



**COPPE/UFRJ**

OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO COM CATALISADORES Pt SUPORTADO EM  
ÓXIDOS MISTOS DE FERRO-ZIRCONIA

Ricardo Scheunemann

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Martim Schmal

Fábio Bellot Noronha

Rio de Janeiro  
Outubro de 2009

OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO COM CATALISADORES Pt SUPORTADO EM  
ÓXIDOS MISTOS DE FERRO-ZIRCONIA

Ricardo Scheunemann

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.

---

Prof. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori, D.Sc.

---

Dr.<sup>a</sup> Deborah Vargas Cesar, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2009

Scheunemann, Ricardo

Oxidação Seletiva do CO com catalisadores Pt suportado em óxidos mistos de Ferro-Zirconia/Ricardo Scheunemann. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVI, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Martim Schmal

Fabio Bellot Noronha

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 128-138.

1. Células Combustíveis. 2. Oxidação Seletiva do CO. 3. Óxidos Mistos. I. Schmal, Martin et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta Tese de Doutorado com carinho e muita  
gratidão a minha família que amo,  
aos meus pais Aldino e Maria,  
meu irmão Leandro e minha cunhada Márcia.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço:

Aos meus orientadores, Prof. Martin Schmal e Dr. Fabio Bellot Noronha, pelo incentivo, orientação e dedicação, e por acreditar em mim e no nosso trabalho. E também por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionaram através de seus ensinamentos.

Aos membros da banca que contribuíram para o fortalecimento deste trabalho.

A minha turma de Doutorado 2005/1.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE.

A equipe técnica do NUCAT.

Aos amigos Pedro Paulo Lessa Tojal do Vale e Rafael Araújo da Silva por me ajudarem durante esta caminhada e sempre torcerem pelas minhas conquistas. Seria difícil expressar em palavras o que vocês significam para mim. Muito obrigado!

A minha amiga e irmã Raquel Mendes, por todo seu companheirismo e amizade durante essa longa jornada de estudos.

Aos amigos Thiago e Rodrigo pelo companheirismo e carinho.

A todas as pessoas que de alguma forma tenham acompanhado e contribuído para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ, instituição oficial que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Á Deus.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO COM CATALISADORES Pt SUPORTADO EM ÓXIDOS MISTOS DE FERRO-ZIRCONIA

Ricardo Scheunemann

Outubro/2009

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

Foram preparados óxidos mistos de  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  pelo método de precipitação com diferentes razões molares de Fe/Zr. Catalisadores de Pt suportados sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  foram preparados pelo método de impregnação seca e avaliados na reação de oxidação seletiva do CO. Análises de DRX foram utilizadas com sucesso para identificar as fases cristalinas. Medidas de TPR mostraram que os suportes óxidos reduzem em altas temperaturas e a platina reduz num patamar de temperatura menor. O TPD de CO foi fundamental para avaliarmos o comportamento dos catalisadores frente à adsorção de CO sobre os sítios de platina, bem como quantificar as espécies dessorvidas. Os resultados de quimissorção foram medidos por  $\text{H}_2$  e CO, e consequentemente o grau de dispersão e o tamanho das partículas de platina. As análises de DRIFTS revelaram que o CO é fracamente adsorvido sobre os sítios de Pt, sendo que o  $\text{CO}_2$  formado é proveniente da reação entre CO gasoso e  $\text{O}_2$  adsorvido sobre a platina segundo o mecanismo Eley-Rideal. A Espectroscopia de Mössbauer revelou que as espécies de ferro presentes nos suportes influenciam na redução de  $\text{PtO}_x$ . Sugere ainda a formação de óxidos mistos após a redução. Os resultados mostram que os catalisadores Pt/ $\text{ZrO}_2$ , Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Pt/ $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  são os mais seletivos para a reação  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$  em baixas temperaturas. A atividade intrínseca (TOF) mostrou que os catalisadores 1% Pt/ $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  e 1% Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram os mais ativos comparados ao Pt/ $\text{ZrO}_2$ . Os testes de estabilidade com o tempo de reação mostraram que as amostras não apresentaram desativação por um período de 48h.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SELECTIVE CO OXIDATION USING CATALYSTS Pt SUPPORTED ON MIXED  
OXIDE OF TYPE IRON-ZIRCONIUM

Ricardo Scheunemann

October/2009

Advisors: Martin Schmal

Fabio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

Mixed oxides  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  were prepared by precipitation method with different molar ratios of Fe/Zr. Pt was incorporated by dry impregnation on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  and the all catalysts were evaluated for the selective CO oxidation. XRD results were used to identify crystalline phases. TPR measurements showed that the mixed oxides are reduced at higher temperatures whereas platinum at low temperature, depending on the Fe content. TPD of CO showed the CO desorption capacity on different catalysts and the desorbed species, depending of the metal dispersion determined by chemisorption of  $\text{H}_2$  and CO. DRIFTS analysis revealed that CO is weakly adsorbed on Pt sites, depending of the support and mixed oxides and suggests that  $\text{CO}_2$  formation occurs by reaction between gaseous CO and  $\text{O}_2$  adsorbed on platinum, according to the Eley-Rideal mechanism. Mössbauer spectroscopy revealed that the iron species present in the support influences the reduction of  $\text{PtO}_x$ . It also suggests the formation of mixed oxide after reduction. Results showed that catalysts Pt/ $\text{ZrO}_2$ , Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  are very selective for the  $\text{CO}+\text{H}_2+\text{O}_2$  reaction at low temperatures. The activity based on TOF measurements suggests that the 1% Pt/ $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$  and 1% Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts are the most active compared to the Pt/ $\text{ZrO}_2$ . Stability tests showed that these catalysts did not present significant deactivation for a period of 48 hours.

# ÍNDICE GERAL

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	x
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xvi
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b>	1
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
2.1 Oxidação Seletiva do CO	6
2.2 Catalisadores de Platina	7
2.3 Efeito de Promotores, Natureza dos Suportes e Condições Reacionais	14
2.4 Óxido de Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	27
2.5 Outros Catalisadores	32
2.6 Óxidos Mistos	37
2.7 Óxido Misto (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> )	49
<b>CAPÍTULO III - METODOLOGIA</b>	60
3.1 Métodos de Preparo	60
3.1.1 Preparação dos Suportes	60
3.1.2 Preparação dos Catalisadores	60
3.2 Caracterização dos Suportes e Catalisadores	61
3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	61
3.2.2 Análise Textural (BET)	62
3.2.3 Difração de Raios-X (DRX)	62
3.2.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> )	62
3.2.5 Quimissorção de H <sub>2</sub> e CO	63
3.2.6 Dessorção à Temperatura Programada de CO e da Mistura Reacional	63
3.2.7 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa do CO	64
3.2.8 Espectroscopia de Mössbauer	65
3.2.9 Reação Superficial com Pulsos da Mistura Reacional	66
3.4 Testes Catalíticos	66
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS e DISCUSSÕES</b>	68
4.1 Caracterização dos Materiais	68
4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	68
4.1.2 Análise Textural (BET)	69
4.1.3 Difração de Raio-X (DRX)	71
4.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> )	75
4.1.5 Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD-CO)	82

4.1.6 Quimissorção de CO e H <sub>2</sub>	91
4.1.7. Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa do CO	95
4.1.8 Espectroscopia de Mössbauer	103
4.1.8.1 Espectroscopia de Mössbauer sem Redução das Amostras	103
4.1.8.2 Espectroscopia de Mössbauer com Redução das Amostras	107
4.1.9 Reação Superficial com Pulsos da Mistura Reacional	109
4.2 Testes Catalíticos	112
4.2.1 Atividade Intrínseca (TOF)	121
4.2.2 Seletividade	121
4.2.3 Estabilidade Catalítica	124
<b>CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	125
5.1 Conclusões	125
5.2 Sugestões	127
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	128
<b>APÊNDICE</b>	139

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Representação esquemática de uma célula combustível (WENDT *et al.*, 2000). 5
- Figura 2.2** – Variação da conversão de CO para o catalisador Pt-Fe/M (Pt/Fe = 3:1, 2:1 e 1:1) em função da temperatura. Condições reacionais: 0,025 mg de catalisador, 50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> e 1%CO, 0,5%O<sub>2</sub>, 20%H<sub>2</sub>O e balanço H<sub>2</sub> (WATANABE *et al.*, 2003). 9
- Figura 2.3** – Atividade SELOX dos catalisadores 4%Pt/Mordenita (▲), 0,5% Fe/Mordenita (■) e 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita (O) em função da temperatura de reação. Composição: 1% CO, 0,5% O<sub>2</sub> e balanço H<sub>2</sub>. GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup> (KOTOBUKI *et al.*, 2005). 10
- Figura 2.4** – Reatividade de CO pré-adsorvido em (a) 4%Pt/Mordenita e (b) 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita com injeção de O<sub>2</sub> (KOTOBUKI *et al.*, 2005). 11
- Figura 2.5** – Reatividade de CO e H<sub>2</sub> pré-adsorvido em (a) 4%Pt/Mordenita e (b) 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita com injeção de O<sub>2</sub> (KOTOBUKI *et al.*, 2005). 12
- Figura 2.6** – Esquema do mecanismo da reação PROX para os catalisadores (a) 4%Pt/Mordenita, (b) 0,5%Fe/Mordenita e (c) 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita (KOTOBUKI *et al.*, 2005). 13
- Figura 2.7** – Conversão de CO e Seletividade dos catalisadores preparados por diferentes métodos: (1) Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) Ce/Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP, (3) Pt/Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SP, (4) Pt/Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP. Mistura gasosa: (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>, balanço com He) e GHSV = 40 L.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. (LIU *et al.*, 2007). 15
- Figura 2.8** – Conversão de CO e Seletividade dos catalisadores preparados por diferentes temperaturas de deposição-precipitação: (1) Pt-Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP-30, (2) Pt-Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP-60, (3) Pt/Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP-80. Mistura gasosa: (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>, balanço com He) e GHSV = 40 L.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. (LIU *et al.*, 2007). 15
- Figura 2.9** – (a) Efeito da temperatura na conversão de CO e (b) seletividade de O<sub>2</sub> (■) 1%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▲) 3%Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (●) 3%Co/1%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alimentação: O<sub>2</sub>/CO = 1,8 φ<sub>CO</sub> = 1,1% φ<sub>H<sub>2</sub></sub> = 67% φ<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 20% φ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 9% e balanço de N<sub>2</sub>. GHSV = 40.000 mL.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (YAN *et al.*, 2004). 16
- Figura 2.10** – Conversão de CO para os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O) e Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲), na condição 1 em função da temperatura. Condições reacionais: 0,2g de catalisador, 100cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, velocidade espacial de 7500 – 36.000 h<sup>-1</sup> e 10,1ppm H<sub>2</sub>, 1100ppm CO, 990ppm O<sub>2</sub> e balanço de N<sub>2</sub> (SUH *et al.*, 2005). 18
- Figura 2.11** – (A) Conversão de CO para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■), Pt/aerogel-SiO<sub>2</sub> (●), Pt/C (O) e (B) para PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■), PtNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) e PtMn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O) (SUH *et al.*, 2005). 18
- Figura 2.12** – Formação dos sítios ativos sobre FeO<sub>x</sub> (TANAKA *et al.*, 2004). 20
- Figura 2.13** – Atividade catalítica em termos da conversão de CO versus temperatura para a oxidação total de CO. Os catalisadores marcados com (\*) foram reduzidos a 300 °C, enquanto 21

que os demais foram reduzidos a 500 °C. Condições: 140 mg de catalisador, 80 mL.min<sup>-1</sup> e 5%CO/5%O<sub>2</sub>/He (MARQUES *et al.*, 2005).

**Figura 2.14** – (A) Atividade catalítica em termos da conversão de O<sub>2</sub> e (B) conversão de CO em função da temperatura. Catalisadores marcados com (\*) foram reduzidos a 300 °C, enquanto os demais foram reduzidos a 500 °C. Condições reacionais: 140 mg de catalisador, 80 mL.min<sup>-1</sup> e 5%CO/5%O<sub>2</sub>/He (MARQUES *et al.*, 2005). 22

**Figura 2.15** – (A) Atividade catalítica em termos da conversão de O<sub>2</sub> e (B) conversão de CO em função da temperatura para a oxidação seletiva de CO. Condições reacionais: 140mg de catalisador e 80 mL.min<sup>-1</sup> de 12%H<sub>2</sub>, 5% CO, 5% O<sub>2</sub> e balanço de He (SOUZA *et al.*, 2007). 23

**Figura 2.16** – Conversão, Seletividade e Consumo de O<sub>2</sub> em função da temperatura para 1% e 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carga reacional: 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub>, e He balanço, 70mg de catalisador reduzido a 500 °C/13h com H<sub>2</sub> (MANASILP e GULARI, 2002). 24

**Figura 2.17** – Efeito do O<sub>2</sub> no gás de alimentação em função da temperatura para 1% e 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carga reacional: 1% CO, O<sub>2</sub> variável, 60% H<sub>2</sub>, 25% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O e He balanço, 70mg de catalisador reduzido a 500 °C/13h com H<sub>2</sub> (MANASILP e GULARI, 2002). 25

**Figura 2.18** – Conversão e Seletividade do catalisador Pt/FAU (SEBASTIAN *et al.* 2009) 27

**Figura 2.19** - Conversão e Seletividade do catalisador Pt/ETS-10 (SEBASTIAN *et al.* 2009) 27

**Figura 2.20** – Conversão de CO em função da temperatura. Efeito da temperatura de calcinação e redução para as amostras (a) AuDP, (b) AuCP e (c) AuRef. (SCIRÈ *et al.*, 2008). 30

**Figura 2.21** – Seletividade em função da temperatura. Efeito da temperatura de calcinação e redução para as amostras (a) AuDP, (b) AuCP e (c) AuRef. (SCIRÈ *et al.*, 2008). 31

**Figura 2.22** – Atividade catalítica das amostras (KUDO *et al.*, 2009). 32

**Figura 2.23** – Mecanismo de reação e desativação para o catalisador Au/ZrO<sub>2</sub> (KONOVA *et al.*, 2004a). 34

**Figura 2.24** – Mecanismo da oxidação de CO na presença de H<sub>2</sub> (lado esquerdo) e oxidação do H<sub>2</sub> (lado direito). \* sitio de adsorção (QUINET *et al.*, 2009). 37

**Figura 2.25** – Conversão (a) e Seletividade (b) em função da temperatura nos diferentes catalisadores. Condições reacionais: 5%CO, ar (CO/O<sub>2</sub> = 2/1) e H<sub>2</sub> balanço, velocidade espacial 18.600 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub> (ROH *et al.*, 2004). 39

**Figura 2.26** – Oxidação Preferencial do CO para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (□) Conversão de O<sub>2</sub>, (◇) Seletividade, (●) Conversão de CO em função da temperatura para as diferentes condições de excesso de O<sub>2</sub> (WOOTSCH *et al.*, 2004). 40

**Figura 2.27** – Oxidação Preferencial do CO para Pt/CeO<sub>2</sub> livre de Cloro. (□) Conversão de O<sub>2</sub>, (◇) Seletividade, (●) conversão de CO em função da temperatura para diferentes condições λ = O<sub>2</sub>/CO (WOOTSCH *et al.*, 2004). 40

<b>Figura 2.28</b> – Oxidação total de CO para os catalisadores Pt/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> com razão O <sub>2</sub> /CO = 2 (AYASTUSY <i>et al.</i> , 2006).	43
<b>Figura 2.29</b> – Conversão de CO (a), Seletividade (b) e Rendimento (c) ricos em H <sub>2</sub> para Pt/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> com O <sub>2</sub> /CO = 2 (AYASTUY <i>et al.</i> , 2006).	44
<b>Figura 2.30</b> - Atividade catalítica para oxidação do CO do catalisador Au/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> relacionando a variação de pH, percentual de Au, temperatura e tempo de calcinação (WANG <i>et al.</i> , 2007b).	47
<b>Figura 2.31</b> – Influência da taxa Ce/Ti no catalisador Au/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> . (□) CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:1); (○) CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (10:90); (▲) CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (20:80); (◇) CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (30:70); (■) TiO <sub>2</sub> (Degussa); (*) CeO <sub>2</sub> (Degussa) (SANGEETHA E CHEN, 2009).	48
<b>Figura 2.32</b> – Difratoograma das amostras obtidas durante calcinação a 500 °C por 2h (STEFANIC <i>et al.</i> , 1999).	51
<b>Figura 2.33</b> – Difratoograma das amostras calcinadas a 600 °C na presença de ar (~10 <sup>5</sup> Pa) (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	54
<b>Figura 2.34</b> – Difratoograma das amostras calcinadas a 800 °C na presença de ar (~10 <sup>5</sup> Pa) (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	54
<b>Figura 2.35</b> – Difratoograma das amostras ZF0, ZF1 e ZF3 calcinadas a baixa pressão (~4x10 <sup>-3</sup> Pa) em T = 500°C a 1200 °C (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	55
<b>Figura 2.36</b> – Difratoograma da amostra ZF4 calcinada a baixa pressão (~4x10 <sup>-3</sup> Pa) em T = 500°C a 1200 °C (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	55
<b>Figura 2.37</b> – Difratoograma da amostra ZF5 calcinada a baixa pressão (~4x10 <sup>-3</sup> Pa) (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	55
<b>Figura 2.38</b> – Difratoograma das amostras após resfriamento de 1200 °C até temperatura ambiente com ar (~10 <sup>5</sup> Pa) (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	55
<b>Figura 2.39</b> – Difratoograma das amostras calcinadas a 500 °C (STEFANIC <i>et al.</i> , 2001).	57
<b>Figura 2.40</b> – Difratoograma das amostras calcinadas a 800 °C (STEFANIC <i>et al.</i> , 2001).	57
<b>Figura 2.41</b> – Quantidades de ácido e base e área superficial do sistema Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> com várias composições calcinadas a 700 °C (WU <i>et al.</i> , 1993).	59
<b>Figura 2.42</b> – Difratoograma do sistema Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> com várias composições calcinadas a 700 °C (WU <i>et al.</i> , 1993).	59
<b>Figura 3.1</b> - Representação esquemática do espectrômetro Mössbauer.	65
<b>Figura 4.1</b> – Difratoograma do suporte ZrO <sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/ZrO <sub>2</sub> .	72
<b>Figura 4.2</b> – Difratoograma do suporte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e catalisador 1% Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	72
<b>Figura 4.3</b> – Difratoograma do suporte Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> .	73
<b>Figura 4.4</b> – Difratoograma do suporte Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> .	74
<b>Figura 4.5</b> – Difratoograma do suporte Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> .	74

<b>Figura 4.6</b> – Perfil de redução do suporte $ZrO_2$ e catalisador 1% Pt/ $ZrO_2$ .	77
<b>Figura 4.7</b> – Perfil de redução do suporte $Fe_2O_3$ e catalisador 1% Pt/ $Fe_2O_3$ .	79
<b>Figura 4.8</b> – Perfil de redução do suporte $Fe_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ .	80
<b>Figura 4.9</b> – Perfil de redução do suporte $Fe_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ .	80
<b>Figura 4.10</b> – Perfil de redução do suporte $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ e catalisador 1%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ .	81
<b>Figura 4.11</b> – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/ $ZrO_2$ .	83
<b>Figura 4.12</b> – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1% $O_2$ , 60% $H_2$ e balanço He) do catalisador 1% Pt/ $ZrO_2$ .	84
<b>Figura 4.13A</b> – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/ $Fe_2O_3$ .	85
<b>Figura 4.13B</b> – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1% $O_2$ , 60% $H_2$ e balanço He) (b) do catalisador 1% Pt/ $Fe_2O_3$ .	86
<b>Figura 4.14</b> – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ .	87
<b>Figura 4.15</b> – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1% $O_2$ , 60% $H_2$ e balanço He) do catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ .	87
<b>Figura 4.16</b> – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ .	88
<b>Figura 4.17</b> – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1% $O_2$ , 60% $H_2$ e balanço He) do catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ .	89
<b>Figura 4.18</b> – (A) Perfis de Dessorção de CO e (B) da Mistura Reacional (1% CO, 1% $O_2$ , 60% $H_2$ e balanço He) (b) do catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ .	90
<b>Figura 4.19</b> – Isoterma de adsorção de $H_2$ para o catalisador 1% Pt/ $ZrO_2$ .	92
<b>Figura 4.20</b> – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/ $ZrO_2$ .	92
<b>Figura 4.21</b> – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/ $Fe_2O_3$ .	93
<b>Figura 4.22</b> – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ .	93
<b>Figura 4.23</b> – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ .	94
<b>Figura 4.24</b> – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/ $Fe_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ .	94
<b>Figura 4.25</b> – DRIFTS de CO adsorvido para 1% Pt/ $Fe_2O_3$ . (A) fluxo 5% CO/He a 30 °C, (B) câmara fechada a 30 °C, (C) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (D) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (E) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (F) fluxo 5% CO/He a 220 °C.	97
<b>Figura 4.26</b> – DRIFTS de CO adsorvido para a amostra 1% Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ . (A) fluxo 5% CO/He a 30 °C, (B) câmara fechada a 30 °C, (C) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (D) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (E) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (F) fluxo 5% CO/He a 220 °C.	98
<b>Figura 4.27</b> – DRIFTS de CO + $O_2$ adsorvido para 1% Pt/ $Fe_2O_3$ . (A) fluxo CO + $O_2$ a 30 °C, (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara	99

fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 220 °C.

**Figura 4.28** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 30 °C (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 220 °C. 100

**Figura 4.29** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 30 °C (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 220 °C. 102

**Figura 4.30** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 30 °C (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 220 °C. 102

**Figura 4.31** - Espectros de Mössbauer dos catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> sem redução. 104

**Figura 4.32** - Espectros de Mössbauer do catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> sem redução obtido a 30K. 106

**Figura 4.33** - Espectros de Mössbauer dos catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> com redução no catalisador. 109

**Figura 4.34** – Reação superficial com pulsos da mistura reacional. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 110

**Figura 4.35** – Variação da Velocidade Espacial para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He) e O<sub>2</sub>/CO = 1. 112

**Figura 4.36** – Conversão de CO para os catalisadores. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 113

**Figura 4.37** – Conversão de O<sub>2</sub> para os catalisadores. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 114

**Figura 4.38** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 115

**Figura 4.39** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 117

**Figura 4.40** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 118

mL/min.

