a câmara de análise e submetidos a uma pressão residual abaixo de 1×10⁻⁹ Torr. Os valores de energia de ligação (EL) do O 1s, Al 2s, Sm 3d, Ce 3d e Pt 4d foram determinados por análise computacional dos espectros utilizando a energia do C 1s (284 eV) como referência. Os ajustes foram feitos usando o software Casa XPS® versão 2.3.13. Com intuito de se obter informações semi-quantitativas da composição química da superfície, razões atômicas foram calculadas como razões das intensidades dos picos.

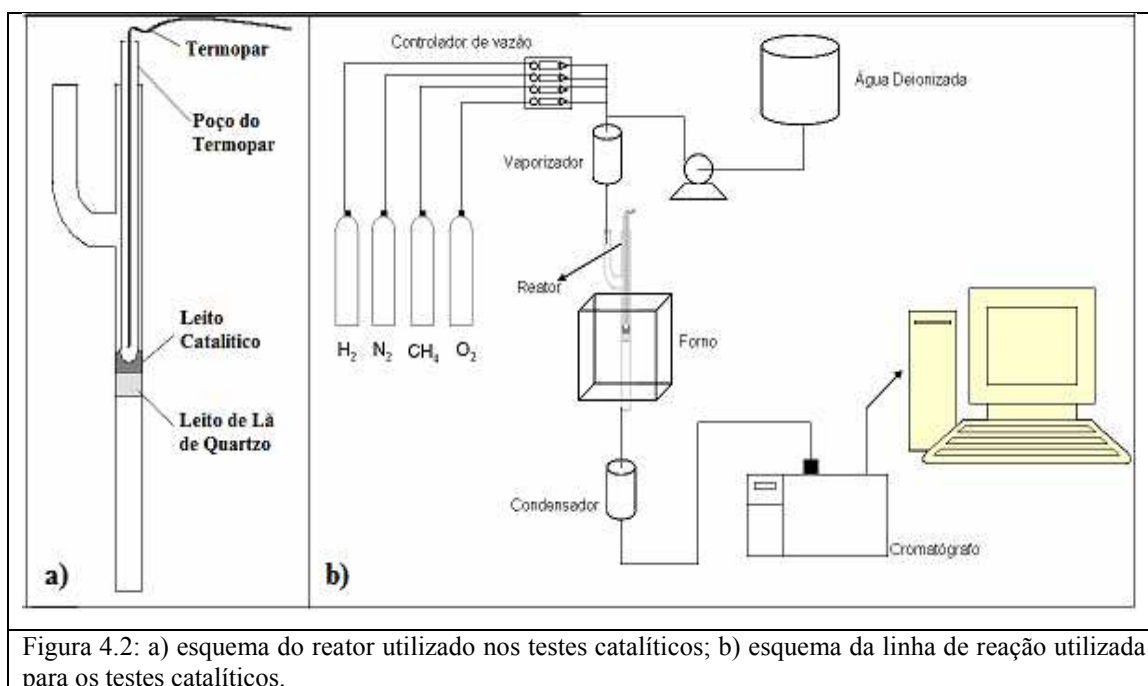
4.4. Testes catalíticos

4.4.1. Medida de atividade catalítica

Foram realizadas medidas de atividade e estabilidade catalítica para a oxidação parcial do metano. Os ensaios foram efetuados utilizando-se 40 mg de catalisador (80-100 mesh) diluído em 70 mg de SiC (carbeto do silício) para minimizar os efeitos do aumento da temperatura. As reações foram realizadas em um reator de leito fixo de quartzo à pressão

atmosférica. A composição dos gases efluentes foi analisada por meio de um cromatógrafo a gás VARIAN 450GC com dois detectores de condutividade térmica. O sistema era provido ainda de três colunas em série, uma Peneira Molecular Sieve 5A para separação do H_2 , uma Porapak N para a separação do dióxido de carbono e outra Peneira Molecular Sieve 5A para separar oxigênio, metano e monóxido de carbono. A representação deste sistema se encontra na Figura 4.2.

Antes da reação a amostra foi tratada a $170\text{ }^\circ\text{C}$ sob N_2 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 30 min para secagem. Após esta etapa, foi feita uma redução a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de H_2 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 90 min, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Terminada a redução, o catalisador foi aquecido sob fluxo de N_2 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para a reação, uma mistura reacional de $CH_4:O_2:N_2$ com razões molares de 2:1:0,9 foi introduzida no reator a uma vazão total de $130\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O catalisador foi mantido nesta condição por 24 h para testar sua estabilidade.



4.4.2 Análise e tratamento de dados

As áreas dos produtos de reação e dos reagentes obtidos nos cromatogramas foram utilizadas com o objetivo de obter os parâmetros cinéticos (conversão e seletividades). Esses cálculos se realizam segundo as seguintes expressões:

a) Conversão de Metano (X_{CH_4}):

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i}$$

Sendo:

CH_4^i = moles de metano inicial que, por balanço de carbono, pode ser considerado como a soma dos moles de CO, CO₂ e CH₄ que saem do reator.

CH_4^f = moles de metano que saem do reator.

b) Seletividades

Os cálculos de seletividade para CO, CO₂ e H₂ foram determinados conforme as seguintes relações:

$$Sel_{CO} = \frac{nCO}{nCO + nCO_2}$$

$$Sel_{CO_2} = \frac{nCO_2}{nCO + nCO_2}$$

$$Sel_{H_2} = \frac{nH_2}{nH_2O + nH_2}$$

Sendo n a quantidade em número de moles.

5. Resultados e discussão

5.1. Propriedades texturais

A Tabela 5.1 apresenta os resultados das análises de fisissorção de N_2 para os suportes e catalisadores contendo 12% (m/m) de Sm_2O_3 quando sintetizados pelos três diferentes métodos descritos anteriormente.

Tabela 5.1: Área superficial, diâmetro de poros e volume de poros dos suportes e catalisadores contendo 12% (m/m) de Sm_2O_3 .

Amostra	Área superficial BET (m^2/g)	Diâmetro de poros (Å)	Volume de poro (cm^3/g_{cat})
Al	308	35	0,35
Al (950)	115	56	0,23
SmAl	155	50	0,26
SmAl (950)	106	35	0,14
SmAl (sol-gel)	109	32	0,14
Pt/SmAl	105	52	0,20
Pt/SmAl (950)	67	72	0,18
Pt/SmAl (sol-gel)	123	36	0,14

Pode-se notar que a alumina calcinada a mais baixa temperatura ($500^\circ C$) possui uma maior área superficial de $308 m^2/g$ quando comparada com a alumina calcinada a mais alta temperatura ($950^\circ C$), que mostra uma grande perda de área para $115 m^2/g$. Após a impregnação com o precursor de Sm, a diferença entre as áreas dos suportes SmAl e SmAl (950) é menor.

Observa-se que os valores de área superficial e volume de poros da Al_2O_3 mostram uma diminuição quando esta é impregnada com Sm_2O_3 , independente do tratamento térmico. Isto deve acontecer devido a um preenchimento dos poros da alumina pelo óxido [39]. Pode-se notar também que os suportes contendo o óxido promotor possuem áreas superficiais semelhantes, porém o suporte SmAl possui uma área relativamente maior de $155 m^2/g$.

O diâmetro de poros da Al_2O_3 calcinada a 500°C apresenta um aumento de 35 para 50 Å quando impregnada com o precursor de samário. Este comportamento pode ser atribuído a dissolução parcial deste suporte durante o processo de impregnação. Essa dissolução parece não ocorrer quando o suporte é calcinado à temperatura mais alta (950°C), e como o suporte sintetizado pelo método sol-gel não passa pelo processo de impregnação com promotor óxido, nada pode ser dito a este respeito. Após a impregnação ocorreria uma reprecipitação do suporte SmAl com conseqüente mudança no diâmetro de poros [33]. Esse processo pode acarretar em mudanças em todas as propriedades texturais do suporte apresentadas na Tabela 5.1.

Quando se dá o processo de impregnação da Pt, as amostras apresentam uma grande perda de área superficial, exceto a amostra sol-gel, que mostra um aumento dessa área de 109 para $123 \text{ m}^2/\text{g}$. Essas alterações podem ser devidas aos processos de preenchimento dos poros e dissolução parcial, respectivamente, como descrito acima. Também é importante notar que os volumes de poros são menores para os suportes e catalisadores sol-gel e calcinados a 950°C .

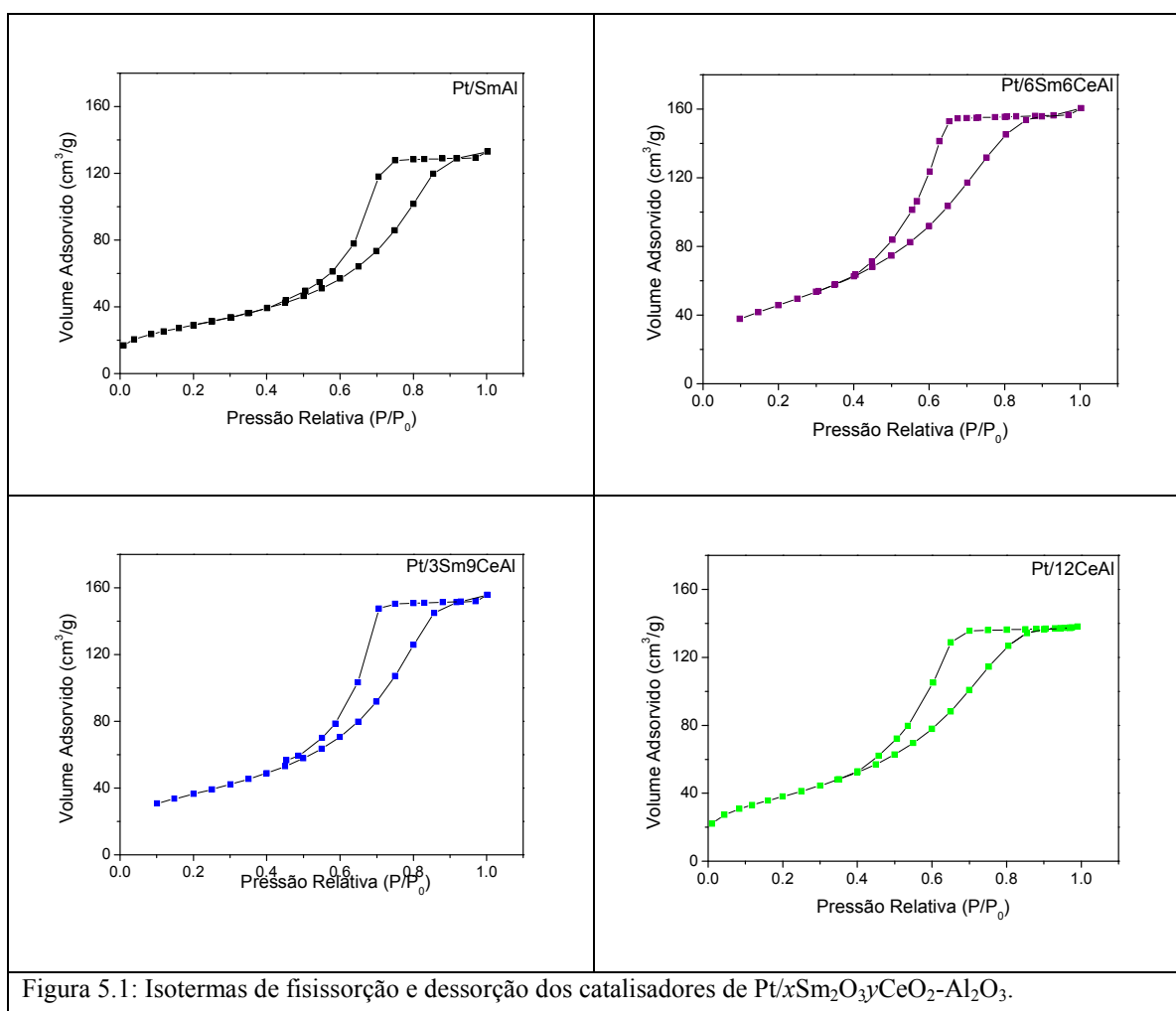
As áreas superficiais, diâmetro de poros e volume de poros dos suportes e dos catalisadores contendo diferentes teores de Sm_2O_3 e CeO_2 , impregnados e calcinados, estão representados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Área superficial, diâmetro de poros e volume de poros dos suportes e catalisadores contendo Sm_2O_3 e CeO_2 .

Amostras	Área superficial BET (m^2/g)	Diâmetro de poros (Å)	Volume de poro ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$)
SmAl	155	50	0,26
Pt/Sm-Al	105	52	0,20
9Sm3Ce-Al	153	45	0,25
Pt/9Sm3Ce-Al	162	45	0,25
6Sm6Ce-Al	161	45	0,26
Pt/6Sm6Ce-Al	169	44	0,25
3Sm9Ce-Al	129	53	0,25
Pt/3Sm9Ce-Al	132	57	0,25
12Ce-Al	152	46	0,24
Pt/12Ce-Al	139	44	0,22

Como já visto anteriormente o suporte com SmAl apresenta uma diminuição na área superficial quando impregnado com o metal ativo, possivelmente devido ao preenchimento de poros pelas partículas de Pt [39]. Contudo, todas as amostras que contém $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ praticamente mantém suas áreas superficiais.

A Figura 5.1 apresenta as isotermas de fisissorção de alguns dos catalisadores. É possível notar que todas as curvas são similares e por intermédio destas também é possível verificar que todas as amostras analisadas obtiveram isotermas do tipo IV associadas à presença de mesoporos. Todos os catalisadores apresentaram histerese H2, característica de poros do tipo tinteiro (poros co corpo largo, mas com entrada estreita), o que pode exercer um controle sobre a adsorção e dessorção dos reagentes e produtos.



5.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos suportes SmAl, SmAl(950), SmAl(sol-gel), da alumina sem calcinar e calcinada a 500°C estão apresentados na Figura 5.2. Pode-se notar no difratograma da alumina que ocorre a formação de uma estrutura tipo boemita, que quando calcinada a 500°C apresenta um processo de transformação para γ -Al₂O₃ ($2\theta = 33.6^\circ, 37.5^\circ, 39.4^\circ, 45-46^\circ$ e 67.4°) [5,30]. Pode-se notar que diferentes rotas de síntese do suporte promovido levam à formação de materiais com diferentes cristalinidades.

Para o suporte sol-gel observa-se que houve a formação de um material mais amorfo. É possível observar também que a presença de Sm₂O₃ na estrutura da γ -alumina auxilia na sua estabilização estrutural, mesmo passando por processos de impregnação e de calcinação em diferentes temperaturas. É interessante observar que os difratogramas não apresentam picos de difração do Sm₂O₃ com estrutura hexagonal ($2\theta = 26.7^\circ, 28.9^\circ, 30.4^\circ, 39.7^\circ, 47^\circ, 52.3^\circ, 54.9^\circ, 56.2^\circ, 57.1^\circ$ e 59.9°) indicando a formação de pequenos cristais[41].

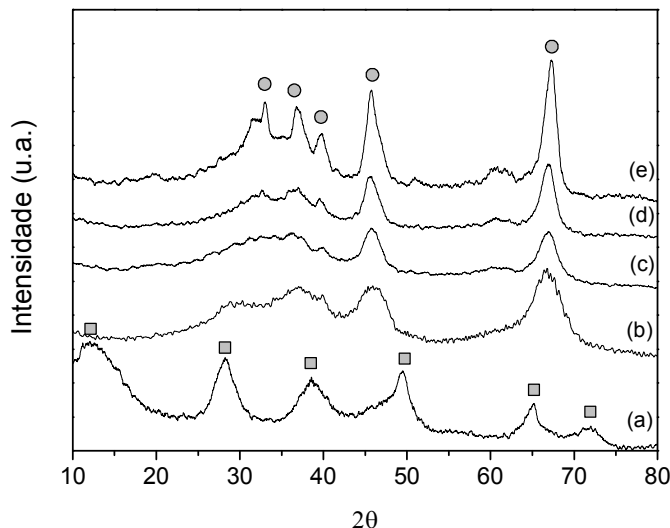


Figura 5.2: Difratograma das amostras (a) Al₂O₃ sem calcinar, (b) Al₂O₃ calcinada a 500 °C, (c) SmAl(sol-gel), (d) SmAl e (e) SmAl(950). ■ Picos de difração da boemita ● Picos de difração da γ -Al₂O₃.

Na Figura 5.3 estão apresentados os difratogramas dos suportes e catalisadores de 12% de Sm₂O₃ e CeO₂.

Todos os difratogramas mostram picos de difração da γ -Al₂O₃, sendo todos os picos largos, indicando tamanho de cristais pequenos ou materiais pouco cristalizados. Ainda pode-se ver pelos difratogramas das amostras impregnadas com metal, que o processo de

impregnação não afeta a cristalinidade do material para o suporte contendo Sm_2O_3 , o que fortalece a hipótese de sua eficiência como promotor estrutural na estabilização da alumina. Já o suporte contendo CeO_2 tem sua cristalinidade diminuída com esta etapa.

Picos de difração em $2\theta = 39,9^\circ$, característicos de óxidos de platina, não foram detectados em nenhuma amostra. Estes resultados sugerem que as partículas de Pt devem estar altamente dispersas na superfície do suporte, não apresentando cristais de tamanho suficiente para serem detectados por esta técnica [28]. Além disso é possível que a ausência de picos de difração de óxidos de Pt seja devido ao baixo teor de metal. Nas amostras contendo cério é possível observar a formação de picos de difração característicos de sua estrutura tipo fluorita ($2\theta = 28.6^\circ, 33.3^\circ, 47.4^\circ, 56.5^\circ$).

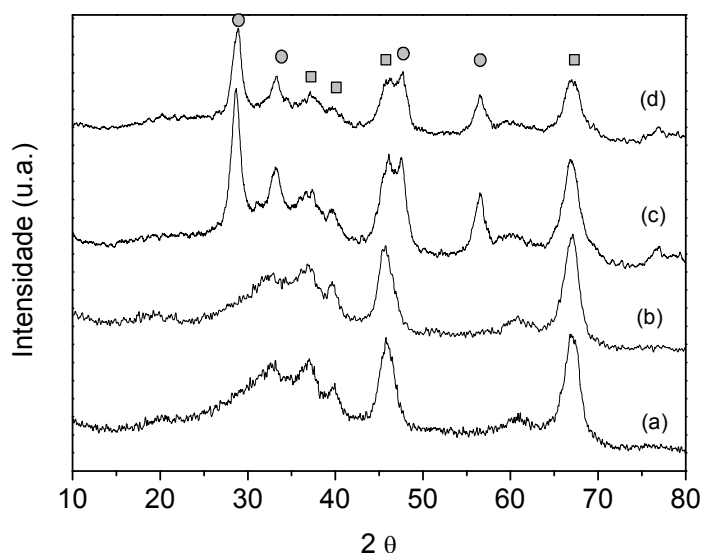


Figura 5.3: Difratograma das amostras (a) SmAl e (b) Pt/SmAl, (c) 12CeAl e (d) Pt/12CeAl. ■ Picos de difração da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ● Picos de difração da céria com estrutura tipo fluorita.

A Figura 5.4 apresenta os difratogramas dos suportes com teores variados dos óxidos de samário e cério. Os difratogramas dos respectivos catalisadores são extremamente similares aos difratogramas dos suportes.

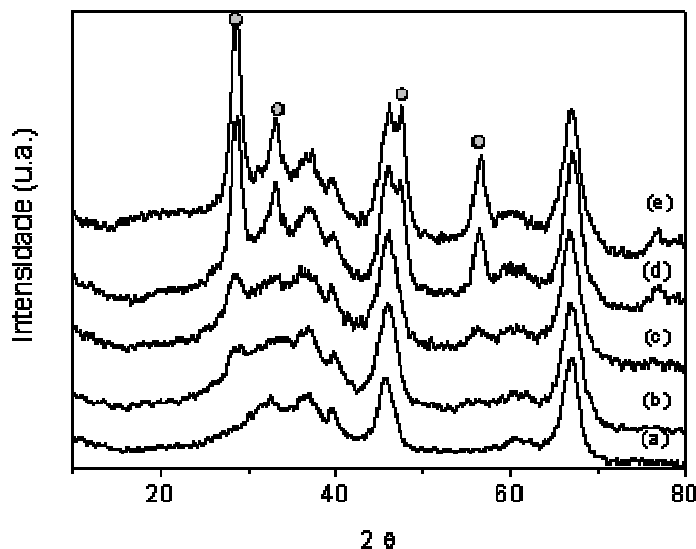


Figura 5.4: Difratoograma das amostras (a)SmAl, (b)9Sm3Ce-Al, (c)6Sm6Ce-Al, (d)3Sm9Ce-Al e (e) 12Ce-Al. ● Picos de difração da céria com estrutura tipo fluorita.

Considerando que os picos de difração do óxido de CeO_2 com estrutura tipo fluorita ($2\theta = 28.6^\circ, 33.3^\circ, 47.4^\circ, 56.5^\circ$) e Sm_2O_3 com estrutura cúbica são muito próximos ($2\theta = 28.5^\circ, 33^\circ, 47.3^\circ, 56.2^\circ$) [33,40], podemos atribuir os picos de difração à céria, uma vez que o óxido de samário, similarmente ao óxido de lantânio deve ter estrutura tipo hexagonal. O Sm_2O_3 com estrutura hexagonal exibe picos de difração ($2\theta = 26.7^\circ, 28.9^\circ, 30.4^\circ, 39.7^\circ, 47^\circ, 52.3^\circ, 54.9^\circ, 56.2^\circ, 57.1^\circ$ e 59.9°) que podem coincidir com alguns picos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou da céria com estrutura tipo fluorita [41]. Contudo, o aumento da cristalinidade com o aumento de teor de CeO_2 prova que os picos são realmente da céria, mostrando que quantidades significativas de céria superficial devem estar presentes.

5.3. Desidrogenação de cicloexano

As taxas de reação e densidade de sítios de Pt para os catalisadores contendo 12% (m/m) de óxido de samário sintetizadas por diferentes métodos foram obtidas por meio da reação de desidrogenação do cicloexano e estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Taxa de reação e densidade de sítios de Pt obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.

Amostras	Taxa de reação (mol C ₆ H ₁₂ /g _{cat} .h)*	Densidade de sítios de Pt .10 ¹⁹ (átomos de Pt/g _{cat})
Pt/SmAl	0,12	1,26
Pt/SmAl(950)	0,11	1,16
Pt/SmAl(sol-gel)	0,10	1,05

* Taxa de desidrogenação do cicloexano a 270°C.