**Figura 4.41** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 119

**Figura 4.42** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 120

**Figura 4.43** – Estabilidade Catalítica para os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min. 124

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Tipos de Células a Combustível (WENDT, 2000).	5
<b>Tabela 2.2</b> – Composição das diferentes correntes utilizadas (SEBASTIAN <i>et al.</i> 2009)	26
<b>Tabela 2.3</b> – Reação SELOX dos catalisadores de Pt em diferentes temperaturas com excesso de O <sub>2</sub> ( $\lambda = 1$ e $\lambda = 2$ ), onde X <sub>CO</sub> é a conversão de CO, X <sub>O<sub>2</sub></sub> é a conversão de O <sub>2</sub> e S é a seletividade (WOOTSCH <i>et al.</i> , 2004).	41
<b>Tabela 2.4</b> – Características físicas dos catalisadores de Pt/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0, 0,15, 0,5, 0,68, 0,8 e 1) (AYASTUY <i>et al.</i> , 2006).	42
<b>Tabela 2.5</b> – Conversão de CO, Seletividade e Rendimento (S.X <sub>CO</sub> ) referente à temperatura ótima de operação da reação PROX para $\lambda = 1$ e $\lambda = 2$ (AYASTUY <i>et al.</i> , 2006).	44
<b>Tabela 2.6</b> – Composição molar e DRX (POPOVIC <i>et al.</i> , 1996).	50
<b>Tabela 2.7</b> – Fração molar das amostras e análise de DRX (STEFANIC <i>et al.</i> , 1999).	52
<b>Tabela 2.8</b> – Análise de fases do sistema Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (STEFANIC <i>et al.</i> , 2000).	53
<b>Tabela 2.9</b> – Composição molar das amostras e análise de fases do sistema Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (STEFANIC <i>et al.</i> , 2001).	56
<b>Tabela 2.10</b> – Propriedades físicas do sistema Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (WU <i>et al.</i> , 1993).	58
<b>Tabela 3.1</b> – Nomenclatura e método de preparo utilizado.	61
<b>Tabela 3.2</b> – Condições empregadas na análise de FRX.	61
<b>Tabela 3.3</b> – Etapas do experimento de quimissorção.	63
<b>Tabela 3.4</b> – Condições de Análise Cromatográficas.	67
<b>Tabela 4.1</b> – Resultados de composição química dos suportes.	68
<b>Tabela 4.2</b> – Resultados de composição química dos catalisadores.	69
<b>Tabela 4.3</b> – Análise textural dos catalisadores e suportes.	69
<b>Tabela 4.4</b> – Quantificação do consumo de H <sub>2</sub> no TPR dos suportes.	76
<b>Tabela 4.5</b> – Quantificação do consumo de H <sub>2</sub> no TPR dos catalisadores.	76
<b>Tabela 4.6</b> – Quantificação das espécies dessorvidas no TPD de CO.	82
<b>Tabela 4.7</b> – Quantificação das espécies dessorvidas no TPD da mistura reacional.	82
<b>Tabela 4.8</b> – Quimissorção Irreversível de H <sub>2</sub> e CO após redução a 500 °C.	91
<b>Tabela 4.9</b> - Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores a 25 °C sem redução.	104
<b>Tabela 4.10</b> - Parâmetros de Mössbauer do catalisador 1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> a 30K.	106
<b>Tabela 4.11</b> – Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores a 25 °C com redução.	107
<b>Tabela 4.12</b> – Quantificação do CO <sub>2</sub> dessorvido para os catalisadores metálicos.	111
<b>Tabela 4.13</b> – Quantificação do CO <sub>2</sub> dessorvido para os catalisadores de óxidos mistos.	111
<b>Tabela 4.14</b> – Comparação de catalisadores para uma conversão máxima de O <sub>2</sub> .	120
<b>Tabela 4.15</b> – Seletividade e TOF para os catalisadores a 90 °C.	121
<b>Tabela 4.16</b> – Seletividade e conversão de CO para os catalisadores.	122

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Ao longo de toda a era industrial, entrando na era da informação, a energia tem servido como alicerce do progresso humano. Contudo, nossa fonte de energia primordial - o petróleo - é finita e não-renovável. Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente à busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. Sabe-se que os países em desenvolvimento, ao contrário dos países desenvolvidos, ainda não atingiram seu ápice na demanda por energia, o que constitui um bom motivo para que este desenvolvimento ocorra de forma sustentável.

Com o advento de uma nova e eficiente fonte de energia, grandes transformações na sociedade, tanto no estilo de vida como nos aspectos econômicos, são inevitáveis. Podendo citar, como exemplo, a primeira revolução industrial, causada pelo advento das máquinas a vapor, e nos dias atuais o processo de globalização. Com isso, uma nova era energética vem despontando de forma concreta no cenário mundial como uma alternativa de energia limpa e renovável: a era do hidrogênio, que está fundamentada na tecnologia de células combustíveis.

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes no universo, representando uma fonte alternativa de energia. Contudo, ele está sempre associado a outro elemento, de forma que para obtê-lo puro ou semi-puro são necessários processos de produção. A produção de energia a partir de hidrogênio usando fontes renováveis como solar ou eólica passa pelo uso da eletrólise da água (CONTE, 2001). A energia requerida para a eletrólise da água pode ser de origem nuclear ou a partir de fontes renováveis, como energia hidroelétrica, solar ou eólica. A eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H<sub>2</sub>, devido ao alto custo (ARMOR, 1999).

Quando se utilizam os combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO<sub>2</sub> é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO<sub>2</sub>, que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H<sub>2</sub> devido ao seu

maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e vem crescendo mais rapidamente do que estas, tendência que deve ser mantida no século XXI (LUNSFORD, 2000). Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H<sub>2</sub>, o petróleo por 30% e o carvão por 18% (ARMOR, 1999). A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também é altamente promissora, mas ainda se apresentam em estágios iniciais de desenvolvimento.

Existem diversos tipos de células combustíveis. Todas se baseiam em um arranjo que consiste de dois eletrodos (ânodo e cátodo), que são separados por um eletrólito sólido ou líquido. Dependendo da natureza do eletrólito a pilha pode ser de natureza polimérica eletrolítica (PEMFC), alcalina (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC), de óxido sólido (SOFC), metanol direto (DMFC), regenerativa (RFC) e de Fe/CO<sub>2</sub> (STEELE *et al.*, 2001).

Segundo PARK *et al.* (2009) a célula combustível do tipo PEMFC apresenta eletrodos tipicamente de carbono cobertos por uma fina camada de platina para catalisar as reações eletroquímicas. Esta célula tem se mostrado bastante promissora para aplicações energéticas, ideal para aplicações automotivas e pequenas aplicações domésticas à baixa temperatura de operação (~ 80 °C) e rápida partida em veículos com combustão interna.

Conforme PETTERSSON e WESTERHOLM (2001), quantidades superiores a 10 ppm de CO envenenam os ânodos de platina da PEMFC, uma vez que o CO é adsorvido sobre a superfície do catalisador bloqueando o acesso do hidrogênio e assim reduzindo drasticamente a eficiência e o tempo de vida da célula combustível. Segundo SONG (2002) vários métodos de remoção de CO têm sido propostos nos últimos anos, como a adsorção preferencial do CO, metanação, tecnologias a base de membranas e processo de oxidação seletiva do CO (SELOX).

A reação de oxidação seletiva (SELOX), também chamada de oxidação preferencial do CO (PROX) é um método que apresenta grandes vantagens com relação a outras tecnologias existentes pelo fato de operar relativamente a baixas temperaturas e na pressão atmosférica (HÖHLEIN *et al.*, 2000). Essa reação é exotérmica e o termo seletivo indica que ela pode ser realizada na presença de H<sub>2</sub>, sem que ele seja oxidado a

H<sub>2</sub>O. Para o bom desempenho dessa reação devemos utilizar catalisadores altamente seletivos capazes de eliminar o CO sem afetar o H<sub>2</sub>. Na literatura os catalisadores a base de Pt, Cu, Au e Ru foram os mais testados para essa reação. Tem-se feito o uso de promotores como Fe, por exemplo, que ajuda na seletividade para formação de CO<sub>2</sub> (HASEGAWA *et al.*, 2002).

Atualmente existem estudos relacionados ao catalisador de platina para a reação SELOX utilizando óxidos mistos do tipo Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> como suporte, o qual apresenta a presença de vacâncias em sua estrutura, que permitem a migração do oxigênio da rede para participar da reação de oxidação. Com relação ao óxido misto Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> não encontra-se na literatura nenhum trabalho relacionado com o seu uso para este tipo de reação. Porém existem estudos relacionados com a sua caracterização estrutural (STEFANIC *et al.*, 1999), (2000) e (2001), fato este que impulsionou a sua escolha devido a semelhança de estrutura com o Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> que já vem sendo aplicado neste tipo de reação. Com isso, o objetivo desta tese é estudar a remoção de CO da mistura reacional (CO, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) que é utilizada na corrente de entrada das células a combustível, utilizando para isso catalisadores de platina suportados em óxidos mistos do tipo Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>, bem como, estudar a síntese e as características estruturais e superficiais, visando esclarecer os mecanismos e as transformações que ocorrem durante a reação SELOX.

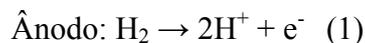
Em relação à estrutura desta tese, o capítulo I refere-se a uma breve introdução sobre o tema que será desenvolvido durante esta pesquisa. O capítulo II trata sobre a revisão bibliográfica onde serão abordados os fundamentos e conceitos indispensáveis para a compreensão deste trabalho. O capítulo III apresenta a parte referente à metodologia de pesquisa utilizada. No capítulo IV são apresentados os resultados e discussões obtidos e no capítulo V as conclusões e sugestões.

# CAPÍTULO II

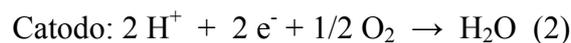
## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As células combustíveis são dispositivos que podem transformar energia de uma reação química em energia elétrica à medida que são alimentadas por combustíveis externos, diferentemente de baterias, que precisam ser recarregadas. Elas apresentam grandes vantagens em relação aos processos atuais, tais como: maior eficiência, baixa emissão de gases poluentes, processo modular, instalações compactas, etc. Apesar de ainda caras, elas possuem o potencial de fornecer energia em grandes proporções e de forma descentralizada, por intermédio de pequenas fontes produtoras (RIFKIN, 2003).

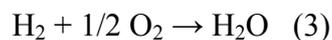
Segundo WENDT *et al.* (2000) o esquema simplificado de uma célula a combustível é apresentado na Figura 2.1, constituída basicamente por ânodos e catodos de platina ou platina-rutênio suportados em carbono. Sendo assim, hidrogênio é oxidado a prótons, liberando elétrons, segundo a reação:

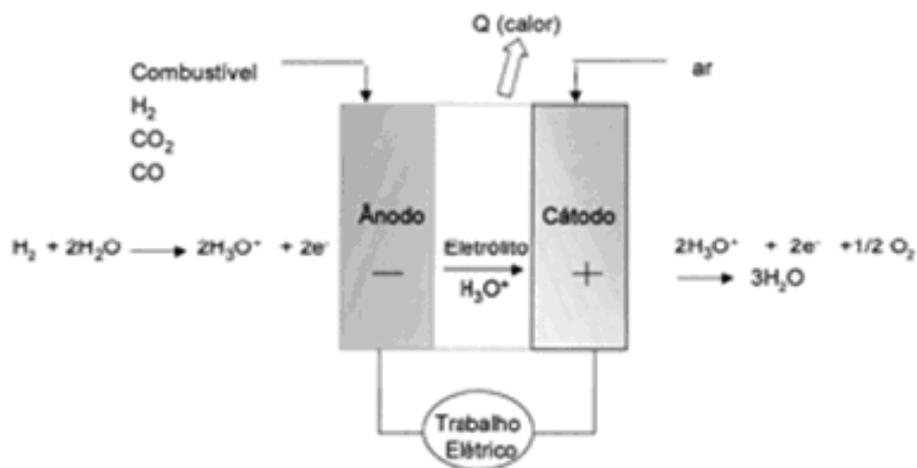


No eletrodo oposto, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:





**Figura 2.1** – Representação esquemática de uma célula combustível (WENDT *et al.*, 2000).

Na Tabela 2.1 estão representados os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características principais. Atualmente, as células do tipo alcalina AFC (Alkaline Fuel Cell) têm um papel importante somente em viagens espaciais, não apresentando aplicação terrestre, devido ao fato de utilizarem somente hidrogênio e oxigênio ultra-puro. Além disso, funcionam a uma baixa temperatura de operação e necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito. Entretanto, este tipo de célula foi o precursor das células mais modernas.

**Tabela 2.1** - Tipos de Células a Combustível (WENDT *et al.*, 2000).

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60 - 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO <sub>2</sub> - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 - 700	- Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO <sub>2</sub> - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800 - 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

## 2.1 OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO

A reação de oxidação seletiva do CO (SELOX) em presença de H<sub>2</sub> começou a ter seus primeiros trabalhos publicados utilizando catalisadores de Pt suportados em Alumina. Este tipo de reação se baseia na diferença de reatividade entre o CO e o H<sub>2</sub> visando o preparo de catalisadores altamente ativos para a oxidação do CO e também minimizar o consumo de hidrogênio. Os parâmetros operacionais mais significativos são: a temperatura, composição da carga reacional e a velocidade espacial. Pela literatura podemos verificar que a velocidade espacial pode variar na faixa de 2.000 – 500.000 h<sup>-1</sup> e a temperatura encontra-se na faixa de 25 – 240 °C, sendo que se deve sempre ter em foco que a faixa ótima está entre 25 – 120 °C. Em relação à composição reacional três variáveis estão sendo estudadas: a concentração de H<sub>2</sub>O, concentração de CO<sub>2</sub> e a razão O<sub>2</sub>/CO, pois afetam a atividade, seletividade e estabilidade catalítica (WÖRNER *et al.*, 2003).

De acordo com KIM *et al.*, (2009) as equações de 4 a 8 descrevem as reações envolvidas no Processo de Oxidação Preferencial do CO:



Conforme podemos observar pela equação 8, a presença do CO<sub>2</sub> afeta a seletividade e a atividade dos catalisadores, uma vez que este composto compete pelos sítios ativos com o CO e ainda reage com hidrogênio formando metano. A reação de deslocamento de água descrita por meio da equação 6 mostra que pode ocorrer uma maior formação de hidrogênio, mascarando os dados de seletividade. O controle da razão O<sub>2</sub>/CO é de fundamental importância, pois o excesso de O<sub>2</sub> favorece a oxidação de hidrogênio através da equação 5, sendo está a principal reação paralela (WANG *et al.*, 2002). Com relação à carga estequiométrica é necessário ½ mol de O<sub>2</sub> para oxidar 1 mol de CO conforme a equação 4, sendo que são necessários uma quantidade em excesso de O<sub>2</sub> para maximizar essa conversão na qual a faixa usual fica entre 0,5-5.

## 2.2 CATALISADORES de PLATINA

Os catalisadores a base de platina têm uma aplicação muito importante para o estudo da reação SELOX por serem os catalisadores tradicionais e os mais pesquisados na literatura. Tendo em vista os trabalhos apresentados na literatura para este sistema, iremos descrever neste tópico uma breve síntese mostrando suas vantagens e desvantagens, bem como o estudo das condições reacionais de interesse.

KAHLICH *et al.* (1997) realizaram um estudo sobre a oxidação seletiva do CO utilizando o catalisador 0,5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa, F 213 XR/D) em baixas concentrações de CO (0,02 – 1,5%) e (pO<sub>2</sub>/pCO = 0,5 – 1,5). Foi encontrado como sendo de 200 °C a temperatura ótima da reação SELOX. A seletividade foi estudada em duas partes: a primeira na região de temperatura 150 – 200 °C e a outra a 250 °C. Observou-se que na primeira etapa a pressão parcial de CO não afetou a seletividade. Concluíram também que uma ação de bloqueio na superfície do catalisador devido ao efeito de adsorção do CO evitou a oxidação do H<sub>2</sub>, colaborando para a alta seletividade nesta faixa de temperatura. A diminuição da seletividade a 250 °C foi devido à dessorção do CO e oxidação do H<sub>2</sub>, resultados que estão de acordo com os dados de TPD-CO, onde apenas 10% do CO adsorvido inicialmente permaneceu na superfície do catalisador nesta temperatura.

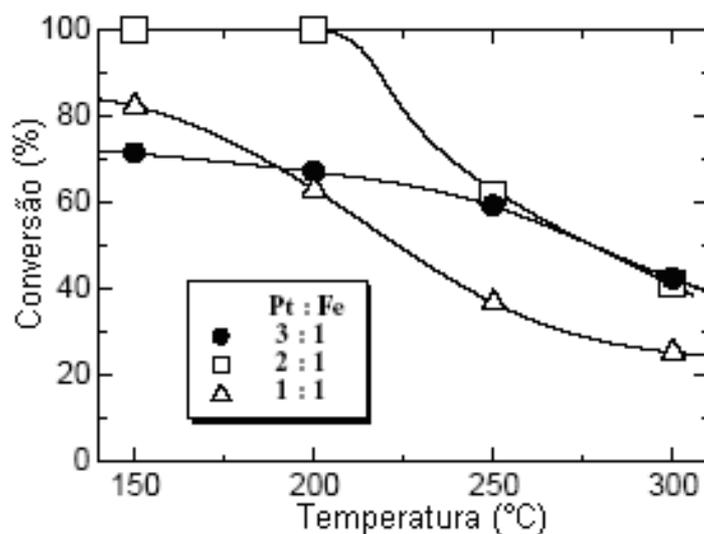
Da mesma forma SON *et al.* (2002) avaliaram a seletividade e atividade da reação SELOX utilizando o catalisador 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através de um novo pré-tratamento que consistia na redução do catalisador sob fluxo de H<sub>2</sub> por 1h, a 500 °C, seguido de resfriamento da amostra até 30 °C e adição de 5 mL de água destilada no leito catalítico. O catalisador molhado foi reduzido novamente com fluxo de H<sub>2</sub> a 500 °C por 1h. Esse método foi comparado ao método tradicional de preparo. A conversão de CO e a seletividade pelo método tradicional atingiram seu valor máximo na faixa de temperatura entre 200 – 250 °C, enquanto que os resultados obtidos para o catalisador tratado com H<sub>2</sub>O indicam que a seletividade aumentou na faixa de 30 – 100 °C enquanto que a conversão de CO teve seu melhor desempenho na faixa de 150 – 200 °C, mostrando que este resultado está de acordo com os valores encontrados por KAHLICH *et al.* (1997), que utilizaram em seus experimentos um catalisador padrão comercial, evidenciando assim que esse novo método de preparo apresenta um grande potencial para aplicação nesta reação. O grande diferencial entre esses catalisadores

reduzidos com e sem a presença de H<sub>2</sub>O está no tamanho de partícula e dispersão metálica. As medidas de TEM mostraram melhor dispersão para os catalisadores tratados com água, tendo distribuição de tamanho de partícula entre 1-5 nm com diâmetro médio de 2 nm, enquanto que na amostra sem água esses valores foram de 10-30 nm para distribuição de tamanho de partícula e 16 nm para o diâmetro médio.

Outro trabalho de grande importância foi realizado por SIRIJARUPHAN *et al.* (2004) sobre a desativação do catalisador 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no início da reação SELOX. Seus resultados foram baseados na técnica denominada de ITKA (análise cinética transiente isotópica) que avalia os intermediários na superfície do catalisador em função do tempo de reação. Os testes catalíticos foram realizados a 90 °C e 1,8 atm. Os resultados mostraram que a taxa de oxidação de CO e seletividade de CO<sub>2</sub> diminuem rapidamente no período inicial da reação, ilustrando a desativação do catalisador de Pt com o tempo. A desativação ocorre devido à diminuição da concentração dos intermediários de CO<sub>2</sub> e também devido à deposição de carbono na superfície da Pt o que causa uma diminuição brusca da seletividade.

O efeito do tamanho de partícula sobre a taxa de reação e seletividade utilizando o catalisador 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudado por ATALIK e UNER, (2006). Foram testadas quatro temperaturas de calcinação (410, 450, 500 e 600 °C) e todos catalisadores foram reduzidos a 300 °C por 2h. A mistura reacional continha (1,6 % CO, 0,8% O<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub> e balanço com He) e a relação O<sub>2</sub>/CO usada foi estequiométrica ( $\lambda = 1$ ). Os resultados obtidos mostraram que a ordem da reação com relação à pressão parcial do oxigênio aumentou conforme se deu o aumento do tamanho de partícula, indicando alta dependência da cinética da reação com a pressão parcial de oxigênio para os catalisadores com tamanho de partícula grande. A conversão de CO atingiu o valor máximo de 40 % para todos os catalisadores. Acima desta temperatura a conversão diminuiu em consequência da reação de deslocamento de água entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em fase gasosa. A seletividade máxima não foi afetada pelo tamanho de partícula. Na literatura SON *et al.* (2002) já tinham avaliado a atividade e seletividade variando o tamanho de partícula e puderam concluir que a alta seletividade e atividade foram devido ao pequeno tamanho de partícula (~2nm).