O catalisador Pt/SmAl apresenta a mais alta densidade de sítios ativos de 1,26 átomos de Pt.g_{cat}⁻¹, enquanto que a amostra sol-gel exibe a mais baixa (1,05 átomos de Pt.g_{cat}⁻¹), mostrando que há uma menor quantidade de sítios de Pt expostos no suporte sol-gel e portanto livres para reação.

Na Tabela 5.4 estão apresentadas as densidades de sítios de Pt obtidas pela reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores com diferentes teores de Sm₂O₃ e CeO₂.

Tabela 5.4: Taxa de reação e densidade de sítios de Pt obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.

Amostras	Taxa de reação (mol C ₆ H ₁₂ /g _{cat} .h)*	Densidade de sítios de Pt .10 ¹⁹ (átomos de Pt/g _{cat})
Pt/SmAl	0,12	1,26
Pt/9Sm3CeAl	0,13	1,41
Pt/6Sm6CeAl	0,13	1,40
Pt/3Sm9CeAl	0,14	1,43
Pt/12CeAl	0,12	1,26
Pt/Al	0,15	1,58

*Taxa de desidrogenação do cicloexano a 270°C.

Para os sistemas Pt/xSmyCeAl pode-se verificar que as maiores densidades de sítios de Pt são encontradas nos catalisadores que contém ambos os promotores óxidos. A mais alta taxa de reação para o catalisador de Pt/Al indica uma maior densidade de sítios

metálicos, porém o efeito dos promotores deve apresentar a vantagem de uma maior estabilidade durante a reação de oxidação parcial do metano quando comparado com um catalisador não promovido.

No caso dos catalisadores contendo 12% de óxidos de samário e cério, a densidade de sítios é menor. Monteiro e colaboradores [42] obtiveram resultados semelhantes em catalisadores de Pd/CeO₂ suportados em Al₂O₃ onde atribuíram a queda da dispersão ao recobrimento dos sítios metálicos pelas espécies CeO_x. Araujo [5] também observou um efeito similar, onde pôde notar que estava ocorrendo um recobrimento das partículas de Pt por espécies LaO_x. Como resultado, o número de sítios de Pt para a reação de desidrogenação do ciclohexano diminuiu com o aumento do teor de La₂O₃. Portanto, é possível que a menor densidade de sítios observada nestes catalisadores seja devido a um recobrimento das partículas de Pt.

5.4. Redução à temperatura programada (RTP)

Os perfis de RTP dos catalisadores Pt/12SmAl sintetizados por diferentes métodos estão apresentados na Figura 5.5.

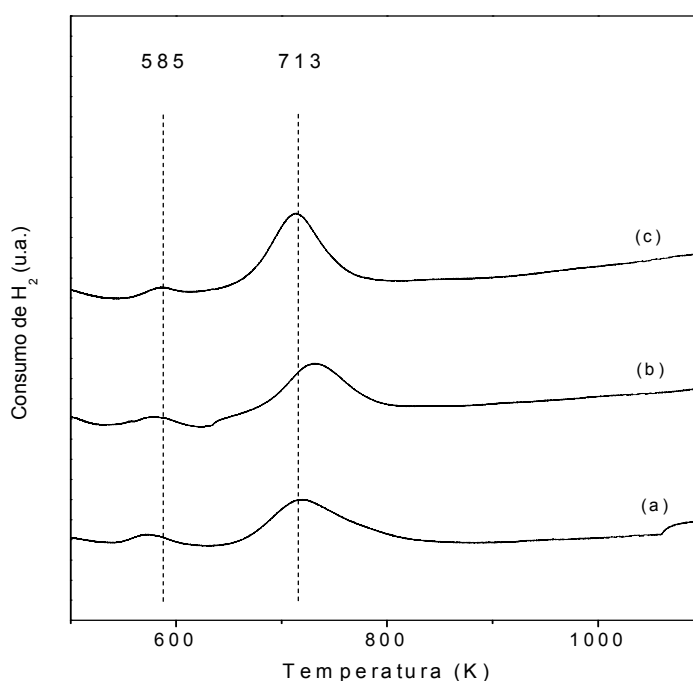


Figura 5.5: Perfis de RTP para os catalisadores: (a) Pt/SmAl (sol-gel), (b) Pt/SmAl e (c) Pt/SmAl(950).

Por intermédio da análise dos perfis é possível observar que o método de preparação dos catalisadores não ocasionou grandes modificações no comportamento de redução dos suportes.

Nota-se a formação de um pico em 585 K que pode ser atribuído à redução de espécies $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]_s$ [43]. O pico em 713 K foi observado por Tiernan [44] à menor temperatura para um catalisador de Pt/ Al_2O_3 e está associado à redução de espécies de óxidos de platina dispersas em alumina. Contudo, como é utilizado um precursor contendo íons cloreto, estas espécies de óxidos devem ser do tipo $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ [43]. Esse deslocamento do pico de redução a mais alta temperatura, quando comparado com um catalisador de Pt/ Al_2O_3 obtido por Tiernen, deve ser devido a uma maior interação entre as espécies óxidas de Pt e o suporte contendo Sm_2O_3 . Gómez-Sainero [33] observou que o Pd se encontrava altamente associado ao óxido de samário e um efeito similar deve estar ocorrendo com a Pt.

A intensidade dos picos de redução na amostra sol-gel é menor do que nos outros catalisadores, indicando a presença de uma menor quantidade de óxidos de Pt. Isso pode ser um indício de que as partículas de Pt estão sendo recobertas por este suporte, resultado que vai de acordo com a menor densidade de sítios de Pt obtida pela reação de desidrogenação do ciclohexano.

A Figura 5.6 mostra os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores de Pt/ $x\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $y\text{CeO}_2$ - Al_2O_3 .

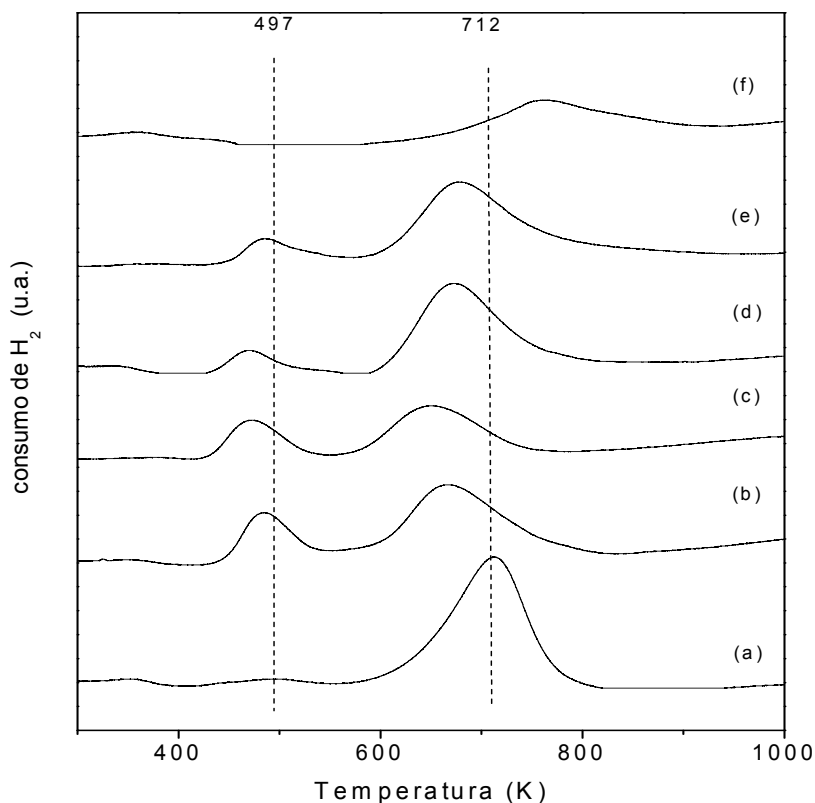


Figura 5.6: Perfis de RTP dos catalisadores: (a) Pt/Al, (b) Pt/12CeAl, (c) Pt/3Sm9Ce, (d) Pt/6Sm6CeAl, (e) Pt/9Sm3CeAl e (f) Pt/SmAl.

É possível observar que a alteração da composição dos suportes ocasionou modificações expressivas no comportamento de redução dos catalisadores.

As amostras apresentam a formação das mesmas espécies observadas nos suportes contendo 12% (m/m) de Sm_2O_3 . Ou seja, um pico principal em 712 K e outro de menor intensidade em 497 K, que podem ser atribuídos à redução de espécies $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$ e $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$, respectivamente [43].

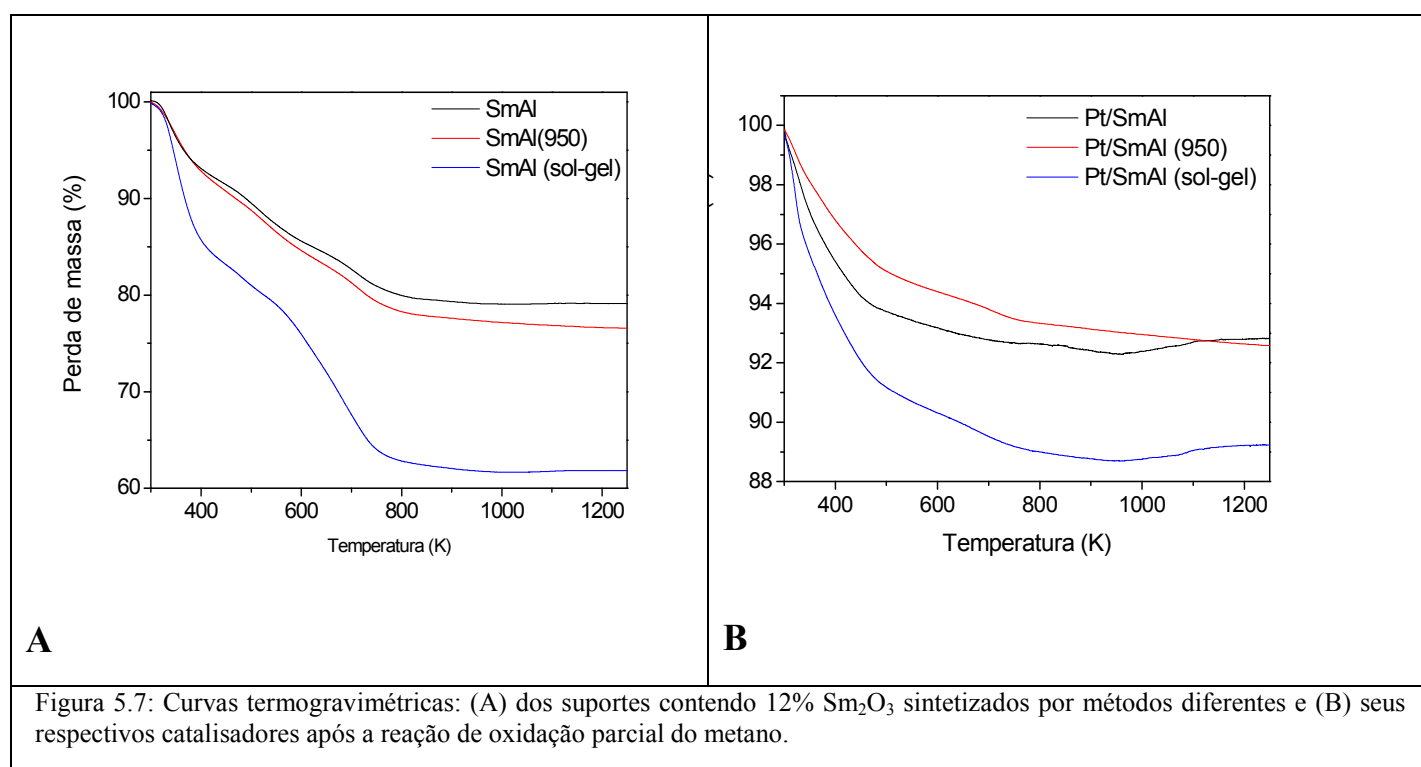
Nos catalisadores contendo CeO_2 pode também estar ocorrendo a redução de óxidos de cério não-estequiométricos na mesma região de redução das espécies de Pt [29]. O óxido de cério, quando promovido por um metal nobre, sofre redução por intermédio do fenômeno denominado de *spillover* de H_2 . Por esse motivo as amostras contendo CeO_2 tem sua redução facilitada pela interação com a Pt, mudando sua valência de Ce^{IV} para Ce^{III} [35]. Além disso, a presença de céria em alumina também leva a uma diminuição da temperatura de redução das espécies de óxidos de Pt [29].

Comparando o catalisador Pt/Al com aqueles suportados em Sm_2O_3 , pode-se notar que a temperatura de redução destes catalisadores está deslocada para mais alta temperatura, possivelmente pela maior interação dos óxidos de Pt com o suporte promovido pelo óxido de samário e também pela formação de maiores partículas de platina de tamanho bem uniforme, comprovado também por haver uma menor intensidade dos picos de redução.

A presença de grandes cristais de céria ou céria *bulk* resultaria em picos de redução acima de 900 K. Portanto, a ausência destes picos a elevada temperatura mostra que as espécies de óxidos de Ce se encontram bem dispersas [37].

5.5 Análise termogravimétrica (ATG)

Os resultados das análises termogravimétricas para suportes e catalisadores contendo 12% (m/m) de Sm_2O_3 estão representados na Figura 5.7.

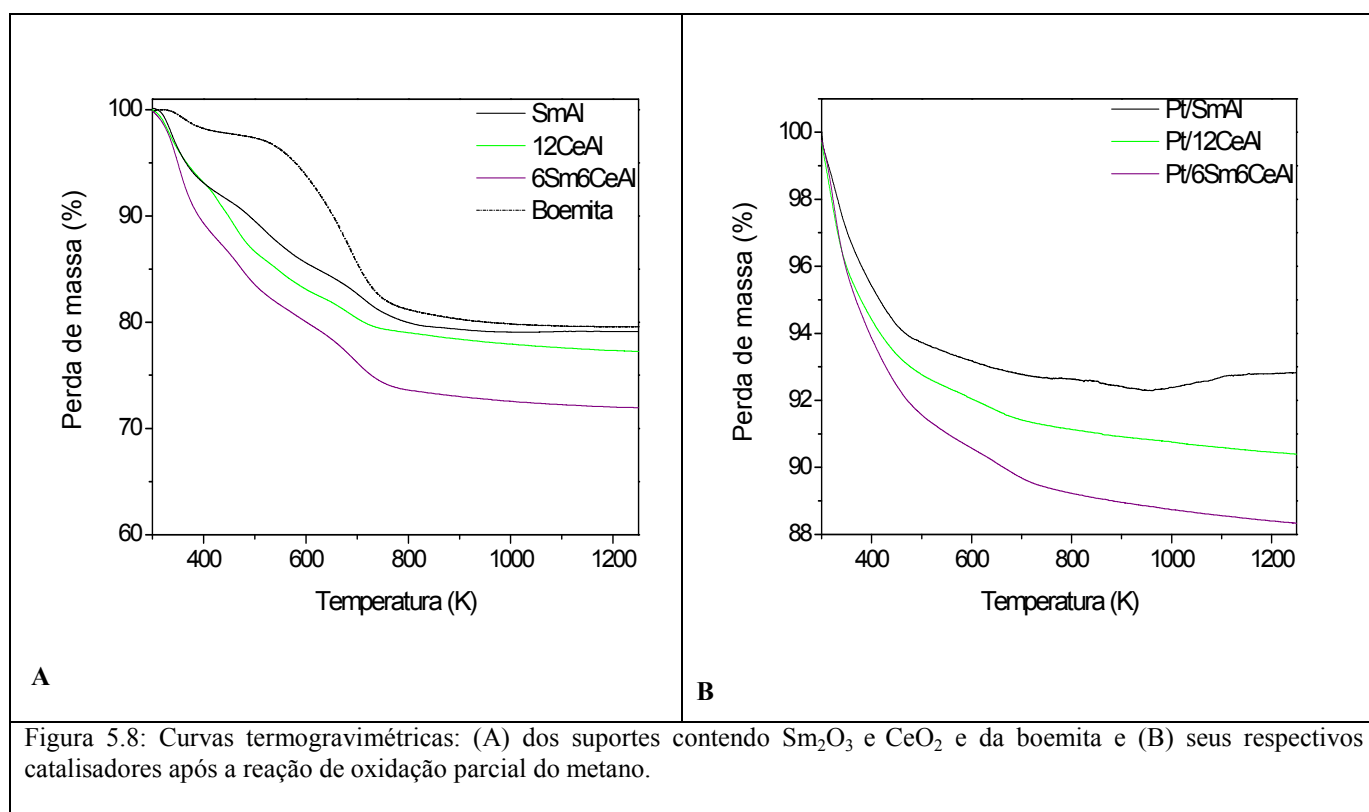


Através dos resultados de ATG é possível perceber que os suportes sofreram uma perda de massa que pode ser designada à dessorção de moléculas de água fisicamente (até 390 K) e quimicamente (até 570 K) ligadas à superfície. Compostos orgânicos também podem estar sendo dessorvidos até cerca de 570 K [45,46].

Outra região de perda de massa está entre 570 e 770 K e pode ser atribuída a desidroxilação do precursor da alumina, a boemita, com posterior formação de γ - Al_2O_3 . A diferença na porcentagem de perda de massa entre os suportes pode ser atribuída às suas diferentes áreas superficiais ou às hidrofílicidades distintas das superfícies destes suportes [30]. A amostra sol-gel apresentou muito mais perda de massa (~ 40%) do que as amostras sintetizadas por outros métodos (~ 20%), possivelmente por possuir uma superfície mais hidroxilada.

A superfície dos catalisadores após a reação de OPM, quando exposta à umidade, pode sofrer uma pequena reidratação. A perda de massa dos catalisadores é relativamente baixa quando comparada com os suportes, e pode ser devido a esta reidratação. Além disso, as curvas não apresentam regiões distintas, mostrando que não há mudança de fase ou perdas significativas de massa atribuída a compostos orgânicos. Adicionalmente, pode-se notar que o catalisador Pt/SmAl (sol-gel) apresenta a maior perda de massa, possivelmente por ser mais susceptível a reidratação.

As curvas termogravimétricas dos suportes e catalisadores contendo Sm_2O_3 e CeO_2 estão representadas na Figura 5.8, juntamente com a curva da boemita.



A curva termogravimétrica da boemita, precursor da alumina, nos mostra quatro regiões distintas de perda de massa. A primeira região é devida à perda de água fisicamente adsorvida e se dá até 390 K. Posteriormente, ocorre a dessorção da água quimicamente adsorvida e de moléculas orgânicas entre as camadas em até 570 K. A terceira região, que está entre 570 e 770 K, corresponde à transição da boemita para γ -alumina com a desidroxilação do material, como já foi mencionado anteriormente. Acima de 770K ocorre a desidratação da γ -alumina e posterior mudança de fase ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -alumina) [45,46]. A ausência de perda de massa acima de 770 K indica que a γ -Al₂O₃ sintetizada pelo método sol-gel não sofre dessorção de grupos hidroxil de sua estrutura cristalina até 1270 K.

Há uma maior perda de massa na região de 580K para amostras contendo céria. Nesta região, além de dessorção de água quimicamente adsorvida e de compostos orgânicos, ainda há a decomposição da céria, formando a fase tipo fluorita do CeO₂, conforme exposto nos difratogramas de raios X.

Embora todos os suportes tenham demonstrado perfis característicos da perda de massa de estruturas do tipo boemita [30], observa-se que a perda de massa dos catalisadores se dá sem a formação de regiões distintas. Como descrito acima, é possível que esta perda de massa seja devido à reidratação do catalisador após a reação de OPM quando fora da atmosfera de reação. Além disso, não houve deposição significativa de espécies carbonáceas durante a reação, já que a perda de massa dos catalisadores nesta região é muito menor do que a dos suportes.

A literatura relata [47] que para a transição de boemita para γ -alumina são esperados valores de perda de massa em torno de 15 %. Desta forma, os valores de perda de massa se encontram próximos ao esperado.

5.6. Espectroscopia fotoeletrônica de absorção (XPS)

A técnica XPS foi utilizada com a finalidade de se realizar uma investigação dos estados de oxidação dos elementos presentes nos catalisadores e suas razões atômicas na superfície.

Os valores de energia de ligação (EL) do O 1s, Al 2s, Sm 3d, Ce 3d e Pt 4d foram medidos e encontram-se na Tabela 5.5. A razão atômica do Ce/Sm na superfície dos catalisadores Pt/*x*Sm₂O₃-*y*CeO₂-Al₂O₃ oxidados e reduzidos foram calculados e estão

apresentados na Tabela 5.5. O suporte Al_2O_3 oxidado e reduzido também foi medido para efeito comparativo.

A análise das linhas dos sub-níveis Pt $4f_{7/2}$ e Pt $4f_{5/2}$ nos espectros de XPS das amostras contendo alumina é extremamente difícil devido à sobreposição das linhas do Al 2p com as linhas da Pt 4f. Portanto, faz-se necessário analisar outra região da Pt e do Al que não se sobreponha aos demais elementos. Uma alternativa é analisar os espectros na região Pt $4d_{5/2}$, $4d_{3/2}$ e Al 2s.

Tabela 5.5: Parâmetros de XPS dos catalisadores $1\text{Pt}/x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do suporte Al_2O_3 .

Amostras	Energia de ligação – EL (eV)					Ce/Sm
	O1s	Al2s	Ce3d _{5/2}	Sm3d _{5/2}	Pt4d _{5/2}	
Pt/Sm-Al*	530,4 (3,34) ^a	118,4	-	1082,4	314,7	-
Pt/SmAl**	530,6 (2,92)	118,6	-	1083	313,9	-
Pt/9Sm3CeAl*	530,1 (3,34)	118,1	881,8	1082,4	314,8	0,28
Pt/9Sm3CeAl**	530,8 (2,90)	118,7	882,9	1083,0	314,1	0,33
Pt/6Sm6CeAl*	530,3 (3,18)	118,3	881,7	1082,6	315,0	1,50
Pt/6Sm6CeAl**	530,7 (2,83)	118,8	881,7	1083,1	314,4	1,25
Pt/3Sm9CeAl*	530,4 (3,21)	118,4	881,6	1082,4	314,8	3,00
Pt/3Sm9CeAl**	530,7 (2,96)	118,6	882,0	1083,1	314,0	2,50
Pt/12CeAl*	530,1 (3,32)	118,3	882,0	-	314,9	-
Pt/12CeAl**	530,6 (3,01)	118,6	882,0	-	314,0	-
Al_2O_3 (calcinação 500°C)	530,3 (3,30)	118,3				
Al_2O_3 **	530,7 (3,05)	118,6				

* Catalisadores Oxidados ** Catalisadores reduzidos a 500°C sob H_2 .

^a Valores de largura a meia altura.