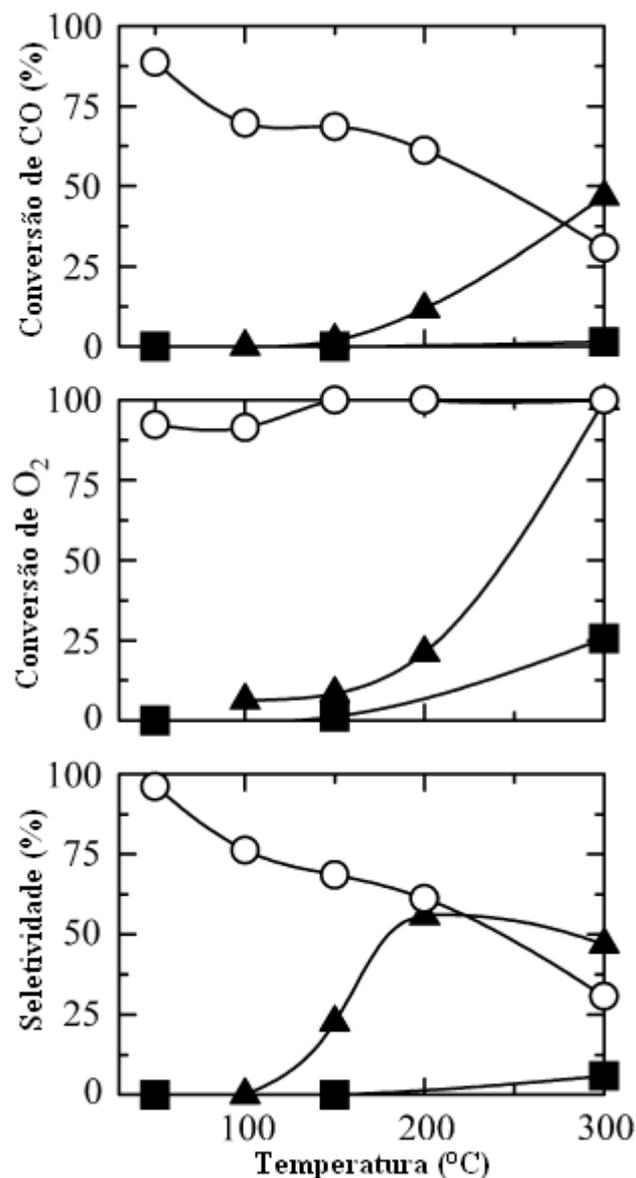
WATANABE *et al.* (2003) estudaram catalisadores de Pt-Fe/Mordenita com razão Pt:Fe (3:1, 2:1 e 1:1 em peso molar) preparados pelo método de troca iônica. O efeito do teor de ferro foi avaliado em função da temperatura de reação utilizando uma carga reacional com 1% CO, 0,5% O<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>O e 78,5% H<sub>2</sub>. De acordo com os resultados apresentados na Figura 2.2 o catalisador Pt/Fe = 2:1 apresentou o melhor desempenho em relação aos demais, com a seletividade e conversão de CO atingindo 100% na faixa de temperatura entre 80 e 200 °C. Os mesmos confirmaram que nenhum efeito de degradação devido à presença de água ocorreu na faixa de temperatura examinada em 24h, indicando que o catalisador metálico é estável a alta umidade.



**Figura 2.2** – Variação da conversão de CO para o catalisador Pt-Fe/M (Pt/Fe = 3:1, 2:1 e 1:1) em função da temperatura. Condições reacionais: 0,025 mg de catalisador, 50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> e 1%CO, 0,5%O<sub>2</sub>, 20%H<sub>2</sub>O e balanço H<sub>2</sub> (WATANABE *et al.*, 2003).

Outro trabalho semelhante foi o realizado por KOTOBUKI *et al.* (2005), que estudaram o efeito da temperatura de reação utilizando catalisadores Pt/Mordenita, Fe/Mordenita e Pt-Fe/Mordenita preparados pelo método de troca iônica. De acordo com os resultados apresentados na Figura 2.3 o catalisador Fe/Mordenita praticamente não apresentou atividade nas condições testadas. Para o catalisador Pt/Mordenita nota-se a conversão de CO acima da temperatura de 150 °C e a conversão de O<sub>2</sub> a partir da temperatura de 100 °C, sendo que a seletividade apresentou um máximo na temperatura de 200 °C, não excedendo 60%. O catalisador Pt-Fe/Mordenita, principalmente em baixas temperaturas, apresentou alta conversão de CO e seletividade, embora a conversão de O<sub>2</sub> diminuísse levemente acima da temperatura de 150 °C. A conversão de CO e a seletividade excederam em 90% e 95%, respectivamente em temperaturas de

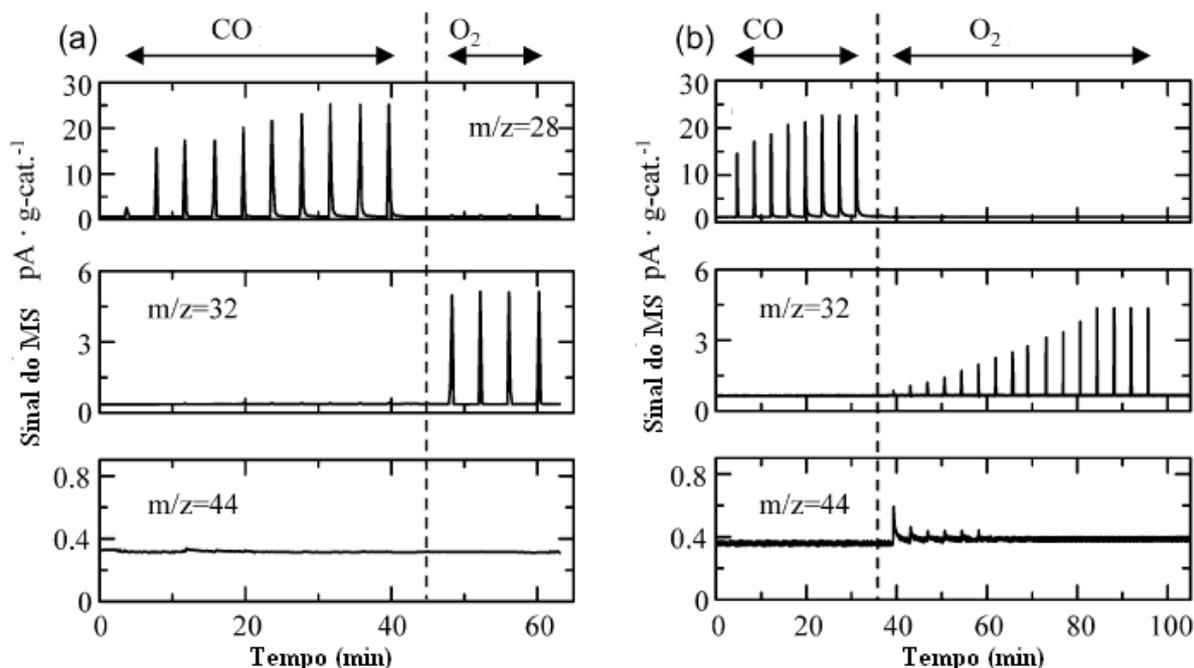
operação menores do que 50 °C. Esses resultados mostram que uma maior carga de Pt/Fe = 4:0,5 apresentou uma melhor conversão em temperaturas bem menores, diferentemente do valor encontrado por WATANABE *et al.* (2003), que utilizaram uma relação Pt/Fe = 2:1.



**Figura 2.3** – Atividade SELOX dos catalisadores 4%Pt/Mordenita (▲), 0,5% Fe/Mordenita (■) e 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita (O) em função da temperatura de reação. Composição: 1% CO, 0,5% O<sub>2</sub> e balanço H<sub>2</sub>. GHSV = 50.000 h<sup>-1</sup> (KOTOBUKI *et al.*, 2005).

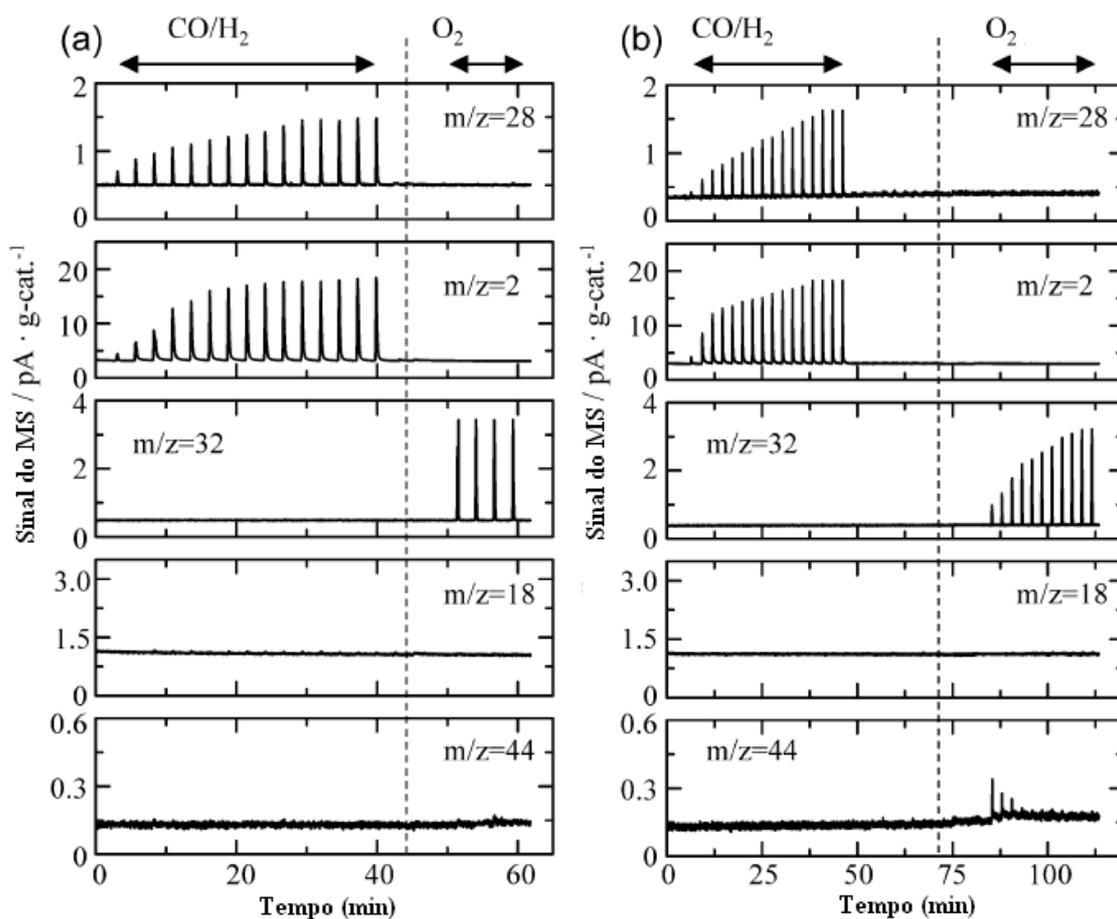
A análise da reatividade de CO pré-adsorvido nos catalisadores de Pt/Mordenita e Pt-Fe/Mordenita através da oxidação de CO com a injeção de pulsos O<sub>2</sub> é apresentada na Figura 2.4. Após a saturação da superfície metálica com CO no catalisador Pt/Mordenita foram injetados pulsos de O<sub>2</sub>. Observou-se que a altura do pico de O<sub>2</sub> (m/z

= 32) permaneceu constante, indicando que não ocorreu adsorção de  $O_2$  nos sítios de Pt saturados com CO, não formando  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ). Já no catalisador Pt-Fe/Mordenita a altura dos picos de  $O_2$  não ficaram constantes ( $m/z = 32$ ) confirmando que as moléculas de CO ( $m/z = 28$ ) adsorvidas nos sítios de Pt reagiram com  $O_2$  formando  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ).



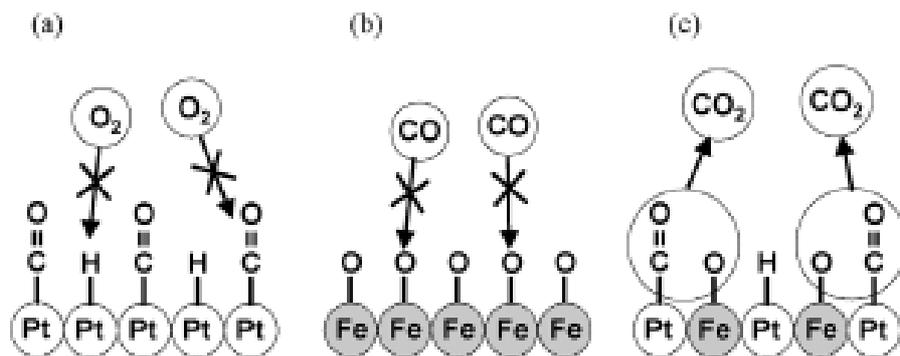
**Figura 2.4** – Reatividade de CO pré-adsorvido em (a) 4%Pt/Mordenita e (b) 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita com injeção de  $O_2$  (KOTOBUKI *et al.*, 2005).

Estudou-se também a presença de  $H_2$  co-adsorvido juntamente com CO nos mesmos catalisadores, conforme Figura 2.5. Observou-se que no catalisador Pt/Mordenita a saturação de CO ( $m/z = 28$ ) e  $H_2$  ( $m/z = 2$ ) é mais rápida que no catalisador Pt-Fe/Mordenita. A injeção dos pulsos de  $O_2$  ( $m/z = 32$ ) na corrente de He confirmou que nenhum  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ) e  $H_2O$  ( $m/z = 18$ ) foram formados, confirmando que  $O_2$  não foi consumindo. Novamente no catalisador Pt-Fe/Mordenita,  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ) foi liberado assim que começou a injeção de  $O_2$  ( $m/z = 32$ ), mas não se observou a formação de  $H_2O$  ( $m/z = 18$ ).



**Figura 2.5** – Reatividade de CO e H<sub>2</sub> pré-adsorvido em (a) 4%Pt/Mordenita e (b) 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita com injeção de O<sub>2</sub> (KOTOBUKI *et al.*, 2005).

A partir destes resultados os autores concluíram que a reação SELOX não ocorreu no catalisador Pt/Mordenita devido a forte adsorção do CO e H<sub>2</sub> nos sítios ativos o que impediu o acesso de O<sub>2</sub> aos sítios desse catalisador. Isto indica que a adsorção dissociativa de O<sub>2</sub> e sua reação com CO pré-adsorvido são essenciais para a ocorrência da reação SELOX, o que corresponde ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. O catalisador Fe/Mordenita não apresentou nenhuma atividade, visto que os seus sítios catalíticos estão todos na fase FeO. O catalisador Pt-Fe/Mordenita apresentou sítios de Pt disponíveis para a adsorção de CO, bem como, H<sub>2</sub> e os sítios de Fe atuaram como sítios disponíveis para adsorção dissociativa de O<sub>2</sub>. Esse mecanismo de adsorção bifuncional é apresentado na Figura 2.6.



**Figura 2.6** – Esquema do mecanismo da reação PROX para os catalisadores (a) 4%Pt/Mordenita, (b) 0,5%Fe/Mordenita e (c) 4%Pt-0,5%Fe/Mordenita (KOTOBUKI *et al.*, 2005).

A oxidação seletiva do CO usando catalisadores 1% Pt/Mordenita e 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi estudada por REN e HONG (2007). A composição da mistura continha (1% CO, 1,5% O<sub>2</sub>, 20% CO<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub> e balanço com N<sub>2</sub>) e GHSV = 10.000 h<sup>-1</sup>. A concentração de CO foi menor do que 100 ppm na faixa de temperatura (97 a 210 °C) para o catalisador 1%Pt/Mordenita e na faixa de (165 a 210 °C) para 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas diferenças de atividade foram atribuídas devido ao tamanho de partícula da Pt nos dois suportes. Os dados encontrados para Pt/Mordenita são consistentes com o trabalho realizado por KOTOBUKI *et al.*, (2005) que obteram alta conversão de CO acima da temperatura de 150 °C.

KIM *et al.* (2009) estudaram a reação seletiva do CO utilizando um catalisador comercial de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich) com teores de Pt igual a 1 e 5%. A composição reacional continha 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub> e balanço com He. A massa de catalisador utilizada foi 0,1g. Os resultados obtidos para este catalisador mostraram que houve uma diferença muito insignificante nas temperaturas em que ocorreram 100 % de conversão de CO, uma vez que o catalisador com 5% de Pt atingiu 100% de conversão de CO na temperatura de 140 °C e o catalisador com 1% alcançou conversão de 100% na temperatura de 180 °C. Com relação à seletividade para CO<sub>2</sub> o catalisador com 1% de Pt apresentou o melhor desempenho atingindo 60 % em toda faixa de temperatura estudada (45 a 200 °C) para uma conversão de 100% de O<sub>2</sub>. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de SON *et al.* (2002) que encontraram 100% de conversão de CO na faixa de temperatura entre 200 e 250 °C utilizando um catalisador 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

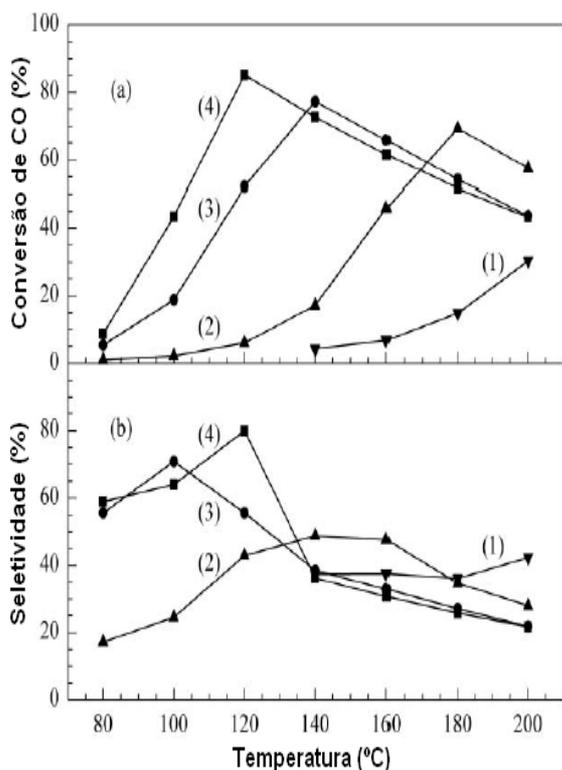
### 2.3 EFEITO de PROMOTORES, NATUREZA dos SUPORTES e CONDIÇÕES REACIONAIS

O aumento da seletividade e atividade catalítica na presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> utilizando catalisadores a base de platina também pode ser realizado com o uso de diferentes promotores. A aplicação de óxidos redutíveis como CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, FeO<sub>x</sub> e MnO<sub>x</sub>, bem como, o uso de metais (Co, Ce, Sn, Ni, Fe e K) têm uma grande aplicação para este tipo de reação. Neste tópico, a influência e a importância do uso dos promotores catalíticos será discutida.

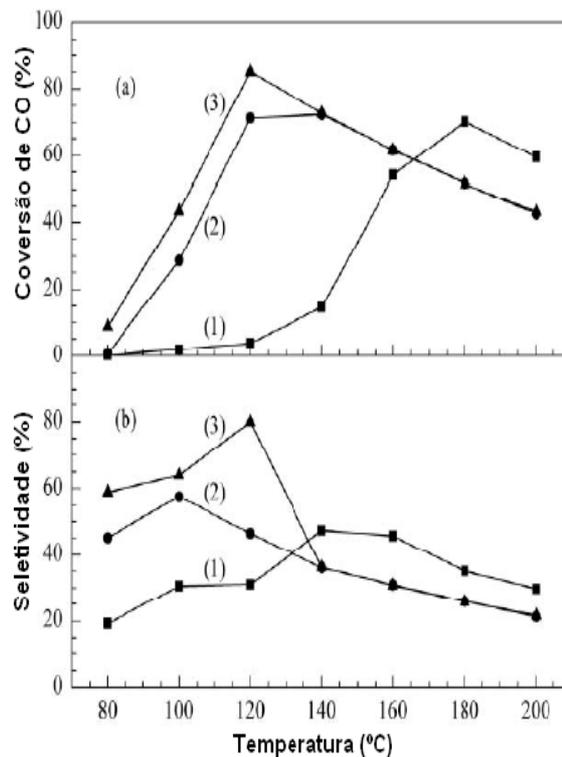
A adição de Cério foi estudada por SON e LANE (2001) utilizando o catalisador 5%Pt/5%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O promotor empregado teve pouca influência sobre a seletividade, tendo efeito apenas na conversão do CO, que foi favorecida em baixas temperaturas. A estabilidade catalítica foi observada monitorando-se a conversão de CO por 4 dias e 15h de reação, observando-se uma queda na conversão de 5%. Em outro estudo semelhante SON (2006) utilizou o mesmo catalisador, porém avaliou o efeito da variação de Pt e Ce. Os resultados obtidos mostram que a conversão de CO foi de ~90% a 150 °C e a seletividade apresentou decréscimo conforme aumentou a temperatura. Essa diminuição foi devido à competição da reação de oxidação do H<sub>2</sub> em altas temperaturas. Com isso, conclui-se que a carga ótima (5% Ce e 5% Pt) foi a que apresentou os melhores resultados.

LIU *et al.* (2007) avaliaram o método de preparo do catalisador 0,9% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido com 2,5%Ce. Foram testados dois métodos: Deposição-Precipitação Sequencial (SP) conforme HUANG *et al.* (2007) e Codeposição-Precipitação (CP) com diferentes temperaturas de precipitação (30, 60 e 80 °C). Os testes foram realizados com uma mistura gasosa (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>, balanço com He) e GHSV = 40 L.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. O método de preparo influenciou de forma significativa na conversão do CO e seletividade (Figura 2.7), bem como a adição do promotor Ce, uma vez que o catalisador Pt-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP exibiu conversão máxima de CO de 80% na temperatura de 120 °C, sendo que o catalisador tradicional (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) teve conversão próximo de zero nesta mesma temperatura, confirmando assim, a grande importância de usarmos novos sistemas catalíticos para melhorar a eficiência de remoção do CO. Com relação ao método CP com diferentes temperaturas de precipitação (Figura 2.8), nota-se que a 120 °C o catalisador Pt-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP-80 apresentou conversão de CO de 85%, novamente

muito melhor que o catalisador tradicional. De acordo com os estudos realizados por RAJARAM *et al.* (1999), isto foi possível devido à forte interação entre Pt e Ce formado pelo processo redox entre  $Pt^{4+}$  e  $Ce^{3+}$ , que pode ocorrer em uma solução básica a 80 °C. Concluíram também que o uso de Ce como promotor proveu a ativação do  $O_2$  e foi essencial para ajudar na adsorção de CO, facilitando a reação SELOX em atmosfera rica de  $H_2$ .



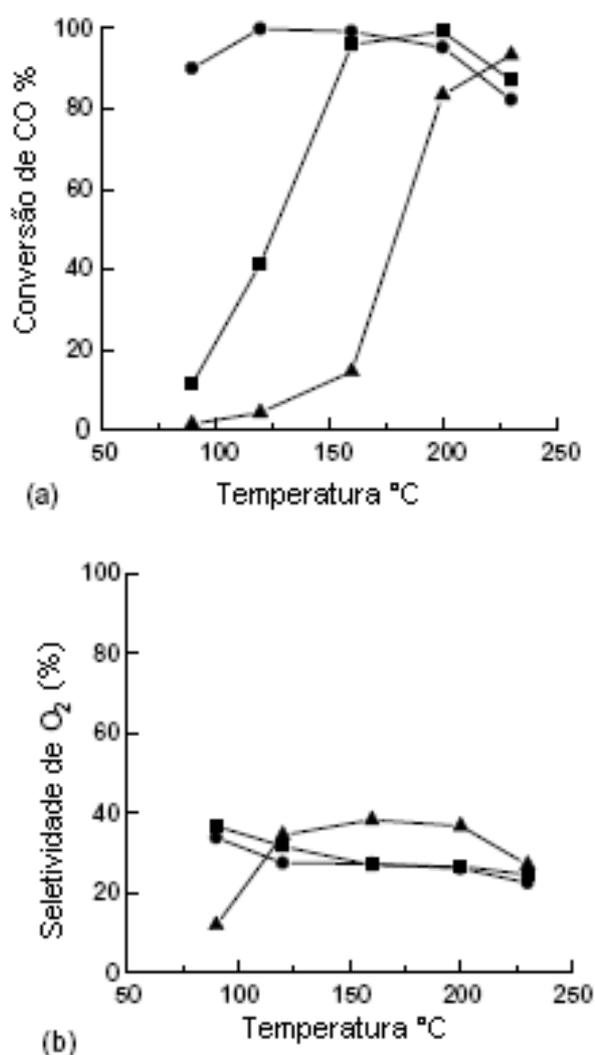
**Figura 2.7** – Conversão de CO e Seletividade dos catalisadores preparados por diferentes métodos: (1) Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , (2) Ce/Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -SP, (3) Pt/Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -SP, (4) Pt/Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -CP. Mistura gasosa: (1% CO, 1%  $O_2$ , 40%  $H_2$ , balanço com He) e GHSV = 40  $L.g^{-1}.h^{-1}$ . (LIU *et al.*, 2007).



**Figura 2.8** – Conversão de CO e Seletividade dos catalisadores preparados por diferentes temperaturas de deposição-precipitação: (1) Pt-Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -CP-30, (2) Pt-Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -CP-60, (3) Pt-Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -CP-80. Mistura gasosa: (1% CO, 1%  $O_2$ , 40%  $H_2$ , balanço com He) e GHSV = 40  $L.g^{-1}.h^{-1}$ . (LIU *et al.*, 2007).

Outro promotor que vem tendo grande destaque é o Cobalto. YAN *et al.* (2004) estudaram o efeito da adição deste promotor no catalisador Pt/ $Al_2O_3$ . Os catalisadores apresentaram alta atividade à baixa temperatura, uma vez que catalisadores de Pt geralmente atuam melhor na faixa de temperatura entre 150 – 220 °C. Em relação à seletividade não foi observada diferença significativa entre os catalisadores,

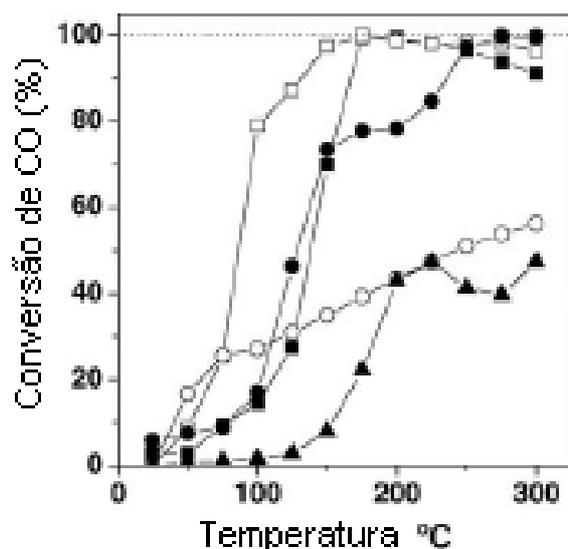
permanecendo praticamente constante em toda faixa de temperatura estudada (~30%) conforme os resultados apresentado na Figura 2.9. O efeito do Co sobre o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode estar associado a vários fatores, como o efeito sinérgico entre os componentes ativos de Co-Pt. Os cátions de Co podem promover a adsorção de O<sub>2</sub> sobre a Pt, servindo como um estado precursor para a adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> que também pode acontecer diretamente sobre CoO<sub>x</sub>, com o auxílio do oxigênio localizado nas vacâncias. O spillover do oxigênio do CoO<sub>x</sub> para Pt promoveria a reação de oxidação do CO. Os autores observaram também que a adição de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na corrente de alimentação não inibiu a conversão e a seletividade em temperaturas abaixo de 120 °C.



**Figura 2.9** – (a) Efeito da temperatura na conversão de CO e (b) seletividade de O<sub>2</sub> (■) 1%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▲) 3%Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (●) 3%Co/1%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alimentação: O<sub>2</sub>/CO = 1,8 φ<sub>CO</sub> = 1,1% φ<sub>H<sub>2</sub></sub> = 67% φ<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 20% φ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 9% e balanço de N<sub>2</sub>. GHSV = 40.000 mL.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (YAN *et al.*, 2004).

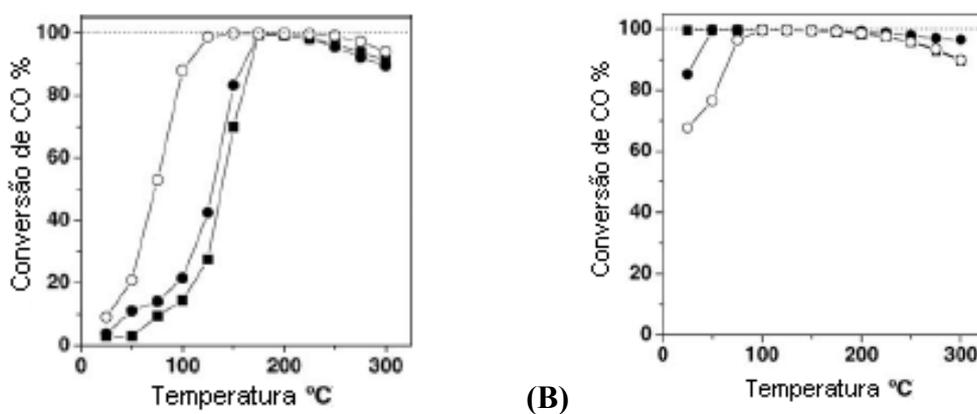
SUH *et al.* (2005) estudaram a remoção do CO utilizando catalisadores à base de Pt com diferentes promotores metálicos (Co, Ni e Mn) e diferentes suportes (C, aerogel-SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Foram testadas duas condições de reação: o sistema 1 contém 0,2g de catalisador e alimentação (10,1ppm H<sub>2</sub>, 1100ppm CO, 990ppm O<sub>2</sub> e balanço de N<sub>2</sub>), sem a presença de CO<sub>2</sub> e vapor d'água sendo introduzido a uma vazão de 100 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> e velocidade espacial de 7500 – 36.000 h<sup>-1</sup>. O sistema 2 contém 0,5g de catalisador e uma mistura reacional de 71,92% H<sub>2</sub>, 23,46% CO<sub>2</sub>, 7700ppm CO e 38.500ppm Ar. Uma quantidade de vapor d'água equivalente a 12,1% do total de gases secos foi adicionada na corrente de alimentação. A vazão utilizada foi na faixa de 86,9 – 694,8 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> e GHSV 7500 – 60.000 h<sup>-1</sup>.

A conversão de CO foi testada utilizando cinco catalisadores a base de metais nobres na condição 1. Conforme a Figura 2.10, os resultados da atividade catalítica diminuem na seguinte ordem: Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, embora essa ordem fosse alterada em algumas regiões de temperatura. O catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma maior atividade na remoção de CO em relação ao catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na faixa de temperatura entre 25 -175 °C e acima da temperatura de 250 °C. Os catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram pouca atividade catalítica quando comparado aos demais. Os catalisadores apresentaram uma perda de H<sub>2</sub> na seguinte ordem: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consomem uma grande quantidade de H<sub>2</sub> acima de 250 °C devido à ocorrência da metanação nesta região de temperatura. Já no catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre à reação H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> na temperatura de 75 °C, causando grandes perdas de H<sub>2</sub>.



**Figura 2.10** – Conversão de CO para os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○) e Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲), na condição 1 em função da temperatura. Condições reacionais: 0,2g de catalisador, 100cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, velocidade espacial de 7500 – 36.000 h<sup>-1</sup> e 10,1ppm H<sub>2</sub>, 1100ppm CO, 990ppm O<sub>2</sub> e balanço de N<sub>2</sub> (SUH *et al.*, 2005).

A dependência da conversão do CO para o catalisador de Pt em função dos diferentes suportes é apresentada na Figura 2.11A. Os catalisadores apresentaram a seguinte ordem para conversão de CO: Pt/C > Pt/aerogel-SiO<sub>2</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que a ordem de interação metal-suporte foi alumina > sílica > carbono. Quando CO gasoso é adsorvido na superfície da platina, a ligação C-O da molécula de CO enfraquece favorecendo a reação com o oxigênio adsorvido levando a formação de CO<sub>2</sub>. As fracas interações metal-suporte também promovem a reação H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, bem como a oxidação total do CO.



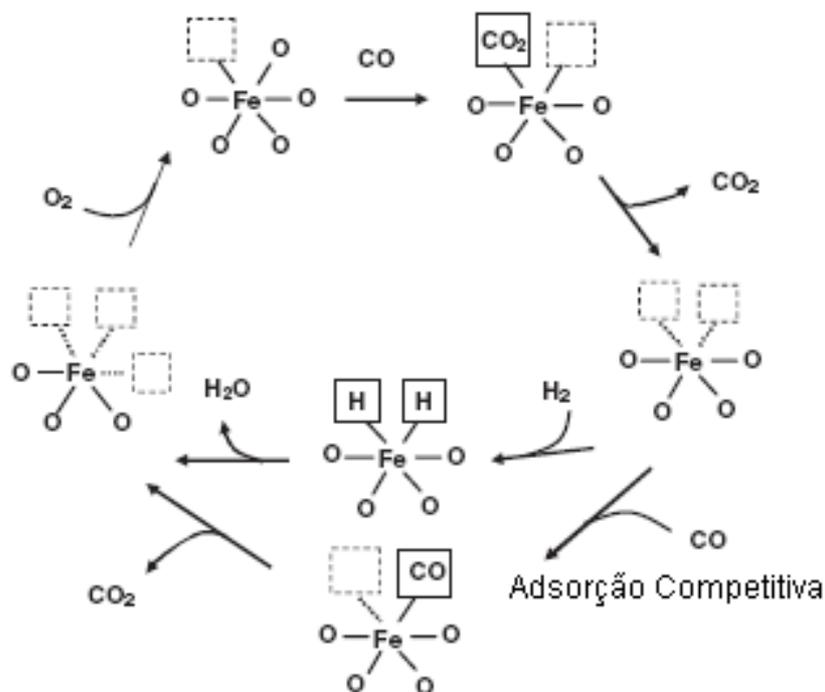
**Figura 2.11** – (A) Conversão de CO para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■), Pt/aerogel-SiO<sub>2</sub> (●), Pt/C (○) e (B) para PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■), PtNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) e PtMn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○) (SUH *et al.*, 2005).

Os autores estudaram o efeito da adição de promotores metálicos Co, Ni e Mn ao catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e puderam avaliar quais destes apresentaram maior eficiência de remoção de CO conforme os resultados apresentados na Figura 2.11B. O catalisador Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma alta conversão CO sendo observada a presença de teores de CO abaixo de 10 ppm na faixa de temperatura de 25 -175 °C, enquanto o catalisador Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma menor eficiência de remoção em relação a este catalisador na mesma faixa de temperatura, o que vem a concordar com os dados já discutidos anteriormente por YAN *et al.* (2004). Outra vantagem observada nestes catalisadores com promotores metálicos foi o pequeno consumo de H<sub>2</sub> durante a reação.

FeO foi estudado como promotor por LIU *et al.* (2002) os quais observaram que sua adição ao catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou a seletividade e atividade catalítica. O efeito deste promotor sobre o mecanismo de adsorção do CO fez com que ele passasse a ser não competitivo com H<sub>2</sub>, aumentando a conversão do CO. A molécula de FeO ficou localizada sobre a superfície da Pt ou então imediatamente adjacente a ela resultando na sua interação com a platina. Com isso, o resultado desta interação foi à reação do CO adsorvido com oxigênio adsorvido em um sitio adjacente favorecendo a formação de CO<sub>2</sub>.

Outro estudo utilizando FeO<sub>x</sub>. foi o trabalho desenvolvido por TANAKA *et al.* (2004) com os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados catalíticos mostraram que as amostras promovidas apresentam comportamento catalítico diferenciado dependendo do metal e suporte utilizado. Os catalisadores FeO<sub>x</sub>/1%Pt/CeO<sub>2</sub> e FeO<sub>x</sub>/1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiveram um desempenho bastante semelhante tanto na atividade como na seletividade, quando comparado as amostras não promovidas, entretanto, a inserção de FeO<sub>x</sub> na amostra 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveu o aumento da atividade e seletividade em toda faixa de temperatura estudada, podendo-se alcançar altos níveis de conversão em temperaturas inferiores a 100 °C. A alta atividade é devido aos efeitos de sinergia entre Fe/Pt/suporte, na qual um possível mecanismo de reação envolvendo FeO<sub>x</sub> pode ser descrito, conforme Figura 2.12. Um sitio FeO<sub>x</sub> possuindo duas vacâncias de oxigênio pode promover a adsorção do CO, bem como a adsorção do H<sub>2</sub> de forma dissociativa, logo o CO ou H<sub>2</sub> adsorvido reage com o oxigênio da rede cristalina acontecendo assim a reação na qual o oxigênio da rede é repostado pelo

O<sub>2</sub> em fase gasosa. Cabe ressaltar que a oxidação do H<sub>2</sub> não acontece em sítios FeO<sub>x</sub> com apenas uma vacância de oxigênio, pois H<sub>2</sub> não adsorve na forma molecular.



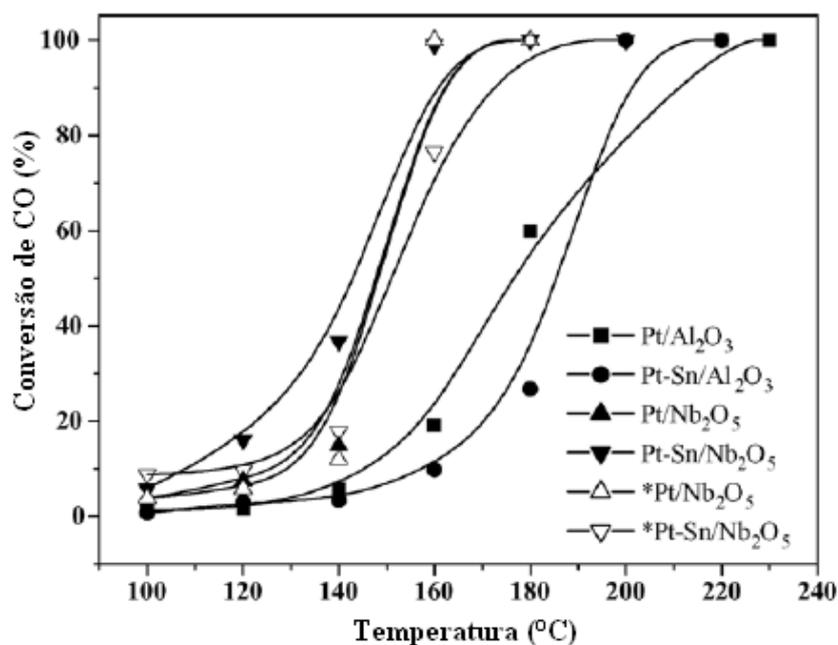
**Figura 2.12** – Formação dos sítios ativos sobre FeO<sub>x</sub> (TANAKA *et al.*, 2004).

SIRIJARUPHAN *et al.* (2005) também avaliaram o efeito de 0,5% Fe sobre o catalisador 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e notaram que houve aumento da taxa intrínseca do sítio ativo, como resultado de mais O<sub>2</sub> adsorvido em sítios ativos e/ou incremento na capacidade de adsorção do O<sub>2</sub>, porém não houve aumento do número de sítios ativos. A adição deste promotor tornou este catalisador menos vulnerável a desativação. Com relação a constante de velocidade da reação de oxidação seletiva de CO, para o catalisador Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o dobro em relação ao catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Outro efeito observado foi o aumento da acessibilidade do CO adsorvido ao O<sub>2</sub>.

MINEMURA *et al.* (2005) estudaram a oxidação seletiva do CO utilizando como promotor um metal alcalino (K) sobre o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A relação O<sub>2</sub>/CO usada neste trabalho foi estequiométrica e a carga reacional foi 0,2% CO, 0,2% O<sub>2</sub>, 75% H<sub>2</sub> e balanço He. A oxidação do CO e a seletividade foram afetadas pela relação K/Pt, sendo que a condição ótima foi igual a 10. A concentração de CO ficou abaixo de 10 ppm na faixa de temperatura compreendida entre 100 – 137 °C, ou seja, este promotor teve um desempenho significativo, uma vez que a faixa de redução do CO ficou abaixo da exigida (100 ppm) para uma corrente de alimentação da célula PEMFC. Isto pode ser

explicado devido à interação entre o potássio e os grupos OH formados devido à adsorção dos átomos de Hidrogênio e Oxigênio na superfície do catalisador (BERGELD *et al.*, 2001). Com relação ao mecanismo ainda não foi relatado nada sobre o tema e sugerem-se investigações sobre o mecanismo, uma vez que esse promotor mostrou-se promissor para este tipo de reação. Estes resultados vão de acordo com o trabalho desenvolvido por KURIYAMA *et al.* (2007), que também estudaram o mesmo sistema.

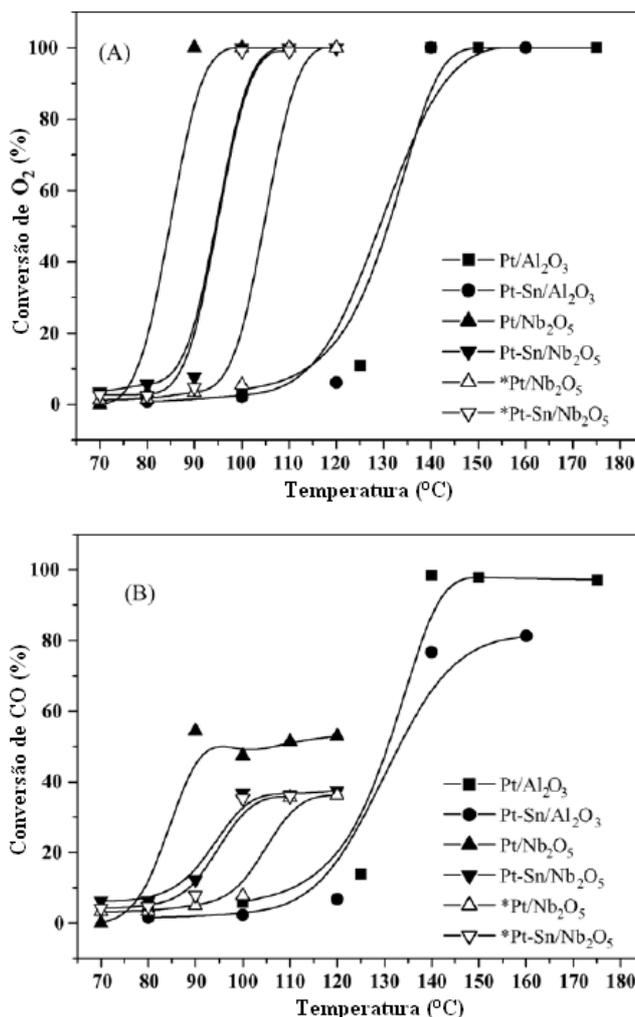
MARQUES *et al.* (2006) realizaram um estudo comparativo dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promovidos com Sn. O catalisador Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou conversão de 100% a 160 °C, enquanto que o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atingiu a mesma conversão na temperatura de 230 °C, conforme pode-se observar na Figura 2.13. Logo os catalisadores de Pt suportados em Nióbia apresentaram alta atividade em relação aos catalisadores de alumina para oxidação total do CO.



**Figura 2.13** – Atividade catalítica em termos da conversão de CO versus temperatura para a oxidação total de CO. Os catalisadores marcados com (\*) foram reduzidos a 300 °C, enquanto que os demais foram reduzidos a 500 °C. Condições: 140 mg de catalisador, 80 mL.min<sup>-1</sup> e 5%CO/5%O<sub>2</sub>/He (MARQUES *et al.*, 2006).

A oxidação seletiva do CO foi avaliada em termos da conversão de O<sub>2</sub> e de CO (Figura 2.14). Os catalisadores suportados em Nióbia apresentaram conversão de 100% de O<sub>2</sub> em temperaturas mais baixas que as observadas no catalisador suportado em alumina (90 °C para Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 105 °C para Pt-Sn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 140 °C para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-

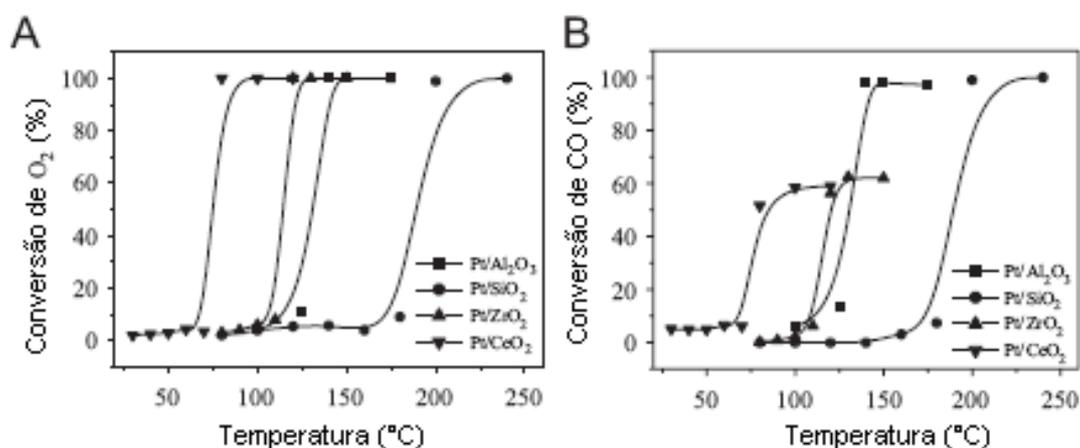
Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Portanto, o catalisador de alumina apresentou maior conversão de CO: 100% a 140 °C para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 82% para Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 52% a 90 °C para Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 36% a 105 °C para Pt-Sn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 2.14** – (A) Atividade catalítica em termos da conversão de O<sub>2</sub> e (B) conversão de CO em função da temperatura. Catalisadores marcados com (\*) foram reduzidos a 300 °C, enquanto os demais foram reduzidos a 500 °C. Condições reacionais: 140 mg de catalisador, 80 mL.min<sup>-1</sup> e 5%CO/5%O<sub>2</sub>/He (MARQUES *et al.*, 2006).