A energia de ligação da Pt $4d_{5/2}$ está entre 314,7 e 315,0 eV para os catalisadores oxidados. Comparando-se as EL da Pt $4d_{5/2}$ dos catalisadores oxidados deste estudo com dados obtidos da literatura (315,3 eV) pode-se concluir que existe espécies de Pt^{2+}

na superfície do catalisador [48]. Os valores experimentais estão bem próximos da literatura considerando variações no aparelho utilizado e na calibração de referência, o que acarreta em um erro de 0,2 eV. Os valores obtidos para Pt^{4+} é de 317,0 eV, ou seja, valores muito mais elevados do que os obtidos para estas amostras [48].

Nos catalisadores reduzidos as EL da $Pt\ 3d_{5/2}$ se encontram na faixa de 313,9 – 314,4 eV, ou seja, levemente deslocados para menor valor de EL em comparação com as amostras calcinadas, mostrando que há uma maior densidade eletrônica na Pt e portanto que a Pt se encontra mais reduzida. Estes valores são um pouco maiores do que o reportado para Pt^0 (313,5 eV) [43], o que significa que a Pt mantém algum caráter δ^+ .

De acordo com Uwamino [49], a EL do $Sm\ 3d_{5/2}$ para o óxido de samário é de 1084 eV. Os valores obtidos para os catalisadores desta série se encontram abaixo dos reportados na literatura, possivelmente devido à diferente composição destes catalisadores, o que demonstra que há interações entre os componentes do catalisador. Os valores destas energias nas amostras oxidadas são menores do que nas amostras reduzidas, o que possivelmente indica que a redução da Pt alteraria a densidade eletrônica do suporte por manterem uma interface. Adicionalmente, a alteração da composição da superfície durante a redução poderia influenciar a EL do Sm.

A EL do $Al\ 2s$ está próximo a 118,2 eV e desloca-se para maior valor com o tratamento sob atmosfera redutora. Este comportamento é similar ao descrito para o $Sm\ 3d_{5/2}$, onde a interação entre os elementos ou a alteração do catalisador durante a redução promoveria uma mudança na sua densidade eletrônica causando esse deslocamento na EL.

Os valores experimentais das razões atômicas Ce/Sm calculadas pelo XPS em função das razões atômicas no *bulk* estão plotadas na Figura 5.9.

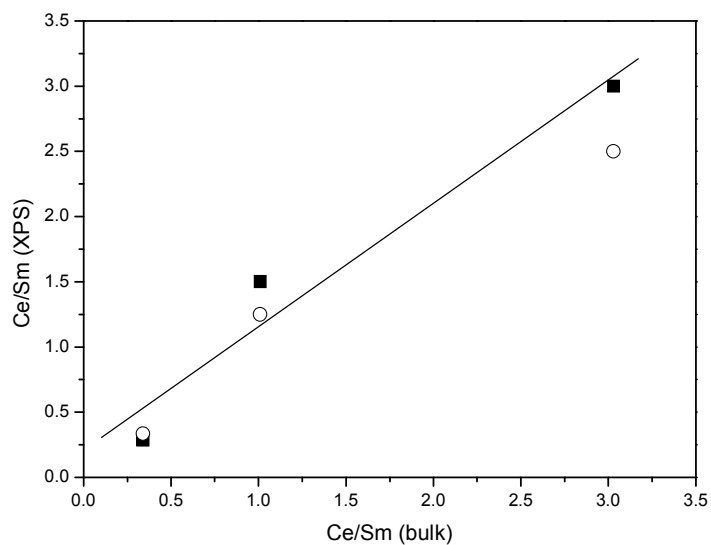


Figura 5.9: Razões atômicas Ce/Sm calculadas pelo XPS em função das razões atômicas no bulk dos catalisadores Pt/9Sm3CeAl, Pt/6Sm6CeAl e Pt/3Sm9CeAl: ■ oxidados (350°C) e ○ reduzidos (500°C).

Nos catalisadores oxidados e reduzidos podemos observar um comportamento interessante quando analisamos a razão Ce/Sm. Para ambos observamos uma relação linear entre a razão Ce/Sm calculada pelo XPS e a razão de composição do *bulk*.

Estes resultados sugerem que ambos os promotores óxidos se encontram nas proporções esperadas na superfície do catalisador, sem a deposição preferencial de um deles.

O espectro de XPS na região do Ce 3d para os catalisadores que contém diversos teores de CeO₂ estão representados nas partes A e B da Figura 5.10. As energias de ligação para o Ce 3d_{5/2} estão listadas na Tabela 5.5.

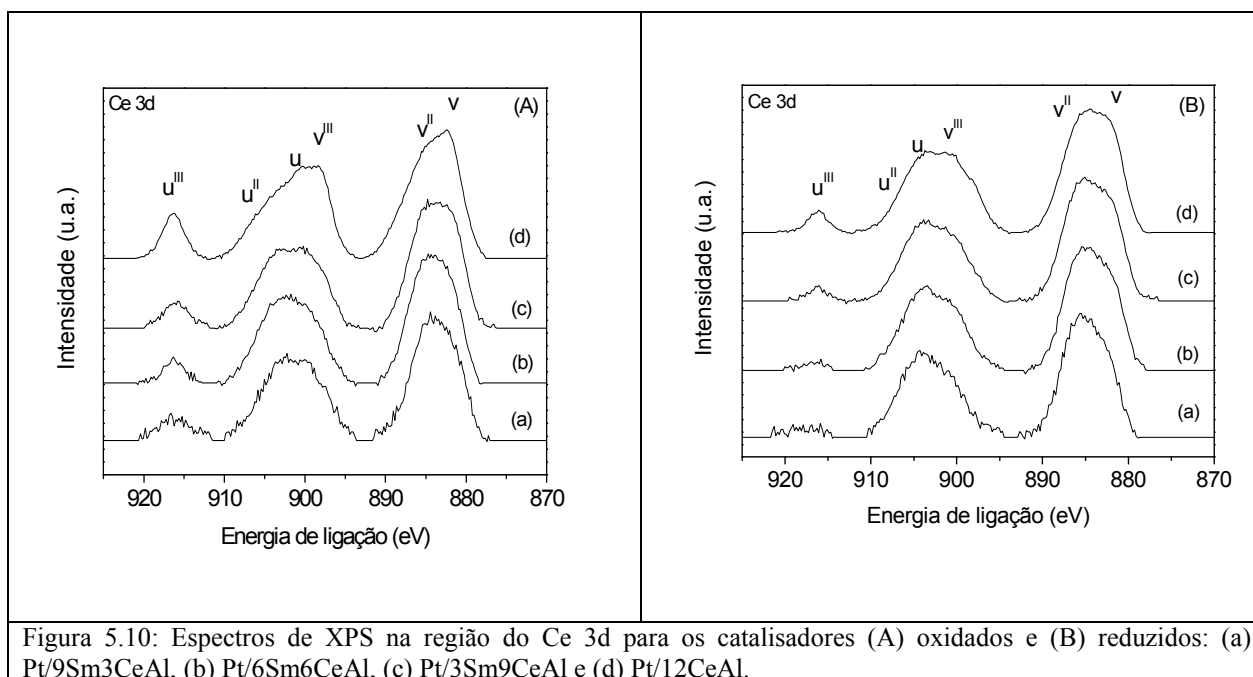


Figura 5.10: Espectros de XPS na região do Ce 3d para os catalisadores (A) oxidados e (B) reduzidos: (a) Pt/9Sm3CeAl, (b) Pt/6Sm6CeAl, (c) Pt/3Sm9CeAl e (d) Pt/12CeAl.

O espectro de XPS do Ce 3d é complexo e possui seis componentes que correspondem a três pares de spin-dubletos de orbital. Devido à baixa resolução dos espectros, esses componentes não são bem visualizados: v representa a contribuição do Ce 3d_{5/2} e u representa a contribuição do Ce 3d_{3/2}.

As energias de ligação em aproximadamente 881,7, 887,3 e 897,6 eV correspondem aos componentes v, v^{II} e v^{III}, respectivamente, do Ce3d_{5/2}. Esses dados estão em acordo com o reportado por Riguetto e Feio [50,51] em catalisadores de Pt e Pd, respectivamente. Os valores das componentes do Ce 3d_{3/2}, u, u^{II}, e u^{III} são de aproximadamente 900,3, 906,2 e 916,2 eV e também se encontram próximos ao reportado em estudos anteriores [50,51]. Fujimori [52] atribuiu os picos v^{III} (u^{III}) à transição do estado inicial 4f⁰ ao estado final 4f⁰. O pico v (u) corresponde à transição do estado inicial 4f^I ao estado 4f^I final e v^I e v^{II} (u^I e u^{II}) aos estados finais 4f².

A fração da área total da região do Ce3d (Ce3d_{5/2} e Ce3d_{3/2}), que corresponde ao pico u^{III}, pode ser correlacionada à quantidade relativa de Ce⁴⁺ nas amostras [53]. Assim, é possível notar, através da Figura 5.10, que há um aumento na intensidade do pico u^{III} com o aumento do teor de céria, o que significa que a quantidade relativa de Ce⁴⁺ é crescente. A partir das figuras para os catalisadores oxidados e reduzidos pode-se notar que houve uma redução de Ce⁴⁺, evidenciada pela diminuição da intensidade do pico u^{III} após o tratamento sob H₂ a 500°C.

Nenhum comportamento é observado no deslocamento das EL do Ce 3d_{5/2} com adição de CeO₂ ao suporte. Porém, pode-se notar que em alguns catalisadores se observa um deslocamento positivo das EL nas amostras reduzidas. Esse deslocamento pode ser um indicio de que haja uma transferência de elétrons do suporte à Pt, devido à existência de interação entre Pt e céria.

Os espectros de XPS do O1s para os catalisadores Pt/xSm_yCeAl oxidados e reduzidos estão representados na Figura 5.11 (A) e (B), respectivamente. As energias de ligação dos elétrons do orbital 1s do O estão listados na Tabela 5.5.