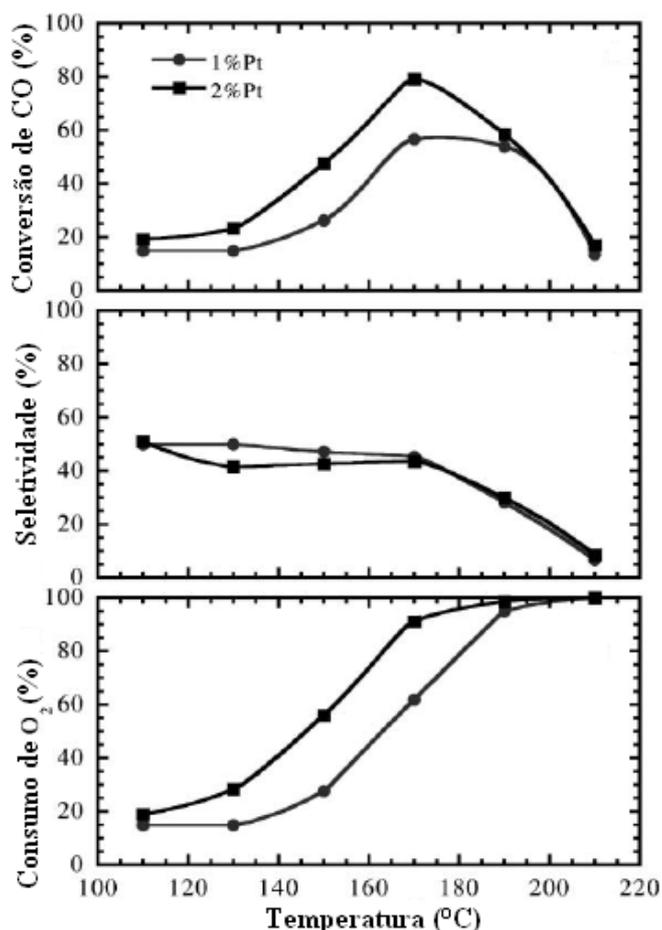
A influência dos suportes (zircônia, sílica, alumina e céria) em catalisadores a base de Pt foi estudado por SOUZA *et al.* (2007). O catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentou a maior conversão de CO na oxidação total (livre de H<sub>2</sub>) (100% a 150 °C). Os demais catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/SiO<sub>2</sub> apresentaram conversões de 100% nas seguintes temperaturas (220, 240 e 260 °C, respectivamente). Como a zircônia é um suporte redutível com sítios ativos formados na interface Pt/suporte, a oxidação do CO procedeu-se através de um mecanismo bifuncional: as partículas de Pt adsorvem CO e

no suporte ativam o oxigênio. Na oxidação seletiva de CO (rica em H<sub>2</sub>) os catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeO<sub>2</sub> apresentaram menores conversões em temperaturas mais baixas (62% a 130 °C e 58% a 100 °C) em relação aos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/SiO<sub>2</sub> (100% a 140 °C e 100% a 200 °C, respectivamente), conforme os resultados da Figura 2.15A e 2.15B. A atividade dos catalisadores suportados em óxidos redutíveis em baixas temperaturas pode estar relacionada à forte interação entre metal/suporte, a qual cria um novo sítio ativo para adsorção de CO, aumentando assim a atividade catalítica para a reação de oxidação do CO.



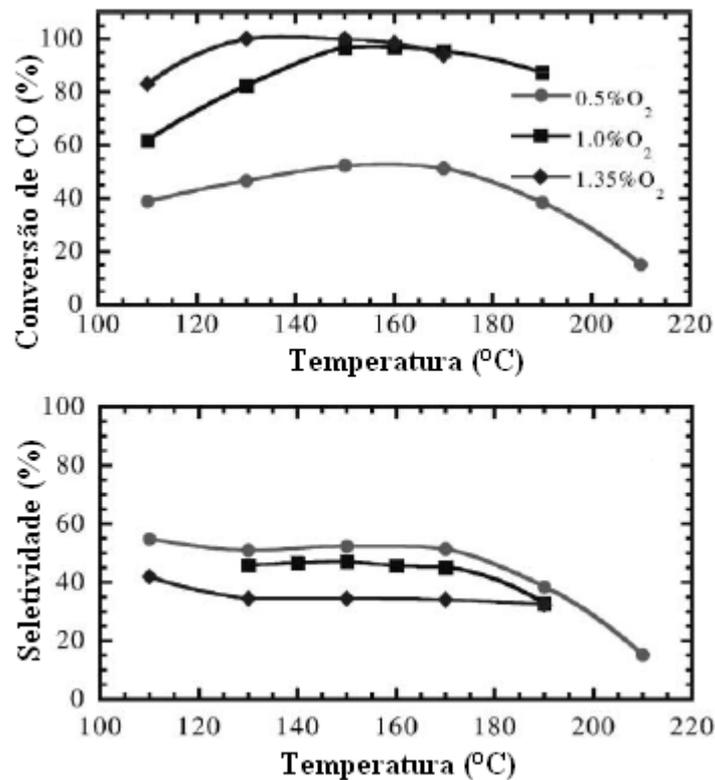
**Figura 2.15** – (A) Atividade catalítica em termos da conversão de O<sub>2</sub> e (B) conversão de CO em função da temperatura para a oxidação seletiva de CO. Condições reacionais: 140mg de catalisador e 80 mL.min<sup>-1</sup> de 12%H<sub>2</sub>, 5% CO, 5% O<sub>2</sub> e balanço de He (SOUZA *et al.*, 2007).

O efeito da concentração de O<sub>2</sub> utilizando dois catalisadores 1% e 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método sol-gel no qual avaliaram a influência da H<sub>2</sub>O e da razão O<sub>2</sub>/CO foi estudado por MANASILP e GULARI (2002). A conversão de CO foi estudada utilizando-se um gás com a seguinte composição: 1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 65% H<sub>2</sub> e balanço de He. Os autores observaram que na temperatura de 110 °C a conversão foi em torno de 15 – 20% para ambos catalisadores (Figura 2.16). Aumentando-se a temperatura para 170 °C a conversão passou de 20% a 80% para o catalisador 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 15% para 55% para o catalisador 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ao atingir a temperatura de 210 °C, ambos catalisadores apresentaram uma redução brusca na sua conversão. A seletividade dos dois catalisadores permaneceu constante (~45-50%) até atingir 170 °C, logo após apresentam uma queda brusca (~10%) a 210 °C. Isso pode ser explicado devido à conversão de oxigênio nessa faixa de temperatura.



**Figura 2.16** – Conversão, Seletividade e Consumo de O<sub>2</sub> em função da temperatura para 1% e 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carga reacional: 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub>, e He balanço, 70mg de catalisador reduzido a 500 °C/13h com H<sub>2</sub> (MANASILP e GULARI, 2002).

A variação da concentração de O<sub>2</sub> na corrente de alimentação apresentou grande influência sobre a conversão e seletividade de CO de acordo com o exposto na Figura 2.17. Utilizando-se 0,5% de O<sub>2</sub>, a conversão de CO ficou em torno de 51% a 151 °C. Com o aumento dessa concentração a conversão passou para 98% a 150 °C com 1% de O<sub>2</sub> e 100% a 150 °C com 1,35% de O<sub>2</sub>. A seletividade mostrou um comportamento inverso, ou seja, o aumento de O<sub>2</sub> provocou um decréscimo da seletividade, obtendo-se aproximadamente 35%, 50% e 55% de seletividade para 1,35%, 1% e 0,5% de O<sub>2</sub> respectivamente.



**Figura 2.17** – Efeito do O<sub>2</sub> no gás de alimentação em função da temperatura para 1% e 2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carga reacional: 1% CO, O<sub>2</sub> variável, 60% H<sub>2</sub>, 25% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O e He balanço, 70mg de catalisador reduzido a 500 °C/13h com H<sub>2</sub> (MANASILP e GULARI, 2002).

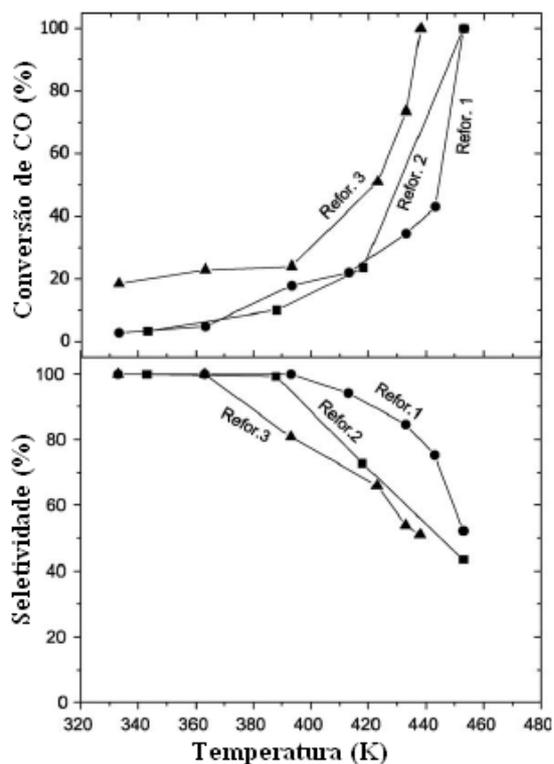
Com relação ao efeito da água, os catalisadores a base de Pt tem sua conversão e estabilidade promovidas devido à formação dos grupos hidroxilas formados pela adsorção dissociativa da água sobre a platina, tendo como consequência o decréscimo da energia de ativação, que era em torno de 74 kJ sem a presença de H<sub>2</sub>O atingindo cerca de 37 kJ com a injeção de 10% H<sub>2</sub>O na corrente de alimentação do gás, para a oxidação do CO e H<sub>2</sub>, aumentando assim a conversão de ambos.

Da mesma forma SEBASTIAN *et al.* (2009) avaliaram a reação seletiva do CO na presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> utilizando catalisadores de Pt suportados em diferentes tipos de zeólitas (FAU e ETS-10). Os suportes foram sintetizados em fase líquida via hidrotérmica. A platina foi introduzida na estrutura dos microporos via troca iônica. O reator continha 100 mg de catalisador e WHSV = 2 ml.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>. O efeito de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O foi estudado a partir de 4 correntes de diferentes reformadores conforme exposto na Tabela 2.2.

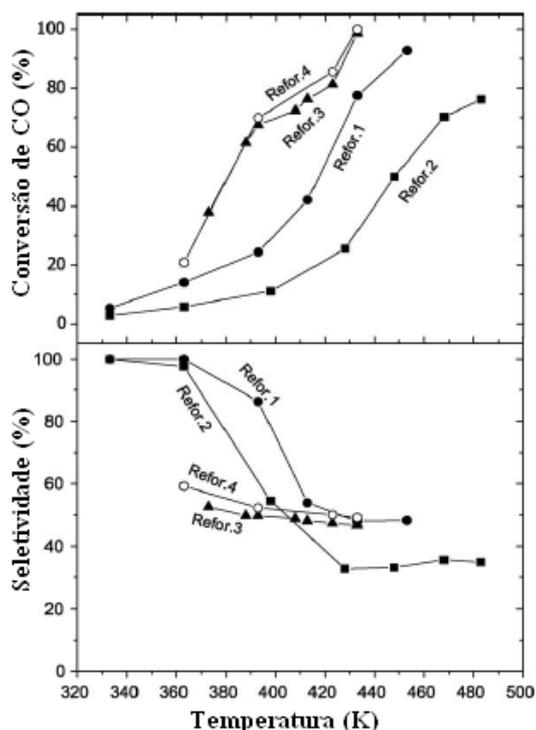
**Tabela 2.2** – Composição das diferentes correntes utilizadas (SEBASTIAN *et al.* 2009).

<i>Composição</i>	<i>Reformador 1</i>	<i>Reformador 2</i>	<i>Reformador 3</i>	<i>Reformador 4</i>
<b>% H<sub>2</sub></b>	98,75	72,74	70,63	95,88
<b>% CO</b>	1,25	1,25	1,21	1,21
<b>% CO<sub>2</sub></b>	0	26,01	25,25	0
<b>% H<sub>2</sub>O</b>	0	0	2,90	2,90

Os resultados do catalisador Pt/FAU (Figura 2.18) mostram que a atividade catalítica não apresentou alteração devido à presença de CO<sub>2</sub> quando utilizou-se as correntes dos reformadores 1 e 2. Já o catalisador Pt/ETS-10 (Figura 2.19) apresentou forte inibição uma vez que na temperatura de 443 K a introdução de CO<sub>2</sub> diminuiu a conversão de CO de 80% para 30%. Estes resultados podem ser explicados devido à natureza básica deste suporte o qual interage com o CO<sub>2</sub> que é um reagente de natureza ácida. No caso do suporte FAU não ocorreu influencia devido à natureza acida deste suporte não ocorrendo interação com o CO<sub>2</sub>. Com relação à seletividade nota-se na Figura 2.19 que, para qualquer valor de conversão de CO, a seletividade é menor na presença de CO<sub>2</sub>. O efeito da adição de H<sub>2</sub>O foi positivo para ambos catalisadores conforme as correntes dos reformadores 3 e 4. O catalisador Pt/FAU apresentou redução nas temperaturas para atingir 50 e 100% de conversão de CO em cerca de 20 e 15 K, respectivamente. O catalisador Pt/ETS-10 o efeito observado foi ainda maior uma vez que a temperatura para atingir 50% de conversão diminuiu cerca de 65 K, enquanto que a temperatura para atingir 100% de conversão de CO foi em torno de 433 K. Esses resultados estão em acordo com MANASILP e GULARI, (2002) já que o efeito da água promoveu a conversão e estabilidade devido à formação dos grupos hidroxilas formados pela adsorção dissociativa da água sobre a platina.



**Figura 2.18** – Conversão e Seletividade do catalisador Pt/FAU (SEBASTIAN *et al.*, 2009).



**Figura 2.19** – Conversão e Seletividade do catalisador Pt/ETS-10 (SEBASTIAN *et al.*, 2009).

## 2.4 ÓXIDO de FERRO ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Óxidos redutíveis do tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  impregnados com metal nobre ou algum outro tipo de óxido apresentam alta eficiência para remoção de CO em baixas temperaturas de reação devido à grande quantidade de oxigênio disponível na rede cristalina. Este sistema vem ganhando destaque devido ao seu baixo custo quando comparado aos óxidos de metais nobres. Com isso, serão apresentados neste tópico os principais trabalhos da literatura relacionados à sua aplicação como catalisador para remoção de CO.

LI *et al.* (2003) estudaram a remoção de CO utilizando nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O bom desempenho deste material foi atribuído a presença de pequenas partículas e ao teor de FeOOH presentes no óxido de ferro. A ordem da reação foi medida isotermicamente a 244 °C e a relação linear entre a concentração de CO na corrente de entrada e o  $\text{CO}_2$  produzido indicaram que esta reação é de 1ª ordem em relação ao CO. As reações de redução envolvidas durante esse processo são expostas a seguir:



Essa ultima reação poderá produzir  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  ou outros carbetos de ferro, dependendo da concentração de CO e  $\text{O}_2$  e do tempo de residência. Com relação às reações (9–11), podemos observar que todo CO consumido durante a reação com as diferentes formas de óxido de ferro produziram a mesma quantidade de  $\text{CO}_2$ .

KHEDR *et al.* (2006) observaram o efeito da temperatura na oxidação catalítica do CO sobre partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de coprecipitação usando solução de  $\text{FeCl}_3$ . Eles constataram que os cristalitos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (78 nm) apresentaram eficiência de 90 e 98% nas temperaturas de 400 e 500 °C, respectivamente. O mecanismo da oxidação catalítica de CO foi investigado comparando-se os dados de oxidação na ausência e presença de oxigênio e concluíram que o mecanismo encontrado foi de adsorção, bem como a sua ordem de reação foi de 1ª ordem em relação ao CO, concordando com os dados encontrados por LI *et al.* (2003).

Conforme HALIM *et al.* (2007), diferentes fatores afetam a oxidação do CO em partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tais como, tamanho de cristalito e temperatura de reação. Observou-se que a taxa de conversão de CO para  $\text{CO}_2$  aumentou conforme se procedeu o aumento da temperatura de reação e a diminuição do tamanho de cristalito. Em temperaturas de 400 e 500 °C, a conversão de CO atingiu valores de 90% e 98% respectivamente, para amostras com tamanhos de cristalitos em torno de 75 nm, porém, em temperaturas de 400 °C as amostras apresentaram os melhores desempenhos em virtude do fenômeno de sinterização do óxido de ferro em temperaturas relativamente altas. Com relação aos estudos de mecanismo da reação foi encontrado que esta é de primeira ordem com relação ao CO. Os dados catalíticos foram comparados na ausência e presença de oxigênio e constataram que a oxidação catalítica procedeu-se por meio de um mecanismo de adsorção, onde os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador ocorrendo à quebra das ligações O-O formando  $\text{CO}_2$ . Com isso os dados encontrados pelo autor estão de acordo com os trabalhos realizados por KHEDR *et al.* (2006) e LI *et al.* (2003).

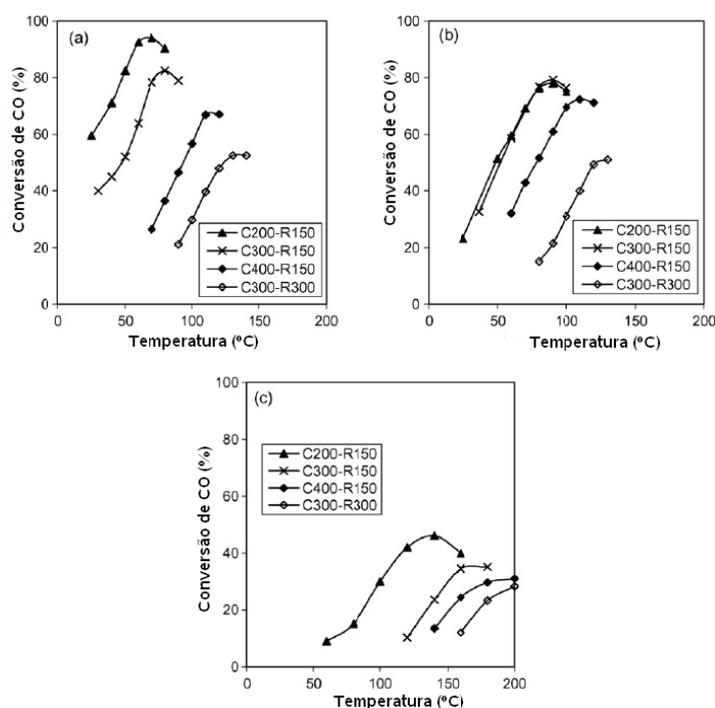
CHENG *et al.* (2007) realizaram estudos de oxidação do CO a baixas temperaturas utilizando o catalisador CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método de coprecipitação a partir de seus sais precursores. As amostras preparadas foram calcinadas a 200, 300, 400, 500 e 600 °C por 5h em fluxo de ar, respectivamente. A atividade catalítica aumentou nas amostras calcinadas entre 200 e 300 °C e decresceu na faixa de 300 a 600 °C. O catalisador calcinado a 300 °C apresentou o melhor desempenho catalítico em relação aos demais atingindo conversão total de CO a 100 °C. Esta amostra apresentou o menor tamanho de partícula do Cu (20 nm) favorecendo o seu melhor desempenho.

O efeito da atividade catalítica em baixas temperaturas de reação também foi estudado por TRIPATHI *et al.* (1999) sobre os sistemas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na faixa de temperatura compreendida entre 28 e 179 °C. Os resultados demonstraram que a oxidação de CO ocorreu através de um mecanismo Redox devido à quimissorção de CO sobre as nanopartículas de ouro. Os testes catalíticos apresentaram redução de CO quase completa na temperatura ambiente e acima desta.