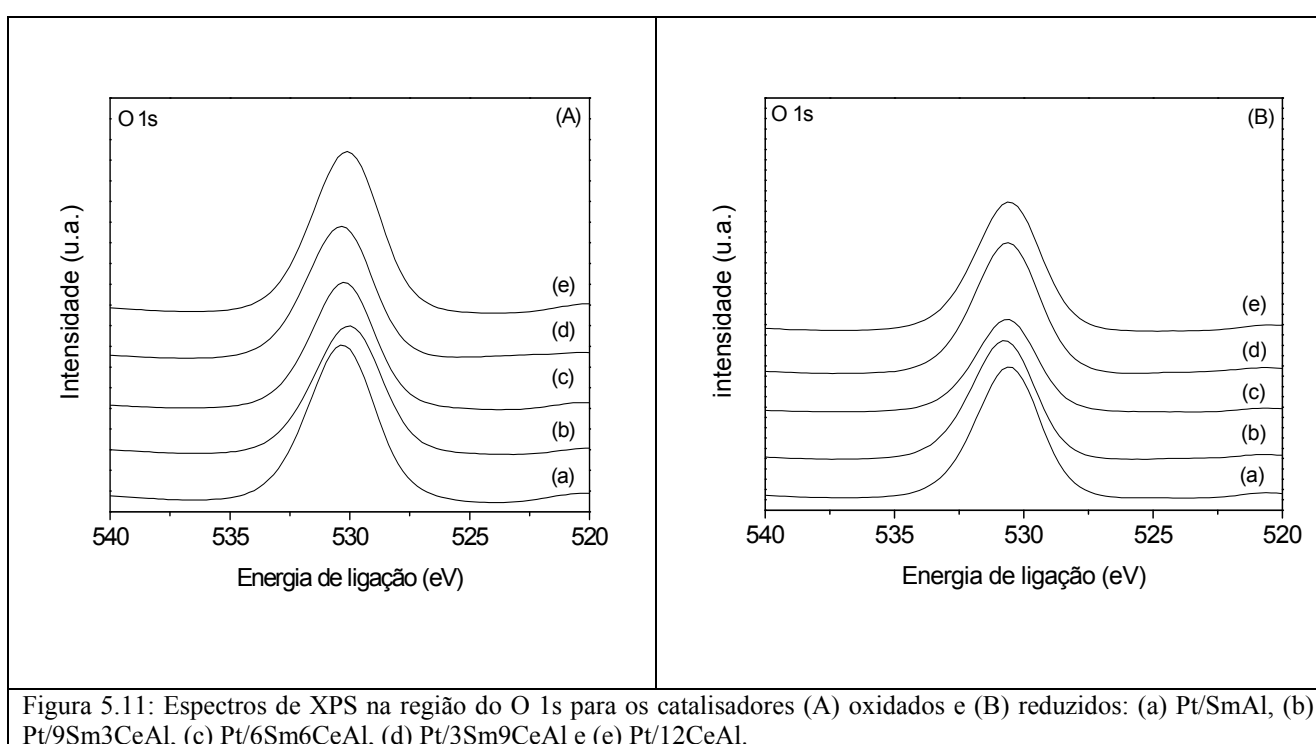


Figura 5.11: Espectros de XPS na região do O 1s para os catalisadores (A) oxidados e (B) reduzidos: (a) Pt/SmAl, (b) Pt/9Sm3CeAl, (c) Pt/6Sm6CeAl, (d) Pt/3Sm9CeAl e (e) Pt/12CeAl.

Os espectros do O1s das diferentes amostras mostram picos simétricos. Os valores de largura a meia altura apresentados na Tabela 5.5, se mantêm praticamente iguais para todas as amostras oxidadas (3,3) e reduzidas (2,9), ou seja, nenhuma evidência de sobreposição dos picos do O 1s devido à contribuição do oxigênio dos diferentes óxidos promotores foi observada nas amostras.

A ligação Pt–O–M (onde M é o cátion no suporte) é a chave da interação Pt–óxido–suporte. Desta forma, é razoável supor que a densidade eletrônica do oxigênio no suporte exerce grande influência na força da ligação Pt–O–M. Assim, a densidade eletrônica do oxigênio no suporte poderia controlar o processo de sinterização das partículas de Pt suportadas [54].

Os suportes promovidos não apresentam uma menor EL do O1s quando comparados com a alumina (valores apresentados na Tabela 5.5). Este fato é um indício de que não há uma maior densidade eletrônica nestes oxigênios e, conseqüentemente, não há uma maior interação Pt–O–M nos suportes promovidos com Sm₂O₃ e CeO₂. Como esse deslocamento não é observado, uma vez que a EL do O1s nas amostras oxidadas varia de 530,1 a 530,4 eV e nas amostras reduzidas está entre 530,6 e 530,8 eV, pode-se afirmar que não há um fortalecimento da ligação Pt–óxido–suporte com a adição ou alteração no teor dos promotores óxidos [54].

5.7. Reação de oxidação parcial do metano

A conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano para os catalisadores Pt/SmAl e Pt/Al está apresentada na Figura 5.12.

Através da Figura 5.12 pode-se notar que todas as amostras apresentam um aumento na conversão de metano, atingindo seu valor mais alto após as primeiras 2 horas de exposição aos reagentes. Essa ativação inicial pode ocorrer devido a alterações nas propriedades texturais do suporte quando submetido a altas temperaturas, uma vez que o catalisador pronto foi calcinado a 350° C e a reação acontece a 800° C [55]. Adicionalmente, a presença de espécies deficientes em oxigênio, que possuem ligações Pt-O mais fortes e aumentam sua concentração de O durante reações de combustão, também podem levar a esse período de ativação inicial [56]. Em relação à estabilidade, não se observa qualquer desativação dos catalisadores contendo Sm₂O₃ com o tempo de reação. Estudos anteriores mostraram que catalisadores de Pt suportados em alumina sol-gel apresentam uma desativação quando submetidos a testes de estabilidade em condições similares a este trabalho [5] e esse comportamento se confirma na Figura 5.12.

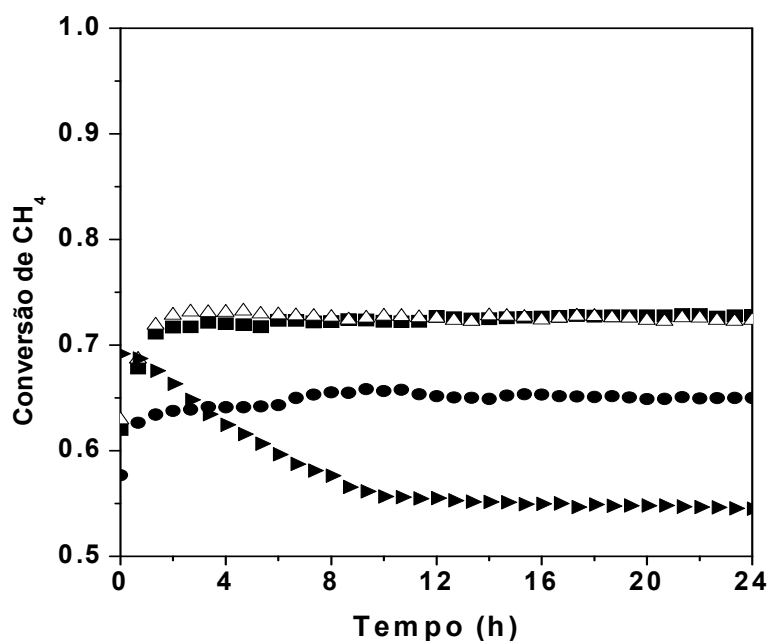


Figura 5.12: Conversão de CH₄ em função do tempo de reação para os catalisadores: ►Pt/Al, ● Pt/SmAl(sol-gel), ■ Pt/Sm-Al e △ Pt/SmAl(950).

Análises de Espectroscopia Eletrônica de Raios X (XPS) realizadas em estudos anteriores mostram que os valores de EL do O1s são similares em óxidos de Al e Sm [5,57]. Confirmando os resultados reportados anteriormente, as análises de XPS realizadas neste estudo para o catalisador Pt/SmAl e para o suporte Al₂O₃ sol-gel mostram que a EL do O1s praticamente não se altera, sugerindo densidades eletrônicas similares nas diferentes amostras. Portanto, a alta estabilidade dos catalisadores contendo samário não pode ser associada ao ancoramento das partículas de Pt devido a essas similaridade nas densidades eletrônicas do O1s no catalisador contendo samário e no suporte alumina sol-gel.

A desativação do catalisador Pt/Al na reação de oxidação parcial do metano pode ser atribuída ao aumento de deposição de carbono nas partículas metálicas [58] ou à aglomeração das partículas do metal.

Os mecanismos envolvidos na reação de OPM podem gerar carbono ativo que pode ser removido pela ligação com O* da superfície produzindo CO. Trabalhos anteriores [5,51,59] mostram que a estabilidade observada em catalisadores pôde ser explicada pela formação de um aduto, resultante da união direta das moléculas da fase ativa e do suporte, que contribui para a oxidação de carbono na superfície da Pt pela transferência de O*, resultando em uma maior acessibilidade aos sítios de Pt pelo CH₄. De forma similar ao descrito para os catalisadores de Pt/La₂O₃-Al₂O₃ [5], onde Araujo observa a formação de espécies LaPt_xO,

seria possível a formação de um aduto de $(Pt)_nSmO_x$, que impediria a desativação das amostras contendo Sm_2O_3 . Ainda similarmente ao encontrado por Araujo [5], que observou a formação de aluminatos de lantânio, é possível que a alumina esteja sendo estabilizada pela formação de aluminatos de samário na superfície, o que confere alta estabilidade térmica ao suporte, suprimindo assim a mobilidade e coalescência das partículas. Porém, essas espécies não podem ser confirmadas nestes catalisadores. Para isso, seriam necessárias caracterizações adicionais, como cálculo do TOF_{CH_4} através da reação de reforma a vapor do metano, espectroscopia de RMN Al^{27} e espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO).

Nota-se também que a amostra Pt/Sm-Al sol-gel mostra uma conversão menor do que as impregnadas, o que condiz com a densidade de sítios ativos da Pt medida através da reação de desidrogenação do cicloexano.

Os valores de seletividade para o CO e o CO_2 são mostrados na Figura 5.13.

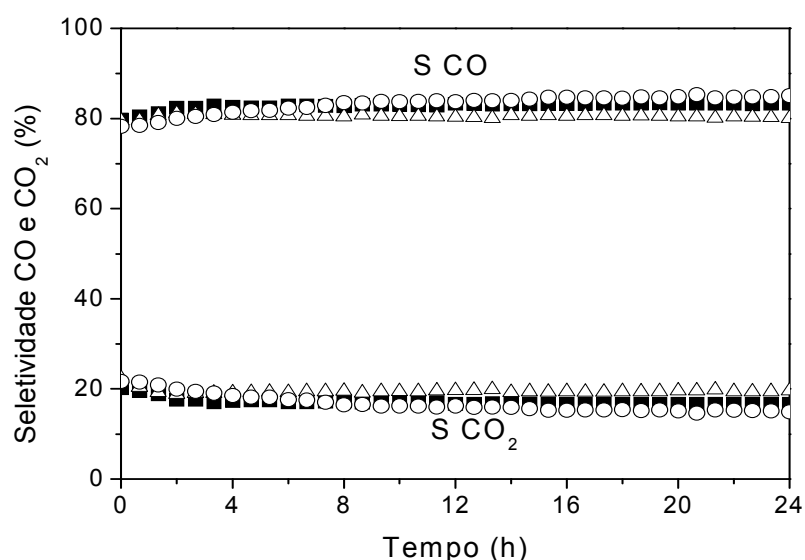


Figura 5.13: Seletividade em função do tempo dos catalisadores: ■ Pt/SmAl, ○ Pt/SmAl (sol-gel) e △ Pt/SmAl (950).

Nota-se que os resultados de seletividade para a formação de CO e CO_2 acompanharam o comportamento da conversão durante todo período de reação, se mantendo praticamente estáveis depois das primeiras 2 horas sob fluxo de reação. Apesar da menor conversão apresentada pelo catalisador sol-gel, este mostrou uma seletividade relativamente maior para CO.

A Figura 5.14 apresenta a razão H_2/CO para os catalisadores com 12% (m/m) de óxido de samário.

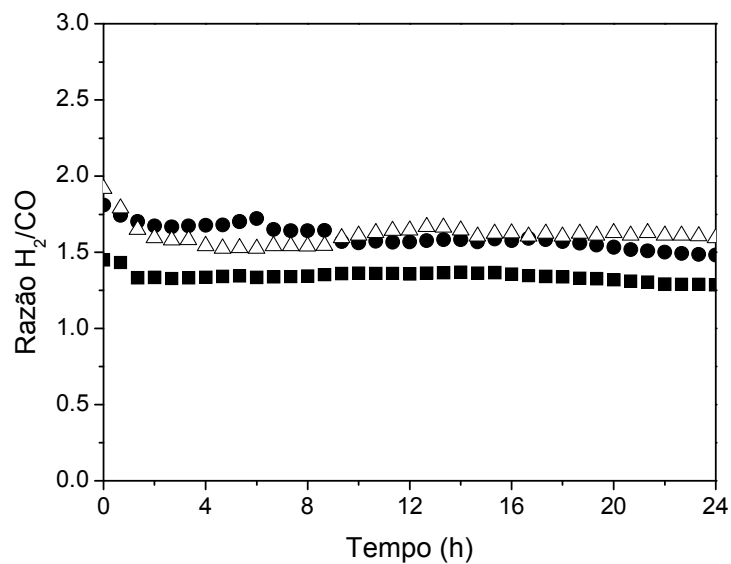


Figura 5.14: Razão de formação H_2/CO durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores \blacksquare Pt/SmAl, \bullet Pt/SmAl (sol-gel) e Δ Pt/SmAl (950).

Percebe-se que as amostras apresentaram razões H_2/CO abaixo de dois, valor esperado para esta reação. De acordo com o descrito na literatura [60], esse valor encontra-se próxima ao desejado para a Síntese de Fischer-Tropsch.

A Figura 5.15 mostra os testes de estabilidade catalítica na reação de oxidação parcial do metano para catalisadores $1\text{Pt}/x\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

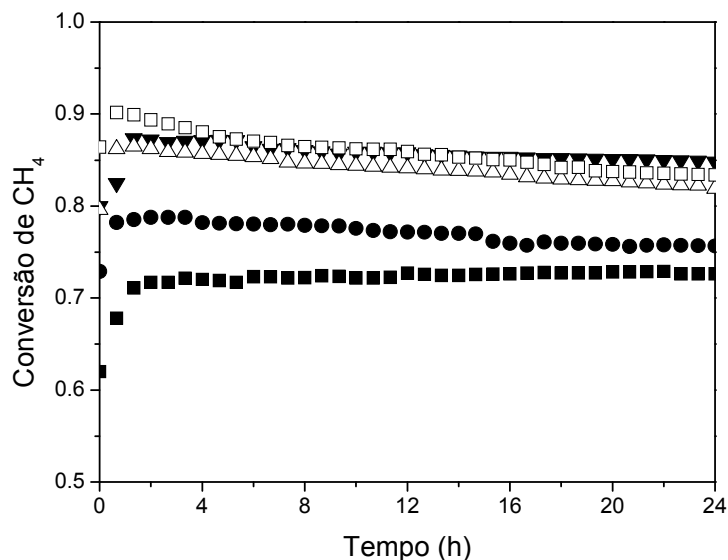


Figura 5.15: Conversão de CH_4 em função do tempo de reação para os catalisadores: ■ Pt/SmAl, ● Pt/12CeAl, ▼ Pt/9Sm3CeAl, □ Pt/6Sm6CeAl, △ Pt/3Sm9CeAl.

Nota-se que os catalisadores contendo ambos os promotores óxidos se mostraram mais ativos. Como visto nos resultados de desidrogenação do cicloexano, esses catalisadores possuem uma maior densidade de sítios de Pt. Pode-se notar também que os catalisadores contendo promotores são altamente estáveis, sendo mais estáveis quanto maior o teor de Sm_2O_3 .

Analisando-se as EL do O1s medidas pelo XPS para estas amostras, é possível afirmar que a densidade eletrônica do O1s não se altera com a mudança do teor dos promotores óxidos e, adicionalmente, os valores de EL nos catalisadores permanecem muito próximos aos valores encontrados para a alumina. Assim, a maior estabilidade observada com o aumento do teor de Sm não pode ser justificada através de um aumento na força de ligação Pt-O-Sm, a qual dificultaria a difusão da Pt oxidada [54]. Conseqüentemente, é possível que essa estabilização dos catalisadores contendo Sm_2O_3 e/ou CeO_2 deve ser promovida pelo impedimento da mobilidade do suporte, que previne a migração e coalescência dos cristais metálicos [59]. Contudo, com a diminuição do teor de Sm_2O_3 e aumento do teor de CeO_2 , pode-se observar uma leve desativação durante as 24 horas de reação.

Análises de XPS [61] mostram que a energia da ligação Ce-O-Pt favorece o ancoramento das partículas de Pt quando comparada com a ligação Sm-O-Pt. Entretanto, nenhum indício do fortalecimento desta ligação é encontrado através das EL medidas nas análises de XPS para estes catalisadores. Um mecanismo de sinterização das partículas propõe que a instabilidade do suporte facilite a migração e coalescência das partículas metálicas [62]. É possível que a diminuição do teor do promotor estrutural de Sm_2O_3 esteja facilitando essa mobilidade, já que ele se mostrou eficiente em manter as propriedades estruturais do suporte.

Como o mecanismo de remoção de coque da superfície pela oxidação do carbono depositado deve ser maximizado com a presença de CeO_2 , devido a sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, é improvável que essa pequena desativação observada deva ocorrer então, devido à deposição de coque. Além disso, as análises de ATG dos catalisadores pós-reação de OPM não evidenciam uma perda de massa considerável na região oxidação de espécies carbonáceas, quando comparada com a perda de massa apresentada pelos suportes.

Pode-se concluir que, apesar de discreta desativação, a adição de Sm_2O_3 juntamente com CeO_2 leva à formação de um material muito ativo e relativamente estável, com uma grande densidade de sítios de Pt.

Os catalisadores suportados somente em Sm_2O_3 ou CeO_2 mostram uma menor conversão, possivelmente por possuírem uma menor densidade de sítios de Pt quando comparados com os catalisadores suportados em ambos os óxidos.

A Figura 5.16 apresenta a seletividade para a formação de CO e CO₂ durante as 24 horas de reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores Pt/xSm₂O₃yCeO₂-Al₂O₃, sendo x = 0, 3, 6, 9 e 12% em massa.

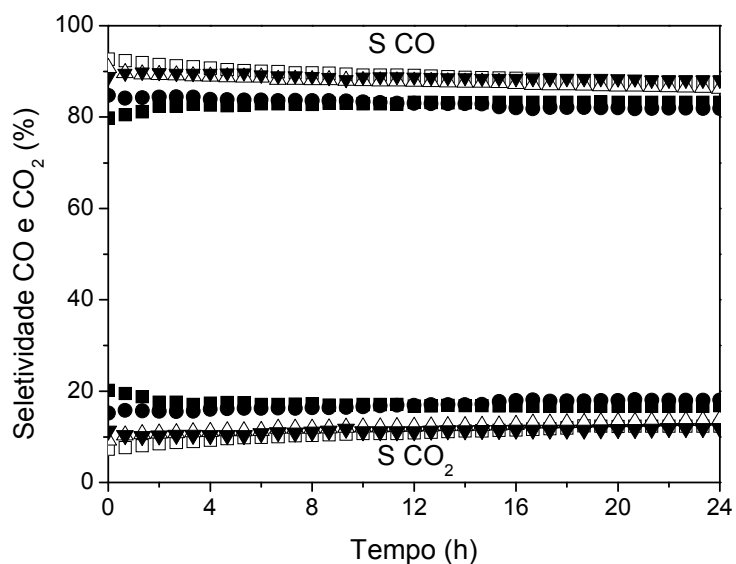


Figura 5.16: Seletividade em função do tempo para os catalisadores: ■ Pt/SmAl, ● Pt/12CeAl, ▼ Pt/9Sm3CeAl, □ Pt/6Sm6CeAl, △ Pt/3Sm9CeAl.

Nota-se que os resultados de seletividade para a formação de CO e CO₂ se encontram condizentes com os resultados dos testes catalíticos, sendo os catalisadores com ambos os óxidos mistos os mais seletivos para o CO.

A Figura 5.17 apresenta a razão H_2/CO para os catalisadores com diferentes teores de óxido de samário e cério.

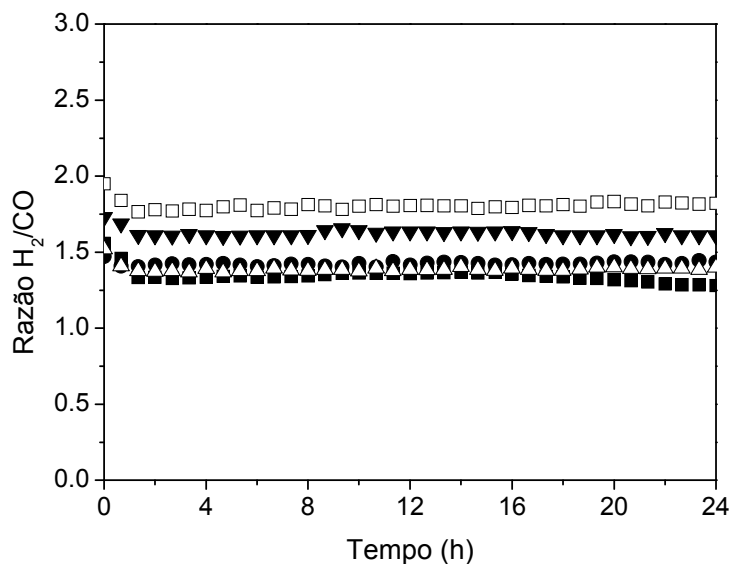


Figura 5.17: Razão de formação H_2/CO durante a reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores: ■ Pt/SmAl, ● Pt/12CeAl, ▼ Pt/9Sm3CeAl, □ Pt/6Sm6CeAl, △ Pt/3Sm9CeAl.

Similarmente aos catalisadores de Sm_2O_3 , nota-se que as amostras apresentaram razões H_2/CO abaixo de dois. Porém, há diferenças nas razões H_2/CO apresentadas pelos catalisadores com a mudança dos teores de Sm_2O_3 e CeO_2 . Enquanto a reação de OPM ocorre, paralelamente também ocorre a reação de deslocamento gás-água. De acordo com Chen [63], diversos parâmetros afetam o desempenho desta reação, sendo o tipo de catalisador um parâmetro importante.

Panagiotopoulou [64] obtém evidências de que o metal componente do suporte óxido está diretamente envolvido no mecanismo da reação de deslocamento gás-água e possui papel significativo na determinação do desempenho catalítico do metal nobre suportado. Adicionalmente, também foi possível se observar neste estudo que a atividade da Pt na reação de deslocamento gás-água depende fortemente das características físico-químicas do metal componente do suporte óxido e, aumenta de uma a duas vezes em ordem de magnitude, quando a Pt é suportada em um metal redutível comparada a um metal irredutível.

Apesar de a céria possuir propriedades redox que permitem que altere seus estados de oxidação, não se observa um comportamento progressivo nas razões H_2/CO obtidas para os catalisador com o aumento do teor deste promotor óxido, sendo o catalisador

Pt/6Sm6CeAl o que apresenta a maior razão H_2/CO , e portanto, o que mais favorece a reação de deslocamento gás-água.