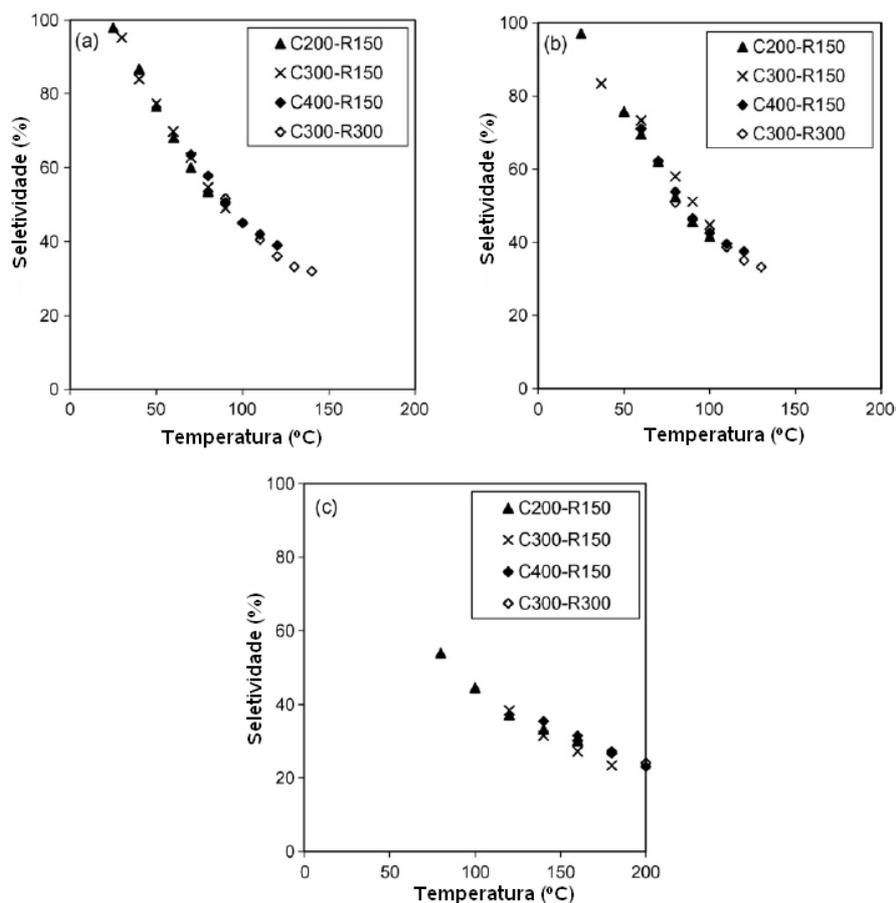
KHOUDIAKOV *et al.* (2005) estudaram dois métodos de preparo (deposição-precipitação e coprecipitação convencional) para o catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visando sua aplicação na oxidação do CO. As análises de DRX para as amostras não calcinadas apresentaram perfil amorfo, enquanto que nas amostras calcinadas foram observadas a presença das fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au (111). Os resultados catalíticos obtidos para este catalisador com aquecimento a 350 °C por 3h mostram que a conversão de CO em função do tempo apresentou alta atividade. Após 40 min de reação a temperatura atingiu seu equilíbrio em aproximadamente 30 °C. Nenhuma diminuição na conversão foi observada após 6 h de reação em ambos os métodos de preparo. Com relação aos métodos de preparo, a deposição-precipitação destacou-se produzindo amostras altamente estáveis com o tempo de reação.

Da mesma forma SCIRÈ *et al.* (2008) estudaram os métodos de preparo (deposição-precipitação e coprecipitação convencional) para o catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e compararam seus resultados com um catalisador comercial, os quais investigaram o efeito do pré-tratamento sobre a atividade catalítica. Todas as amostras calcinadas a 200 °C e reduzidas em atmosfera de H<sub>2</sub> a 150 °C apresentaram aumento na conversão de CO de acordo com o aumento da temperatura de reação, atingindo um máximo

respectivamente de 95% AuDP a 70 °C, 80% AuRef a 90 °C e 45% AuCP a 140 °C, vindo a diminuir após esses valores de temperatura. Com isso, conclui-se que o método de preparo influenciou na avaliação catalítica na seguinte ordem: AuDP > AuRef > AuCP. Já a seletividade é fortemente influenciada pela temperatura de reação. O efeito da temperatura de calcinação (200, 300 e 400 °C) sobre conversão de CO, bem como, a temperatura de redução (150 e 300 °C) foram significativos, uma vez que a conversão de CO para as amostras AuDP e AuCP diminuem continuamente com o aumento da temperatura de calcinação. Já a amostra AuRef apenas foi afetada na temperatura de 400 °C. A temperatura de redução afetou todas as amostras resultando numa menor conversão de CO. A seletividade não foi afetada pela temperatura de calcinação e redução, dependendo somente da temperatura de reação. Todos esses resultados podem ser vistos nas Figuras 2.20 e 2.21.

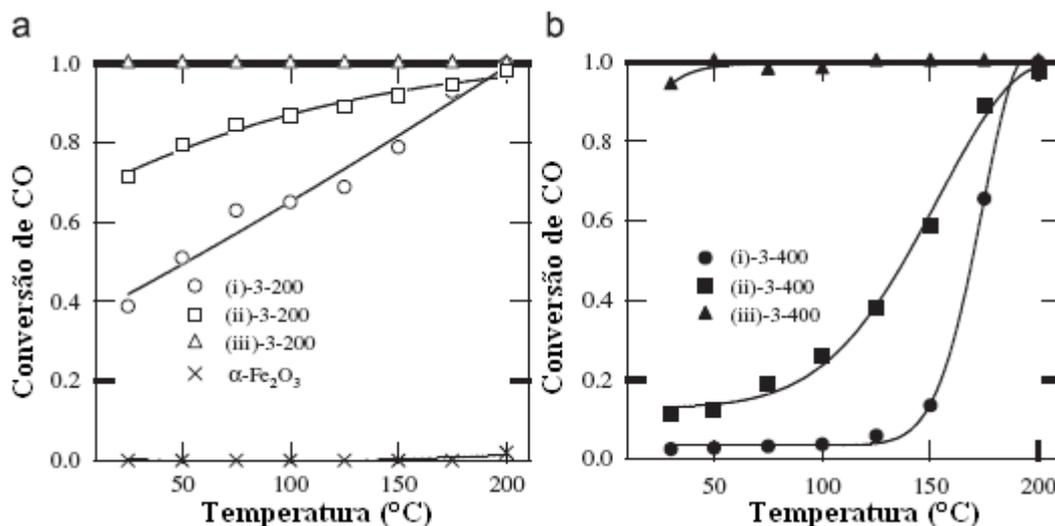


**Figura 2.20** – Conversão de CO em função da temperatura. Efeito da temperatura de calcinação e redução para as amostras (a) AuDP, (b) AuCP e (c) AuRef (SCIRÈ *et al.*, 2008).



**Figura 2.21** – Seletividade em função da temperatura. Efeito da temperatura de calcinação e redução para as amostras (a) AuDP, (b) AuCP e (c) AuRef. (SCIRÈ *et al.*, 2008).

Da mesma forma, KUDO *et al.* (2009) estudaram um novo método de preparo para o catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificando o método convencional de coprecipitação através da adição da solução de HAuCl<sub>4</sub> depois do crescimento do grão de hidróxido de ferro. Três diferentes esquemas de adição de HAuCl<sub>4</sub> foram propostos: (i) as soluções Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O e HAuCl<sub>4</sub>. 4H<sub>2</sub>O foram simultaneamente misturadas com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e agitadas por 1,5h (método convencional de coprecipitação), (ii) a solução de HAuCl<sub>4</sub>. 4H<sub>2</sub>O foi continuamente adicionada por 1h a uma taxa constante sobre a solução Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seguido por um tempo adicional de 0,5h e (iii) a solução Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi agitada por 1h seguido então pela adição de HAuCl<sub>4</sub>. 4H<sub>2</sub>O. Os resultados são apresentados nas Figuras 2.22(a-b). Os resultados das amostras calcinadas a 200 °C mostram que houve completa conversão de CO e alta atividade. Por outro lado as amostras calcinadas a 400 °C mostram relativamente alta atividade catalítica, embora à conversão de CO tenha sido menor do que a encontrada nos catalisadores calcinados a 200 °C.



**Figura 2.22** – Atividade catalítica das amostras (KUDO *et al.*, 2009).

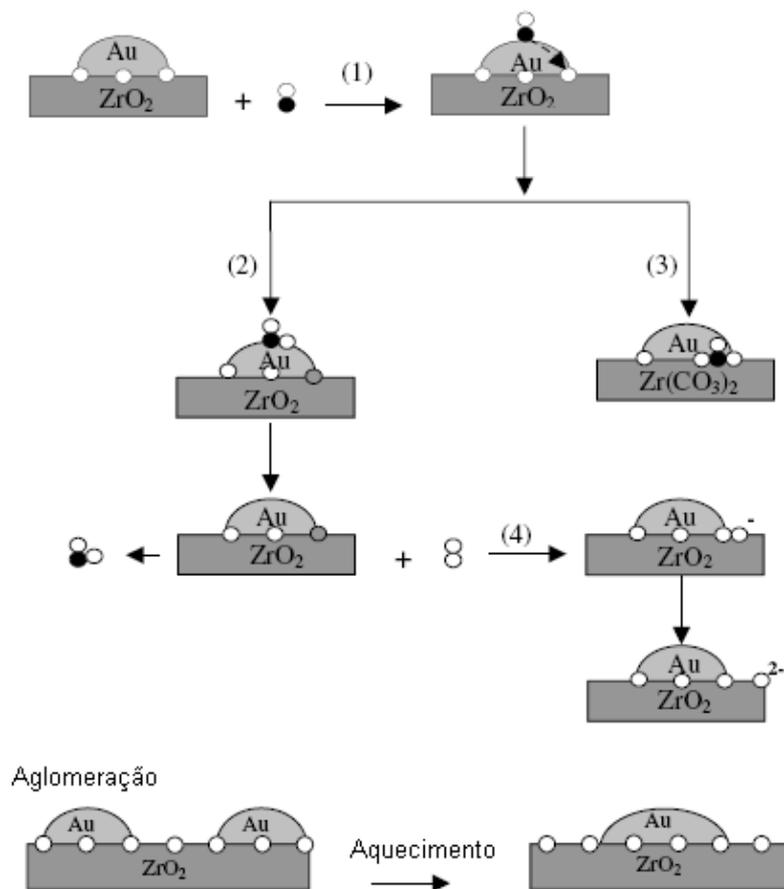
Outro parâmetro de grande importância para a reação SELOX é a influência da H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação da célula combustível, uma vez que o reformador industrial apresenta em sua composição real 25% CO<sub>2</sub> e 10 – 15% H<sub>2</sub>O. SCHUBERT *et al.* (2004), estudaram o efeito dessas variáveis em uma corrente rica em H<sub>2</sub> utilizando o sistema 2,5% Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram preparadas pelo método de deposição-precipitação e coprecipitação e os testes foram realizados com uma corrente ideal (livre de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) e uma real (com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). A adição de CO<sub>2</sub> reduziu a taxa de conversão de CO e a seletividade. A adição de H<sub>2</sub>O teve um efeito promotor sobre a atividade e seletividade, suprimindo a competição com a reação de oxidação do H<sub>2</sub>, bem como, redução na desativação causada pela formação de espécies carbonatos e bicarbonatos menos estáveis termicamente na superfície do catalisador.

## 2.5 OUTROS CATALISADORES

Diversos metais nobres como Ru, Pd, Au e óxidos como CuO tem sido utilizados na reação de oxidação seletiva do CO associados a suportes com características físico-químicas diferentes dos materiais tradicionais já empregados. Nanocatalisadores de ouro vêm sendo empregados na reação seletiva do CO com vários tipos de suportes, tais como, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>. Sendo assim, será apresentado neste tópico uma síntese dos principais trabalhos relacionados ao uso desses novos catalisadores.

SNYTNIKOV *et al.* (2003) realizaram um estudo comparativo entre os metais Ru, Pt e Pd suportados em “Sibunit” (material de carbono). Os testes catalíticos foram realizados com 0,6g de catalisador diluídos em 2g de quartzo com alimentação sendo composta por 0,6% de CO, 0,6% de O<sub>2</sub> e 98,8% de H<sub>2</sub>. A conversão máxima (99,9%) de CO para o catalisador de Ru/C foi alcançada entre 105 – 120 °C, para o catalisador a base de Pt/C ocorreu na temperatura de 135 – 165 °C, enquanto que o catalisador de Pd/C atingiu apenas 55 % na temperatura de 155 °C. O aumento da temperatura de reação para valores acima dos mencionados não causou efeito sobre o potencial de conversão de CO, uma vez que a conversão de equilíbrio termodinâmico foi atingida. A seletividade para a reação de oxidação seletiva decresceu com o aumento da temperatura, sendo que os valores encontrados foram de 55 % a 105 °C para Ru/C, 60 % a 135 °C para Pt/C e 32 % a 155 °C para o catalisador Pd/C. Analisando estes resultados, foi concluído que o catalisador Ru/C apresentou o melhor desempenho, entretanto os dados de seletividade mostraram-se ligeiramente superiores para o catalisador de Pt/C. Em relação à estabilidade todos os catalisadores mostraram-se estáveis num período de 48 h de reação.

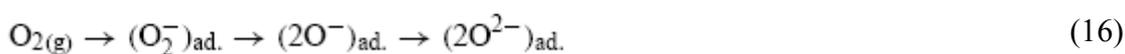
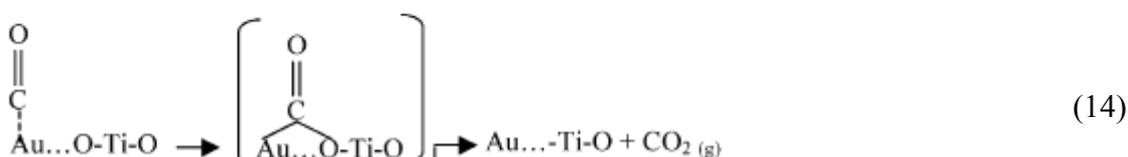
KONOVA *et al.* (2004a) estudaram o sistema Au/ZrO<sub>2</sub> e propuseram um mecanismo para a oxidação total do oxigênio conforme Figura 2.23. A primeira etapa consiste na adsorção do CO sobre as partículas de ouro, reagindo em seguida com o oxigênio da interface metal-suporte (fase 1) podendo seguir dois caminhos diferentes. No primeiro ocorre a migração do oxigênio para a superfície do átomo de ouro formando um carbonato (fase 2), o qual se decompõe formando CO<sub>2</sub> e o sitio ativo para ser regenerado é usado novamente na reação de oxidação do CO. O segundo caminho reacional (fase 3) para a espécie carbonato é a sua migração para o suporte produzindo carbonato estável na forma de Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. O papel do oxigênio é na regeneração dos sítios ativos, ocorrendo na adsorção do O<sub>2</sub> da fase gasosa nas vacâncias do óxido de zircônio. A desativação ocorre devido aos carbonatos formados sobre a superfície do catalisador que impedem a adsorção do O<sub>2</sub> para regeneração dos sítios ativos.



**Figura 2.23** – Mecanismo de reação e desativação para o catalisador Au/ZrO<sub>2</sub> (KONOVA *et al.* 2004a).

O sistema Au/TiO<sub>2</sub> foi estudado por KONOVA *et al.* (2004b), onde foi proposto um mecanismo de desativação para a oxidação total do CO conforme descrito nas equações 13-17. A primeira reação (eq.13) mostra a etapa de adsorção do CO sobre a partícula de Au. Após, o CO adsorvido na superfície forma espécies carbonilas, que se transformam em um complexo intermediário decompondo-se em duas rotas diferentes. Esse complexo pode decompor-se envolvendo os produtos da reação e liberando o sitio ativo conforme descrito na equação 14. Já a outra possibilidade mostra que o complexo intermediário migra para a superfície formando espécies carbonatos (eq.15). Em consequência dessa etapa, a quantidade de O<sub>2</sub> da rede na interface metal-suporte diminui por causa da cobertura da superfície do suporte pelas espécies carbonatos levando a desativação do catalisador. Na equação 16 notamos que o O<sub>2</sub> gasoso é adsorvido nas vacâncias do oxigênio da superfície do óxido metálico, passando através de diversas formas de oxidação preenchendo todos os defeitos da superfície. Na ultima etapa do mecanismo (eq.17) o oxigênio do sitio ativo é restaurado e pode novamente fazer parte do processo de oxidação. A desativação ocorre devido à migração dos íons

carbonatos para a superfície do catalisador. Quando ocorre a cobertura total, o acesso dos novos átomos de oxigênio para regeneração dos sítios fica impedido devido ao acúmulo de uma camada de carbonato fazendo com que as partículas de ouro fiquem separadas do suporte e a formação do complexo ativo fique impedida levando ao processo de desativação conforme já descrito por (KONOVA *et al.*, 2004a).



Da mesma forma DENKWITZ *et al.* (2009) estudaram a atividade, estabilidade e desativação do catalisador Au/TiO<sub>2</sub> na oxidação preferencial do CO na faixa de temperatura de 80 – 180 °C. A mistura utilizada na reação PROX continha 1 kPa CO, 1 kPa O<sub>2</sub>, 75 kPa de H<sub>2</sub> e balanço com N<sub>2</sub>. Os resultados mostram que a seletividade é afetada pelo aumento da temperatura, uma vez que a 80°C a seletividade era de 60% e quando a temperatura atingiu 180 °C esse valor decresceu bruscamente para 15%. A temperatura de reação teve significativa influência sobre a atividade e desativação do catalisador. Com o aumento da temperatura a taxa de reação aumentou alcançando valores de 11,5 x 10<sup>-3</sup> e 8,2 x 10<sup>-3</sup> mol.g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> após 10 e 1000 min de reação respectivamente a 180 °C. A desativação após 1000 min diminui com a temperatura na ordem de 80 > 100 > 140 > 180 °C.

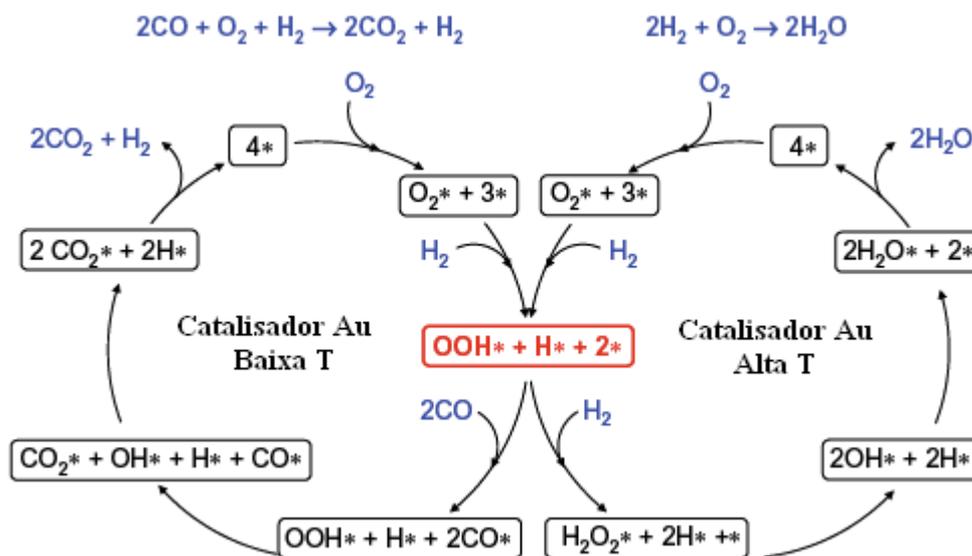
CHANG *et al.* (2007) estudaram a oxidação do CO em baixas temperaturas através dos catalisadores Au/CeO<sub>2</sub> e Au/MnO<sub>2</sub> preparados pelo método deposição-precipitação. Os resultados de DRX para o catalisador Au/CeO<sub>2</sub> com temperatura de calcinação do suporte em 200 °C apresentaram tamanho de cristalito de 9,2 nm,

enquanto que o catalisador Au/CeO<sub>2</sub> com temperatura de calcinação do suporte em 400 °C obteve 9,6 nm para o tamanho de cristalito, ou seja, o aumento da temperatura de calcinação do suporte teve influência direta sobre o tamanho de cristalito, indicando que o catalisador apresentou aumento na sua cristalinidade. Com relação ao tamanho de partícula de ouro, ocorreu aumento de 2–4 nm em T=120 °C para 2–5 nm quando aumentou a temperatura de calcinação para 180 °C. Esse resultado foi atribuído a leve aglomeração das partículas de ouro devido ao aumento da temperatura de calcinação. Foi encontrado também que o catalisador Au/CeO<sub>2</sub> apresentou os estados Au<sup>0</sup> e Au<sup>3+</sup>, enquanto que o catalisador Au/MnO<sub>2</sub> continha apenas ouro metálico na sua estrutura. Os dados catalíticos mostraram que o catalisador Au-180/CeO<sub>2</sub>(400) obteve maior conversão de CO (99%) em relação ao catalisador Au/MnO<sub>2</sub>. Esse resultado foi atribuído à alta eficiência redox do suporte CeO<sub>2</sub>, da coexistência das espécies Au<sup>0</sup> e Au<sup>3+</sup> na interface metal-suporte, das vacâncias de oxigênio na superfície do suporte e pelo efeito sinérgico associado às nanopartículas do suporte e do ouro.

RIBEIRO *et al.* (2008a) estudaram a oxidação seletiva do CO utilizando nanocatalisadores de Au suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Os catalisadores foram preparados pelo método de deposição-precipitação. Todos os catalisadores apresentaram tamanho médio de partículas na faixa de 2-5 nm. Os testes catalíticos mostraram oxidação completa do CO em temperaturas inferiores a 100 °C. Para avaliar o melhor catalisador foi realizado um teste na isoconversão a 85% onde o catalisador Au/ZrO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho na temperatura de 23 °C com seletividade de 65%. A alta atividade foi atribuída a diferentes mecanismos de reação, sendo que neste caso ocorreu pela adsorção de CO e O<sub>2</sub> sobre os sítios vizinhos ao ouro.

QUINET *et al.* (2009) estudaram a cinética de oxidação do CO e oxidação preferencial do CO utilizando o catalisador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O esquema proposto através da Figura 2.24 mostra que o ciclo a esquerda representa o mecanismo proposto para reação PROX, onde o O<sub>2</sub> molecular adsorvido é ativado no Au pela reação com H<sub>2</sub> para formar OOH\* e espécies H\*. Este mecanismo não requer a dissociação de O<sub>2</sub> sobre Au, a qual é altamente ativa. A dissociação do H<sub>2</sub> é mais fácil do que a dissociação O<sub>2</sub> e as espécies H\* estabilizam a adsorção de O<sub>2</sub> favorecendo a formação de espécies OOH\* sobre Au. O CO\* e OOH\* são convertidos a CO<sub>2</sub> e OH\*. Este OH\* então reage com CO\* para produzir CO<sub>2</sub> e H\*. O ciclo se completa quando 2 H\* se recombina em H<sub>2</sub> ou reagem

com O<sub>2</sub> molecular para formar uma nova espécie OOH\*. O ciclo à direita refere-se a oxidação de H<sub>2</sub> baseado no trabalho de BARTON e PODKOLZIN (2005) utilizando um catalisador Au/SiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.24** – Mecanismo da oxidação de CO na presença de H<sub>2</sub> (lado esquerdo) e oxidação do H<sub>2</sub> (lado direito). \* sitio de adsorção (QUINET *et al.*, 2009).