6. Conclusões

- ✓ O método de síntese sol-gel gerou aluminas com estrutura tipo boemita que, quando calcinadas, sofreram transições para γ - Al_2O_3 . Essas aluminas são altamente estabilizadas pela presença de Sm(III).
- ✓ O método de preparação da alumina calcinada a 500°C e posteriormente impregnada com o promotor óxido e metal se mostrou o mais eficiente por gerar um material com elevada área superficial e a mais alta densidade de sítios. Enquanto que o catalisador sol-gel apresentou a menor densidade de sítios de Pt e a alumina calcinada a 950°C apresentou baixa área superficial.
- ✓ A alta estabilidade dos catalisadores contendo Sm_2O_3 pode ser designada à formação de um aduto $(\text{Pt})_n\text{SmO}_x$ que contribui para a oxidação de carbono na superfície da Pt, resultando em uma maior acessibilidade dos sítios de Pt pelo CH_4 . Adicionalmente, é possível que a formação de aluminatos de samário na superfície da alumina confiram uma maior estabilidade térmica a este suporte, suprimindo a coalescência das partículas de Pt, como observado para catalisadores suportados em La_2O_3 - Al_2O_3 [5]. Porém caracterizações adicionais devem ser feitas para confirmar a presença destas espécies.
- ✓ Os catalisadores contendo ambos os óxidos de samário e cério exibiram as maiores áreas superficiais e densidade de sítios, sendo conseqüentemente os mais ativos para a reação de oxidação parcial do metano.
- ✓ Os dados de XPS mostram que a Pt nas amostras reduzidas mantém um caráter δ^+ , devido à interação com o suporte. Além disso, a elevada estabilidade dos catalisadores $\text{Pt}/x\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $y\text{CeO}_2$ - Al_2O_3 durante a reação de OPM não deve ser causada pelo ancoramento da Pt, devido à similaridade da densidade eletrônica do O1s nos diferentes catalisadores e na alumina sol-gel. Sendo assim, é possível que a alumina esteja sendo estabilizada pela adição dos promotores óxidos, principalmente o Sm_2O_3 .
- ✓ Os resultados levam a crer que a discreta desativação apresentada pelos catalisadores contendo menor teor de Sm_2O_3 deve ser devido à aglomeração de partículas de Pt, pela diminuição da estabilidade do suporte. Porém caracterizações adicionais devem ser feitas para confirmar este mecanismo.
- ✓ Todos os resultados sugerem que a interface metal-suporte e a composição do suporte possuem um papel importante na estabilidade e atividade dos catalisadores.

7. Objetivos para trabalhos futuros

Para a conclusão do presente trabalho, técnicas de caracterizações adicionais devem ser realizadas.

- ✓ Medidas da energia de ativação e cálculo do TOF por meio da reforma a vapor do metano;
- ✓ Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO);
- ✓ Caracterizações *in situ* através de espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES (X-ray absorption near edge structure) e na região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure);
- ✓ Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos catalisadores antes e após reação de OPM.

Assim, objetiva-se esclarecer melhor como o comportamento do catalisador é afetado por sua estrutura e composição.

8. Referências bibliográficas

- [1] PANTU, P.; GAVALAS, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 253–260, 2002.
- [2] WANG, S.; LU, G.Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 19, p. 267, 1998.
- [3] PINO, L. et al. A Comparative Study of Pt/CeO₂ Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas for Application in Fuel Cell Electric Vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 135-146, 2003.
- [4] SANTOS, A. C. S. F. et al. The Effect of Ceria Content on the Performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts in the Partial Oxidation of Methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 290, p.123-132, 2005.
- [5] ARAUJO, J.C.S. et al. The Effects of La₂O₃ on the Structural Properties of La₂O₃-Al₂O₃ Prepared by the Sol-gel Method and on the Catalytic Performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards Steam Reforming and Partial Oxidation of Methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 552–562, 2008.
- [6] VAZQUEZ, A. et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ Sol-gel derived Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 167, p. 91-99, 2001.
- [7] HORMES, J. et al. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Measurements of Ceria-based Solid Electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 136–137, p. 945–954, 2000.
- [8] LEITENBURG, C. et al. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutene. *Applied Catalysis A: General*, v. 139, p. 161-173, 1996.
- [9] TROVARELLI, A. et al. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, v. 50, p. 353-367, 1999.

- [10] TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.* v. 38, p. 439, 1996.
- [11] HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 14–25, 1998.
- [12] HARRISON, B.; DIWELL, A.F.; HALLET, C. Promoting platinum metals by ceria Metal-support interactions in autocatalysts. *Platinum. Met. Rev.*, v. 32, p. 73, 1998.
- [13] OZAWA, M.; KIMURA, M. Effect of cerium addition on the thermal stability of gamma alumina support. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 9, p. 291, 1990.
- [14] DIWELL, A.F. et al. The Role of Ceria in Three-Way Catalysts *Stud. Surf. Sci. Catal*, v. 71, p. 139, 1991.
- [15] GANDHI, H.S.; SHELEF, M. The Role of Research in the Development of New Generation Automotive Catalysts *Stud. Surf. Sci. Catal*, v. 30, p.199, 1987.
- [16] FORNASIERO, P. et al. Metal-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions as Innovative Catalysts for Automotive Catalytic Converters. *Catalysis Today*, v. 29, p. 47, 1996.
- [17] BRINKER, C.J.G.; SCHERER, W. *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. Academic Press, New York, 1990.
- [18] LIVAGE, J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today*, v. 41, p.3, 1998.
- [19] MILLER, J.B.; KO, E.I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. *Catalysis Today*, v. 35, p.269, 1997.
- [20] GONZALEZ, R.D.; LOPÈZ, T.; GÓMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 35, p.293, 1997.
- [21] HICKMAN, D.A.; SCHMIDT, L.D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths. *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 267, 1992.

- [22] PRETTRE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M. Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, v. 42, p. 335, 1946.
- [23] BAITAO, L. et al. Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane. *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 144-155, 2007.
- [24] YAN, Q.G. et al. Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 247-259, 2004.
- [25] FANGLI, S. et al. Influence of Supports on Catalytic Performance and Carbon Deposition of Palladium Catalyst for Methane Partial Oxidation. *Journal of Rare Earths*, v. 25, p. 316-320, 2007.
- [26] SALAZAR-VILLALPANDO, M.D.; BERRY, D.A.; GARDNER, T.H. Partial oxidation of methane over Rh/supported-ceria catalysts: Effect of catalyst reducibility and redox cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 2695-2703, 2008.
- [27] CLARIDGE, J.B. et al. York, Alexander T. Ashcroft and Peter D. Battle: A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters*, v. 22, n. 4, 1993.
- [28] ARAÚJO, J. C. S. **Efeito do teor de Pt e La₂O₃ no desempenho de catalisadores de Pt/La₂O₃-Al₂O₃ na reforma a vapor e oxidação parcial do metano.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [29] DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ Loading on the Surface and Catalytic Behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 135, 2003.
- [30] RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 109-116, 2004.

- [31] JIANG, Z. et al. Evidence for perimeter sites over SmO_x -modified Rh(100) surface by CO chemisorption. *Surface Science*, v. 565, p. 269–278, 2004.
- [32] CHOUDHARY, V. R. et al. Oxidative Conversion of Methane to CO and H_2 over Pt and Pd containing Alkaline and Rare Earth Oxide Catalysts. *Fuel*, v. 77, p. 1477, 1998.
- [33] GÓMEZ-SAINERO, L. M. et al. Investigation of Sm_2O_3 – CeO_2 Supported Palladium Catalysts for the Reforming of Methanol: The Role of the Support. *Applied Catalysis A: General*, v. 294, p. 177–187, 2005.
- [34] LI, Y. et al. Properties of Sm_2O_3 – ZrO_2 composite oxides and their catalytic performance in isosynthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 319, p. 119–127, 2007.
- [35] YAO, H.C.; YAO, Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 254-265, 1984.
- [36] NAKUTA, N. et al. Oxygen storage capacity (OSC) of aged Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts: roles of Pt and CeO₂ supported on Al₂O₃. *Applied Surface Science*, v. 121-122, p. 408-412, 1997.
- [37] ANEGGI, E. et al. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408–412, p. 1096-1102, 2006.
- [38] RINALDI, R. et al. Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, v. 244, p. 92-101, 2006.
- [39] DAMYANOVA, S. et al. Characterization of Ceria-coated Alumina Carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, 2002.
- [40] TERRIBILE, D. et al. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions. *Catalysis Today*, v. 47, p. 133-140, 1999.
- [41] FOEX, M.; TRAVERSE, J. P. Polymorphism of Rare Earth Sesquioxides at High Temperatures. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, v. 89(2), p.184-205, 1966.

- [42] MONTEIRO, R.S.; DIEGUEZ, L.C.; SCHMAL, M. The role of precursors in the oxidation of carbon oxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, v. 65, p.77-89, 2001.
- [43] SHYU, J.Z.; OTTO, K. Identification of platinum phases on γ -alumina by XPS. *Applied Surface Science*, v.32, n.1-2, p.246-252, 1988.
- [44] TIERNAN, M.J.; FIMLAYSON, O.E. Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts *Appl. Catal. B: Environ*, v. 19, p. 23, 1998.
- [45] WANG, J.A. et al. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 299, 1999.
- [46] VAUDRY, F.; KHODABANDEH, S.; DAVIS, M. Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials. *Chem. Mater*, v. 8, p. 1451, 1996.
- [47] FITZGERALD, J.J. et al. Dehydration Studies of a High-Surface-Area Alumina (Pseudo-boehmite) Using Solid-State ¹H and ²⁷Al NMR. *Journal of American Chemical Society*, v.119, p.7832, 1997
- [48] SHYU, J.Z.; OTTO, K. Characterization of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts Containing Ceria. *Journal of Catalysis*, v. 115, p. 16-23, 1989.
- [49] UWAMINO, Y.; ISHIZUKA, T. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Rare-Earth Compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 34, p. 67-78, 1984.
- [50] RIGUETTO, B.A. et al. Surface Behavior of Alumina-Supported Pt Catalysts Modified with Cerium as Revealed by X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of CO Adsorption. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 5349-5358, 2004.
- [51] FEIO, L.S.F. et al. Partial Oxidation and Autothermal Reforming of Methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 183-192, 2008.

- [52] FUJIMORI, A. *4f*- and Core-level Photoemission Satellites in Cerium Compounds. *Phys. Rev. B*, v. 27, p. 3992, 1983.
- [53] SHYU, J.Z.; WEBER, W.H., GANDHI, H.S. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria. *J. Phys. Chem.*, v. 92, p. 4964, 1988.
- [54] NAGAI, Y. et al. Sintering Inhibition Mechanism of Platinum Supported on Ceria-Based Oxide and Pt-Oxide-Support Interaction. *Journal of Catalysis*, v. 242, p. 103–109, 2006.
- [55] PRIETO, P.J.S. **Nanopartículas de Pt suportadas em Al₂O₃ e CeO₂-Al₂O₃: síntese, caracterização propriedades catalíticas para reforma do metano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [56] FUJIMOTO, K. et al. Structure and Reactivity of PdOx/ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures. *Journal of Catalysis*, v. 179, p.431-442, 1998.
- [57] WANG, K. et al. Autothermal oxidative coupling of methane on the SrCO₃/Sm₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 807-810, 2009
- [58] MATTOS, L.V. et al. Partial Oxidation of Methane on Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, p. 245, 2002.
- [59] FERREIRA, A.P. et. al. The effects of CeO₂ on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by *in situ* temperature resolved XAFS and TEM analysis. *Journal of Catalysis*, v. 263, p.335-344, 2009.
- [60] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, v. 63, p.159, 2000.
- [61] CRIST, B. Vincent. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, The elements and Native Oxides.* ed. Wiley. 2000.
- [62] DATYE, A.K. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: what do they tell us about the sintering mechanism? *Catalysis Today*, v. 111, p. 59-67, 2006.

[63] CHEN, W.H.; HSIEH, T.C.; JIANG, T.L. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2801-2808, 2008.

[64] PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D.I. A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite ($\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, MO_x/TiO_2) metal oxide carriers. *Catalysis Today*, v. 127, p. 319-329, 2007.