A oxidação seletiva do CO foi também estudada com catalisadores CuO suportados em diferentes óxidos (ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) por RIBEIRO *et al.* (2008b). Esses materiais foram preparados pelo método de combustão com uréia. Os resultados catalíticos mostraram que o catalisador 6% CuO/CeO<sub>2</sub> apresentou o melhor resultado, atingindo 94% para conversão de CO e seletividade de 53% na temperatura de 150 °C. Esses valores foram atribuídos à alta dispersão das partículas de CuO sobre o suporte resultando em uma forte interação óxido-suporte.

## 2.6 ÓXIDOS MISTOS

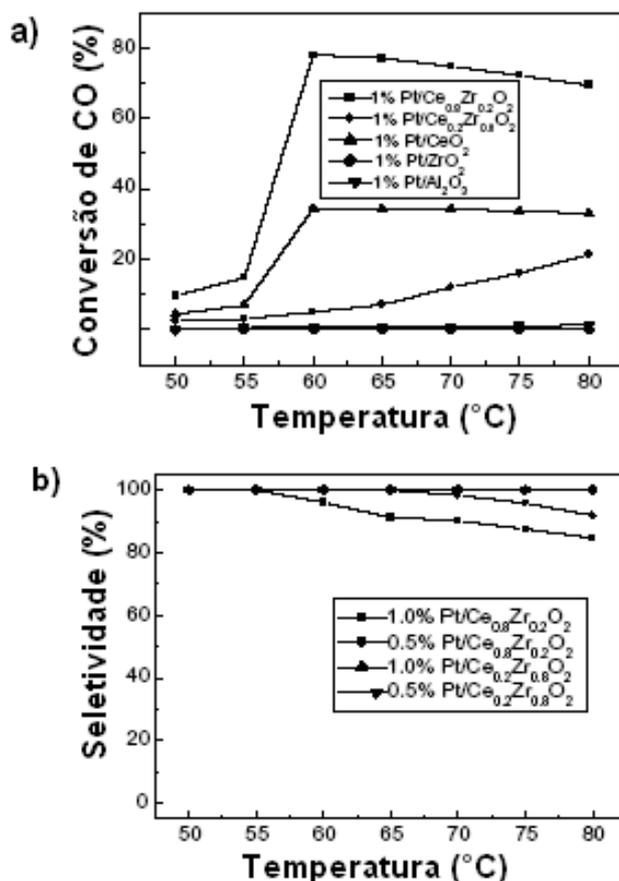
Os óxidos mistos têm apresentado grande aplicação como oxidantes devido as suas propriedades redox e a alta capacidade de estocagem de oxigênio. Recentemente uma nova geração de óxidos mistos contendo CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> tem apresentado grande aplicação como agente oxidante, uma vez que a adição de ZrO<sub>2</sub> aumenta a capacidade de estocagem de oxigênio, as propriedades redox, a resistência térmica e melhora a atividade catalítica em baixas temperaturas. Todas as mudanças nas propriedades físicas do óxido de cério são ocasionadas através da substituição do Ce<sup>4+</sup> pelo Zr<sup>4+</sup> nos vértices da sua estrutura ocasionando a formação de uma solução sólida. Muitas técnicas de

preparo têm sido propostas, dentre as quais podemos destacar a precipitação convencional e o método sol-gel. Com isso, torna-se importante apresentar os principais trabalhos referentes ao uso dos óxidos mistos na oxidação seletiva do CO.

THAMMACHART *et al.* (2001) estudaram a oxidação total do CO através do catalisador  $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$  ( $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  e  $1$ ) preparados pelo método sol-gel. O tamanho de partícula foi influenciado pela temperatura de calcinação. A  $500\text{ }^\circ\text{C}$  os óxidos mistos apresentaram valores na faixa de 5-6 nm, enquanto que a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  passou para 9-10 nm. Com relação à área superficial, foi encontrado que a adição de  $ZrO_2$  na matriz do  $CeO_2$  retarda o processo de crescimento dos cristais aumentando a estabilidade térmica dos catalisadores. Já em altas temperaturas a área superficial diminui drasticamente para todas as amostras. Os resultados de DRX sugerem a presença de uma estrutura cúbica quando  $x$  é menor ou igual a 0,5 indicando que o Ce e Zr são altamente homogêneos. Já a fase tetragonal e monoclinica foi detectada nas amostras com  $x > 0,5$ , sendo que a fase monoclinica teve grande destaque nas amostras calcinadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Os testes catalíticos apresentaram influência quanto à transferência de massa para altas conversões de CO e forte dependência da razão Ce/Zr, sendo que, a atividade diminui conforme se procede a diminuição da razão Ce/Zr. Neste estudo o catalisador  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  foi o que apresentou a melhor redução de CO devido a sua alta redutibilidade.

ROH *et al.* (2004) estudaram o catalisador Pt/ $CeO_2$ - $ZrO_2$  na reação de oxidação do CO para avaliar o efeito da estrutura do suporte (tetragonal ou cúbica) e o teor de Pt conforme apresentado na Figura 2.25. O suporte foi sintetizado utilizando o método da co-precipitação/digestão, com a Pt sendo introduzida através de impregnação úmida utilizando uma solução  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ . O suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  apresentou geometria tetragonal com diâmetro de cristalito igual a 4,6 nm. Analisando, primeiramente, os catalisadores suportados em  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ , percebeu-se que a amostra 1%Pt/ $ZrO_2$  apresenta atividade insignificante, enquanto que o catalisador 1%Pt/ $CeO_2$  teve conversão de CO em torno de 30% a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , que pode ser explicada pela maior capacidade do  $CeO_2$  em armazenar oxigênio em sua estrutura. Em relação aos catalisadores  $CeO_2$ - $ZrO_2$ , a amostra Pt/ $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  (fase tetragonal) teve fraco desempenho catalítico obtendo atividade em torno de 20%. Entretanto, o catalisador Pt/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (fase cúbica) apresentou alta atividade (~80%) e seletividade (96%) em temperaturas inferiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , mostrando o alto potencial deste catalisador para ser

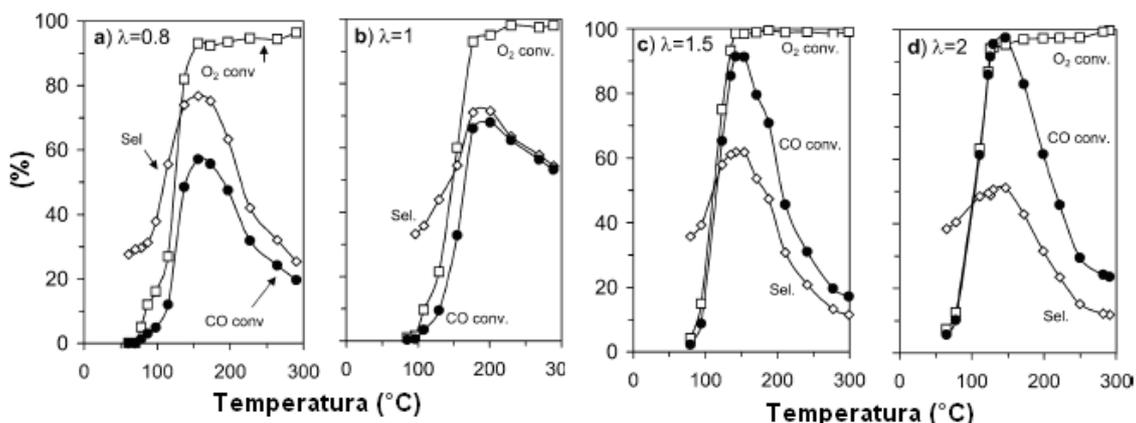
aplicado na reação SELOX. Como se sabe, a alta atividade atribuída aos catalisadores suportados em óxidos redutíveis é devido ao processo redox na interface metal/suporte e a presença de vacâncias de oxigênio. Assim, a maior atividade do catalisador  $\text{Pt/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  em relação ao  $\text{Pt/Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$  pode ser relacionada com a maior capacidade de armazenamento de oxigênio.



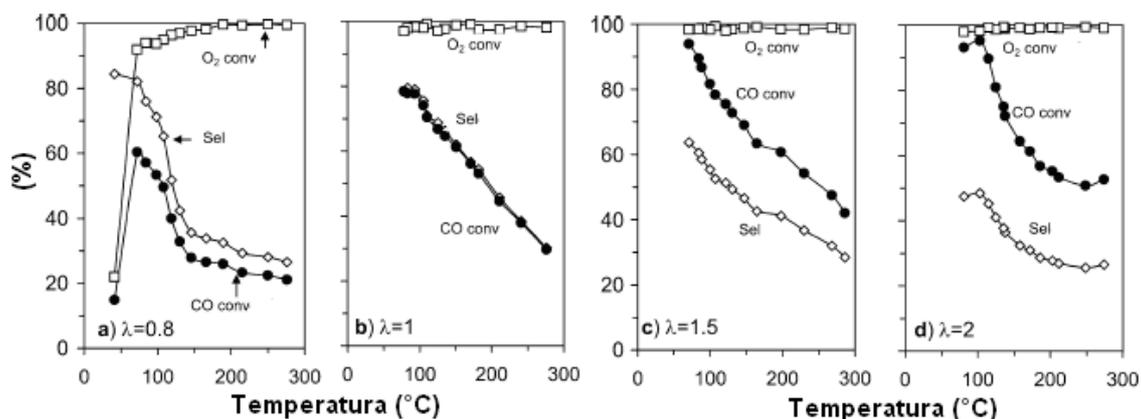
**Figura 2.25** – Conversão (a) e Seletividade (b) em função da temperatura nos diferentes catalisadores. Condições reacionais: 5%CO, ar ( $\text{CO}/\text{O}_2 = 2/1$ ) e  $\text{H}_2$  balanço, velocidade espacial  $18.600 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$  (ROH *et al.*, 2004).

A oxidação preferencial do CO na presença de  $\text{H}_2$  utilizando catalisadores de  $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0, 0,15, 0,5, 0,68$  e  $1$ ) foi estudada por WOOTSCH *et al.* (2004) e seus resultados foram comparados ao catalisador  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estudos sobre o efeito de temperatura ( $90\text{--}300^\circ\text{C}$ ) e teor de  $\text{O}_2$  ( $\lambda = 0,8\text{--}2$ ) foram pesquisados onde a seletividade apresentou um ponto máximo para todos os valores de  $\lambda$  conforme exposto na Figura 2.26. Já o catalisador  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  apresentou um comportamento diferenciado em relação à

seletividade, bem como a conversão de  $O_2$  foi alta em temperaturas ao redor de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 2.27).



**Figura 2.26** – Oxidação Preferencial de CO para Pt/ $Al_2O_3$ . ( $\square$ ) Conversão de  $O_2$ , ( $\diamond$ ) Seletividade, ( $\bullet$ ) Conversão de CO em função da temperatura para as diferentes condições de excesso de  $O_2$  (WOOTSCH *et al.*, 2004).



**Figura 2.27** – Oxidação Preferencial de CO para Pt/ $CeO_2$  livre de Cloro. ( $\square$ ) Conversão de  $O_2$ , ( $\diamond$ ) Seletividade e ( $\bullet$ ) conversão de CO em função da temperatura para diferentes razões  $\lambda = O_2/CO$  (WOOTSCH *et al.*, 2004).

Os catalisadores  $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$  contendo diferentes razões Ce/Zr foram estudados e seus resultados são apresentados na Tabela 2.3, onde se pôde observar que a conversão de  $O_2$  foi aproximadamente 100%. Conclui-se também que o catalisador  $Pt/Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$  apresentou a melhor conversão de CO na razão  $\lambda = O_2/CO = 1$ . Esses resultados estão em acordo com os estudos feitos por THAMMACHART *et al.*, (2001) e ROH *et al.*, (2004).

**Tabela 2.3** – Reação SELOX dos catalisadores de Pt em diferentes temperaturas com excesso de O<sub>2</sub> ( $\lambda = 1$  e  $\lambda = 2$ ), onde X<sub>CO</sub> é a conversão de CO, X<sub>O<sub>2</sub></sub> é a conversão de O<sub>2</sub> e S é a seletividade (WOOTSCH *et al.*, 2004).

Catalisadores	$\lambda = 1$			$\lambda = 2$		
	X <sub>CO</sub> (%)	X <sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	S (%)	X <sub>CO</sub> (%)	X <sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	S (%)
(a) T = 100 °C						
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	1,6	43	10	12	40
Pt/CeO <sub>2</sub> (livre Cl)	78	98	80	95	98	48
Pt/Ce <sub>0,68</sub> Zr <sub>0,32</sub> O <sub>2</sub>	74	93	79	59	98	30
Pt/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	69	99	70	76	97	39
Pt/Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub>	57	98	58	60	99	30
Pt/ZrO <sub>2</sub>	58	95	60	98	98	50
(b) T = 150 °C						
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	60	55	98	95	51
Pt/CeO <sub>2</sub> (livre Cl)	61	99	62	65	99	33
Pt/Ce <sub>0,68</sub> Zr <sub>0,32</sub> O <sub>2</sub>	55	93	59	34	97	18
Pt/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	44	99	45	53	98	27
Pt/Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub>	38	98	39	36	99	18
Pt/ZrO <sub>2</sub>	29	97	30	88	98	45
(c) T = 200°C						
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68	98	71	61	97	32
Pt/CeO <sub>2</sub> (livre Cl)	44	97	45	55	99	28
Pt/Ce <sub>0,68</sub> Zr <sub>0,32</sub> O <sub>2</sub>	43	94	46	32	96	17
Pt/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	33	98	34	37	97	19
Pt/Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub>	31	99	31	34	98	17
Pt/ZrO <sub>2</sub>	23	98	24	75	98	38

A oxidação seletiva de CO sobre catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem sido explicada através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) do tipo competitivo, onde a Pt atua como sítio ativo na adsorção de CO e H<sub>2</sub>, com a seletividade dependendo somente do grau de cobertura destes componentes. No caso dos catalisadores Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, a atividade da fase Pt apresenta um mecanismo competitivo do tipo L-H e a mistura de óxidos Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tem capacidade de estocar oxigênio. Desta forma, o mecanismo L-H não competitivo pode ser imaginado na interface metal/suporte para a adsorção do CO.

Os autores propuseram quatro diferentes mecanismos que influenciam nesta reação:

I – mecanismo L-H do tipo competitivo para oxidação de CO e H<sub>2</sub> sobre partículas de Pt;

II – mecanismo L-H do tipo não-competitivo na interface metal/suporte, no caso de suportes redutíveis;

III – oxidação direta de H<sub>2</sub> sobre a superfície de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>;

IV – reação de deslocamento de água a altas temperaturas, particularmente no caso de amostras contendo Cério;

Da mesma forma AYASTUY *et al.* (2006) estudaram a oxidação total e seletiva do CO com catalisadores Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0,15, 0,5, 0,68, 0,8 e 1). A atividade catalítica foi relacionada com a redutibilidade do suporte e também com o conteúdo de Pt. O gás reagente continha a seguinte composição: 1% CO, 60% H<sub>2</sub>, 0,5-1% O<sub>2</sub>, 0-5% CO<sub>2</sub>, 0-5% H<sub>2</sub>O e balanço com He. As propriedades físicas dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2.4, onde se pôde notar que a adição de Zr ao Ce não modificou o tamanho de partícula, a qual se encontra na faixa de 6,5 – 8,0 nm.

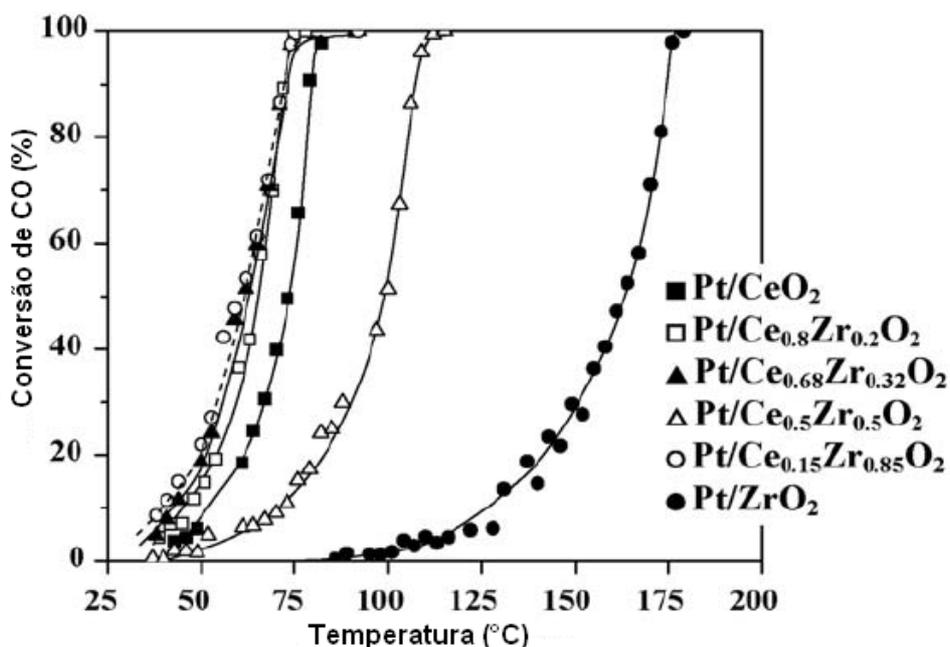
**Tabela 2.4** – Características físicas dos catalisadores de Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0,15, 0,5, 0,68, 0,8 e 1) (AYASTUY *et al.*, 2006).

Catalisadores	BET <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> <sup>c</sup> (nm)	d <sub>s</sub> <sup>d</sup> (nm)	TPR H <sub>2</sub> <sup>e</sup> (μmol.g <sup>-1</sup> )	Pt <sup>f</sup> (%)	D <sup>g</sup> (%)	d <sub>pt</sub> <sup>h</sup> (nm)	TPR H <sub>2</sub> <sup>i</sup> (μmol.g <sup>-1</sup> )
Pt/CeO <sub>2</sub>	164	0,19	4,0	6,9	530	0,54	71,5	1,3	50
Pt/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	103	0,18	4,8	8,0	996	0,32	58,8	1,6	98
Pt/Ce <sub>0,68</sub> Zr <sub>0,32</sub> O <sub>2</sub>	101	0,24	7,0	7,8	1290	0,27	63,3	1,5	134
Pt/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	99	0,21	6,4	6,5	1320	0,16	85,7	1,1	142
Pt/Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub>	97	0,26	8,7	7,4	510	0,25	54,0	1,7	53
Pt/ZrO <sub>2</sub>	57	0,24	13,5	14,0	~0	0,16	81,6	1,2	2

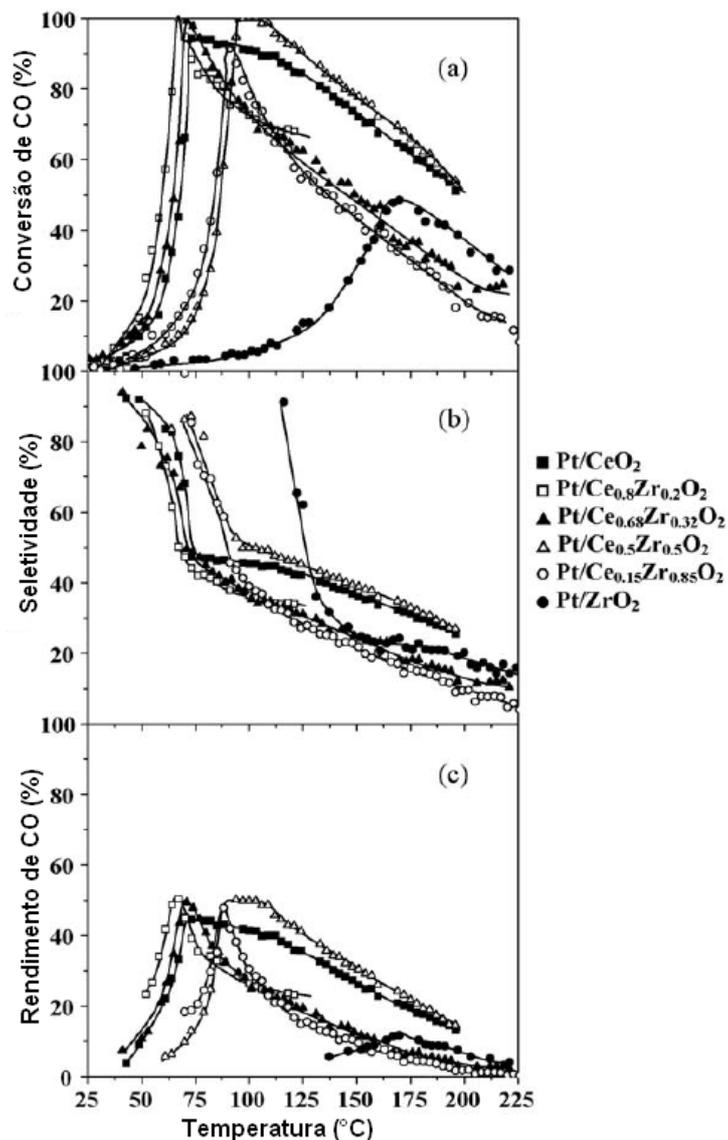
<sup>a</sup> suportes, <sup>b</sup> volume de poros do suporte, <sup>c</sup> diâmetro médio dos suportes, <sup>d</sup> tamanho dos cristallitos do suporte, <sup>e</sup> TPR a 600 °C dos suportes, <sup>f</sup> % de metal, <sup>g</sup> dispersão do metal, <sup>h</sup> tamanho de partícula médio da Pt e <sup>i</sup> TPR a 400 °C dos catalisadores.

Na oxidação total a conversão de CO acima da temperatura de 200 °C não foi verificada. A atividade dos catalisadores contendo Ce (x = 0,8, 0,68 e 0,15) foi similar. O catalisador com x = 0,5 teve a menor atividade da série de catalisadores que

continham Ce juntamente com o catalisador de zircônia pura. Esses resultados são apresentados na Figura 2.28. Os catalisadores foram avaliados utilizando uma corrente contendo 60% $H_2$  e os resultados de conversão de CO, seletividade e rendimento são apresentados na Figura 2.29. Comparando essas figuras notou-se que, exceto para os catalisadores  $Pt/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$  e  $Pt/ZrO_2$  as curvas de conversão de CO são modificadas em baixas temperaturas na presença de  $H_2$ . Na oxidação total a conversão de CO aumentou com a temperatura até atingir a conversão completa, enquanto que a conversão de CO com  $H_2$  atingiu um valor máximo de CO ( $X_{CO_{max}}$ ) em uma dada temperatura máxima ( $T_{max}$ ) e, então, começou a decrescer. Os valores de  $T_{max}$ ,  $X_{CO_{max}}$ , seletividade  $S_{max}$  e rendimento de CO  $(S.X_{CO})_{max}$  referentes a Figura 2.29 são mostradas na Tabela 2.5. A atividade e a seletividade dependem fortemente do excesso de oxigênio ( $\lambda$ ). Para altos valores de  $\lambda$  maior é a conversão de CO, em contrapartida a seletividade diminui. Na Tabela 2.5, observamos que para valores de  $\lambda = O_2/CO = 1$ , a conversão máxima e a seletividade foram iguais devido à conversão de  $O_2$  ser completa. É importante ressaltar que os catalisadores  $Pt/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ,  $Pt/Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$  e  $Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  apresentaram remoção completa de CO quando utilizou-se uma razão  $O_2/CO = 2$ . Esses valores foram maiores e em temperaturas inferiores a 100 °C quando comparados ao trabalho realizado por WOOTSCH *et al.*, (2004).



**Figura 2.28** – Oxidação total de CO para os catalisadores  $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$  com razão  $O_2/CO = 2$  (AYASTUY *et al.*, 2006).



**Figura 2.29** – Conversão de CO (a), Seletividade (b) e Rendimento (c) ricos em H<sub>2</sub> para Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> com razão O<sub>2</sub>/CO = 2 (AYASTUY *et al.*, 2006).

**Tabela 2.5** – Conversão de CO, Seletividade e Rendimento (S.X<sub>CO</sub>) referente à temperatura ótima de operação para λ = 1 e λ = 2 (AYASTUY *et al.*, 2006).

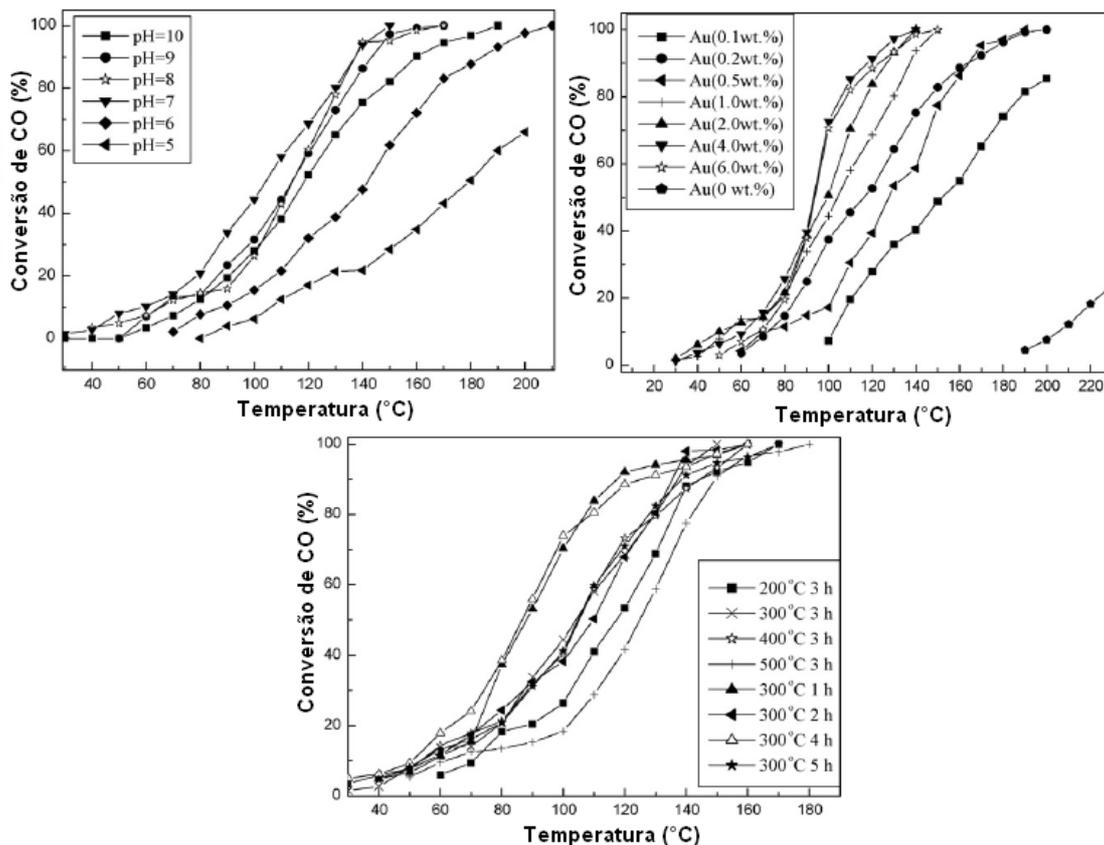
Catalisadores	λ = 1				λ = 2			
	T <sub>max</sub> (°C)	X <sub>COmax</sub> (%)	S <sub>max</sub> (%)	(S.X <sub>CO</sub> ) <sub>max</sub> (%)	T <sub>max</sub> (°C)	X <sub>COmax</sub> (%)	S <sub>max</sub> (%)	(S.X <sub>CO</sub> ) <sub>max</sub> (%)
Pt/CeO <sub>2</sub>	91	56,7	56,7	32,1	73	94,4	47,2	44,5
Pt/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	71	70,8	70,8	50,1	67	100	50	50
Pt/Ce <sub>0,68</sub> Zr <sub>0,32</sub> O <sub>2</sub>	71	77,3	77,3	59,8	71	99,4	49,7	49,4
Pt/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	127	55,9	55,9	31,2	97	100	50	50
Pt/Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub>	90	69,1	69,1	47,7	91	91,6	45,8	41,9
Pt/ZrO <sub>2</sub>	164	28,8	28,8	8,3	170	48,6	24,3	11,8

WANG *et al.* (2007a) estudaram a oxidação do CO utilizando o catalisador CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (0, 1, 2, 5, 10 e 15% de CuO) sintetizados via método citrato. O catalisador com 15% de CuO calcinado a 500 °C por 4h apresentou os picos padrões de difração em 35,5° e 38,7° (2θ), o qual indica a formação de CuO na fase *bulk*. Já o catalisador com 5% de CuO calcinado a 800 °C por 4h apresentou os mesmos picos padrões de difração. Com relação à área superficial (BET), apresentam uma diminuição conforme se procedeu o aumento da temperatura, onde pode-se observar que os catalisadores calcinados a 800 °C apresentaram os menores valores. A conversão de CO aumentou de acordo com o aumento da temperatura e da carga CuO. O efeito sinérgico entre CuO e o suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> e a dispersão do CuO foram os fatores responsáveis pela alta atividade catalítica. O catalisador com 5 % de CuO calcinado a 500 °C por 4h apresentou o melhor desempenho, enquanto que o catalisador com 15% de CuO apresentou uma diminuição na atividade catalítica.

CAO *et al.* (2007) também estudaram o sistema CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (0, 5, 10, 15, 20, 30 e 40% de CuO) sintetizados usando um método assistido por surfactante. Os testes foram realizados em baixas temperaturas de reação. As análises de DRX e TEM indicam a presença de partículas com formato cúbico. A isoterma de adsorção-desorção revelou um sistema mesoporoso com alta área específica e distribuição de tamanho de poros uniforme. Os testes catalíticos mostraram que a oxidação de CO é muito efetiva em baixas temperaturas de operação e que a carga de CuO, temperatura de calcinação, área superficial e tamanho de partícula influenciam de forma direta sobre a atividade. Foi observado neste estudo que o catalisador com 25% CuO calcinado a 400 °C por 4h exibiu o melhor desempenho em relação aos demais. Neste estudo ficou evidente que o método de preparo teve uma grande influencia sobre o resultado dos testes catalíticos, uma vez que o sistema estudado anteriormente por WANG *et al.* (2007a), apresentou como melhor catalisador 5% CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, o oposto ao resultado obtido aqui neste trabalho. Com isso, conclui-se que os catalisadores sintetizados via método citrato apresentam a melhor opção para este tipo de catalisador, uma vez que a carga de CuO necessária é bem menor.

WANG *et al.* (2007b) também utilizaram como catalisador Au/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (Au = 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 4 e 6%) preparados pelo método deposição-precipitação. A atividade catalítica foi estudada com base na variação do pH, percentual de ouro e

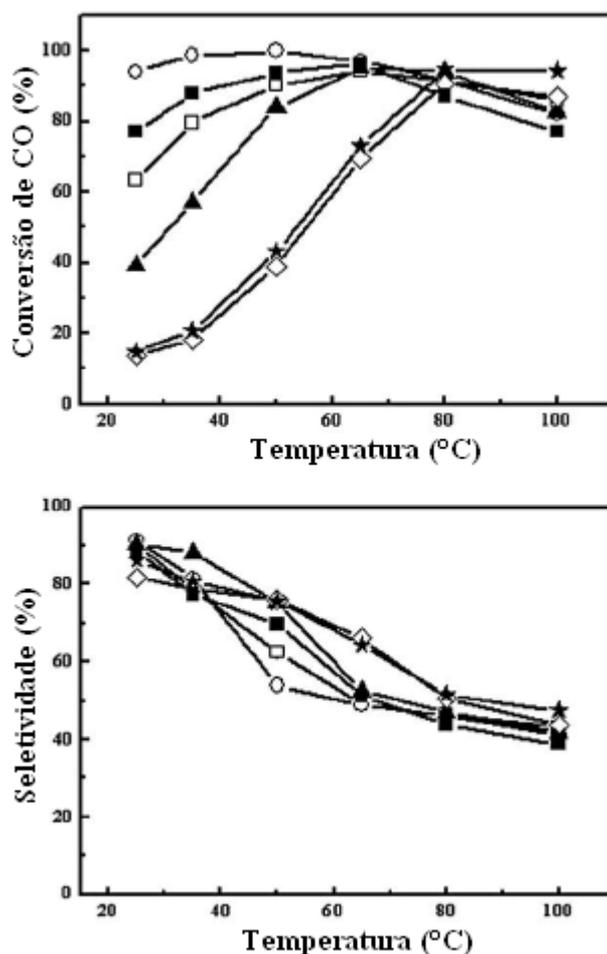
temperatura e tempo de calcinação. Todos esses resultados são apresentados na Figura 2.30. O efeito do pH foi notório na avaliação catalítica uma vez que o catalisador preparado com a mesma carga de ouro com temperatura de calcinação de 300 °C por 3h apresentou diferentes temperaturas de máxima conversão de CO ( $T_{100\%}$ ). Os catalisadores com pH de 6, 7, 8, 9 e 10 tiveram suas temperaturas respectivamente em 210, 150, 170, 170 e 190 °C, enquanto que o catalisador preparado com pH 5 atingiu a máxima conversão de 66% na temperatura de 200 °C. As análises de DRX confirmaram que as amostras preparadas com  $\text{pH} < 7$ , apresentaram grau de dispersão menor do que as amostras preparadas com  $\text{pH} \geq 7$  resultando numa atividade inferior para as amostras com pH 5 e 6. HARUTA *et al.* (1996) relataram em seus estudos que acima do pH 6 a espécie Au transforma-se de  $\text{AuCl}_4^-$  para  $\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=1-3$ ), afetando na atividade catalítica. No presente estudo o catalisador com pH 7 apresentou o melhor desempenho na conversão de CO. A avaliação do teor de Au sobre o suporte  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  apresentou uma relação direta da temperatura de máxima conversão ( $T_{100\%}$ ) com a quantidade de ouro depositada. As amostras com 0,2, 0,5, 1, 2, 4 e 6% de Au apresentaram  $T_{100\%}$  respectivamente em 200, 190, 150, 140, 140 e 150 °C. A amostra com 0,1% não atingiu a conversão máxima. Conforme FU *et al.* (2003) existe uma forte interação das partículas de ouro com o suporte, sendo responsável pela alta atividade catalítica. Com isso, a amostra com teor de 2% de Au foi selecionada como tendo o melhor desempenho, uma vez que apresentou bom estado de dispersão. Neste estudo a aglomeração de partículas de ouro teve efeito negativo. Finalizando o estudo foram avaliadas a temperatura e o tempo de calcinação. Observou-se que altas temperaturas e tempos de calcinação têm efeito negativo sobre a atividade catalítica, concordando com os resultados apresentados por ZHU *et al.* (2006), os quais mostraram que em altas temperaturas de calcinação ocorre o processo de aglomeração das partículas de ouro, causando efeito negativo sobre a atividade catalítica. Foi encontrado como sendo a faixa ótima de trabalho a temperatura de 300 °C por 3h, onde o catalisador obteve como ( $T_{100\%} = 150$  °C). Concluindo este estudo, pode-se notar através da Figura 2.30 que o catalisador com 2% Au/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  preparado com pH 7 e calcinado a 300 °C por 3h exibiu o melhor comportamento para o estudo da oxidação do CO.



**Figura 2.30** - Atividade catalítica para oxidação do CO do catalisador Au/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> relacionando a variação de pH, percentual de Au, temperatura e tempo de calcinação (WANG *et al.*, 2007b).

O catalisador de ouro também foi estudado na reação PROX por SANGEETHA e CHEN (2009) utilizando como suporte CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. O suporte foi preparado pelo método de impregnação úmida e o catalisador de ouro pelo método de deposição precipitação utilizando-se uma solução de HAuCl<sub>4</sub>. A reação PROX foi avaliada utilizando a seguinte composição de gases (CO:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:He = 1:1:49:49). Os resultados de DRX e TEM mostraram que as partículas de ouro apresentam alta dispersão sobre os suportes e o tamanho de partícula foi inferior a 3 nm. A influência da taxa Ce/Ti sobre a conversão e a seletividade na reação PROX são mostradas na Figura 2.31. O catalisador Au/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com (1:9) apresentou conversão máxima de CO na temperatura ambiente e aumentou até 100% conforme procedeu-se o aumento de temperatura. O aumento da taxa Ce/Ti causou uma diminuição na conversão de CO na temperatura ambiente o que foi atribuído a quantidade de oxigênio disponível no suporte. Observa-se na Figura 2.31 que todos catalisadores apresentaram um aumento na conversão de CO até a temperatura de 65 °C. A taxa 1:1 foi a melhor em relação a 2:8 e 3:7 para oxidação de

CO provavelmente devido a melhor formação da fase oxido misto entre Ce e Ti. Com relação a seletividade todos catalisadores apresentaram uma diminuição conforme procedeu-se o aumento de temperatura. Com isso, o catalisador Au/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (1:9) apresentou a melhor conversão de CO (94%) e seletividade de 91% a 25°C. Esses resultados foram atribuídos ao pequeno tamanho de partículas de Au e a natureza do íon Ce<sup>4+</sup>.



**Figura 2.31** – Influência da taxa Ce/Ti no catalisador Au/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. (□) CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (1:1); (○) CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (10:90); (▲) CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (20:80); (◇) CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (30:70); (■) TiO<sub>2</sub> (Degussa); (\*) CeO<sub>2</sub> (Degussa) (SANGEETHA e CHEN, 2009).

Da mesma forma NAKNAM et al. (2009) estudaram o catalisador Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por fotodeposição com UV-vis. Os resultados de TEM mostraram partículas de Au com tamanhos na faixa de 3-5 nm. Os espectros DR/UV-vis indicaram a presença dos sítios ativos de Au<sup>δ+</sup> e Au<sup>0</sup> sobre o suporte. A mistura reacional utilizada continha 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>, (0-10%) CO<sub>2</sub> e (0-10%) H<sub>2</sub>O e balanço com He. Os resultados mostram que o catalisador 1% Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com razão (5:1) apresentou

100% de conversão de CO na faixa de temperatura de 30-50°C. Os autores sugerem que o óxido de ferro apresenta capacidade de dissociar o O<sub>2</sub> para oxidar o CO e H<sub>2</sub>. Para esta reação a alta atividade catalítica do catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está relacionada à sua fase suporte, estrutura microcristalina e ao seu estado de oxidação conforme já relatado anteriormente por SCIRÉ *et al.* (2008). HUTCHINGS *et al.* (2006) também mostrou que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atua como sítio ativo nesta reação juntamente com as espécies Au. Neste caso o catalisador de Au causa uma transformação das espécies desordenadas dos nanocristais de oxihidróxido de ferro para hematita. Os resultados de DRX mostram que ocorreu a formação de uma fase ZnFeO<sub>4</sub> na estrutura do óxido misto ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi incorporado nos vértices do óxido ZnO resultando no aumento da mobilidade do oxigênio da rede e na estabilidade térmica. A adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também influencia no estado eletrônico do suporte.

## 2.7 ÓXIDO MISTO (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>)

O sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> não apresenta na literatura nenhum trabalho referente à sua aplicação na reação seletiva do CO, mas têm importante aplicação como catalisador na isomerização de hidrocarbonetos, hidrogenação do CO, síntese de Fischer-Tropsch e síntese da amônia (POPOVIC *et al.*, 1996). Neste sistema, a zircônia encontra-se na fase monoclinica em temperatura ambiente, tetragonal na faixa de temperatura 1147–2367 °C e cúbica acima do ponto de fusão, cerca de 2680 °C. Foram encontrados trabalhos que discutem sobre o seu método de preparo, razão molar Fe/Zr, estrutura cristalina e efeitos de tratamento térmico (STEFANIC *et al.*, 1999, 2000 e 2001). WU *et al.* (1993) estudaram esse óxido misto na reação de desidrogenação do etilbenzeno, bem como avaliaram as propriedades ácidas e básicas, área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros.

POPOVIC *et al.* (1996) avaliaram a existência de soluções sólidas termodinamicamente estáveis utilizando uma série de amostras que foram preparadas por precipitação através de soluções aquosas dos seus correspondentes nitratos de zircônio e ferro, que foram misturados de acordo com a razão molar Fe/Zr desejada. A precipitação foi realizada adicionando-se uma solução 25% NH<sub>4</sub>OH até atingir pH 10,4. O precipitado formado foi separado da fase líquida usando-se uma centrífuga em alta velocidade. Após a separação do precipitado, procedeu-se a etapa de lavagem com água destilada até pH neutro e secagem por 12h em estufa na temperatura de 90 °C. A seguir

as amostras foram calcinadas da seguinte maneira: 1h a 200 °C, 1h a 300 °C, 1h a 400 °C, 1h a 500 °C e 2h a 600 °C. As amostras em pó foram prensadas em pellets e aquecidas a 900 °C, por 2h, e então, novamente prensadas e aquecidas, por 2h, a 1100 °C. A composição molar inicial das amostras e os resultados das análises de fases (DRX) são apresentados na Tabela 2.6. Observou-se que na região de  $0 \leq x \leq 0,015$  a fase Z (m-ZrO<sub>2</sub>) foi dominante. Já na região de  $0,03 \leq x \leq 0,985$  ambas as fases Z (m-ZrO<sub>2</sub>) e F ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) estavam presentes e na região de  $0,995 \leq x \leq 1$  apenas a presença da fase F ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi identificada.

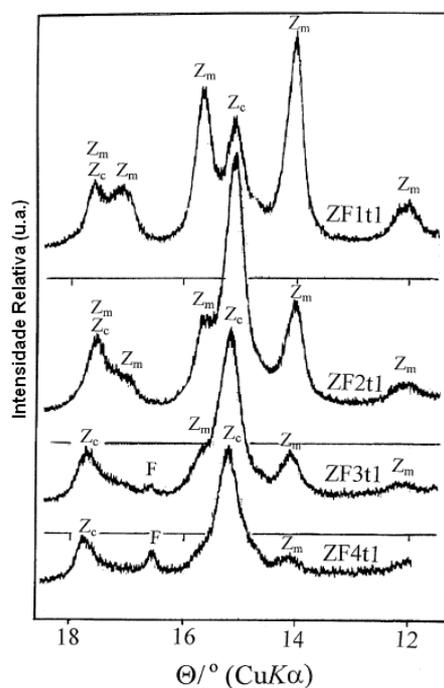
**Tabela 2.6** – Composição molar e DRX (POPOVIC *et al.*, 1996).

Amostras	Fração molar Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , x	DRX
ZF0	0	m-ZrO <sub>2</sub>
ZF1	0,005	Z
ZF2	0,015	Z
ZF3	0,030	Z + F
ZF4	0,050	Z + F
ZF5	0,100	Z + F
ZF6	0,200	Z + F
ZF7	0,400	Z + F
ZF8	0,600	F + Z
ZF9	0,800	F + Z
ZF10	0,900	F + Z
ZF11	0,950	F + Z
ZF12	0,970	F + Z
ZF13	0,985	F + Z
ZF14	0,995	F
ZF15	1	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Onde: Z = m-ZrO<sub>2</sub> e F =  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

STEFANIC *et al.* (1999) estudaram o sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> com fração molar de ZrO<sub>2</sub> variando na faixa de 0,7 - 0,99, preparados a partir de seus sais precursores conforme a metodologia descrita por POPOVIC *et al.*(1996). A calcinação procedeu-se nas temperaturas de 500 °C, 800 °C e 1100 °C por 2h. Na Tabela 2.7 são apresentadas a fração molar das amostras e os resultados de DRX. Os difratogramas da Figura 2.32 para as amostras ZF1t1, ZF2t1, ZF3t1 e ZF4t1 a 500 °C indicam a presença dos picos de difração referente às fases m-ZrO<sub>2</sub> (monoclínica) e dos metaestáveis t-ZrO<sub>2</sub> (tetraédrica) ou c-ZrO<sub>2</sub> (cúbica). As intensidades das fases t ou c-ZrO<sub>2</sub> aumentaram a

partir do aumento da fração molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O espectro de Raman confirmou a ausência ou pouca intensidade da fase  $t\text{-ZrO}_2$  nas bandas a  $267$  e  $148\text{ cm}^{-1}$ , indicando que as linhas de difração observadas referem-se apenas a fase  $c\text{-ZrO}_2$ , confirmando o estudo realizado por INWANG *et al.* (1995), os quais também encontraram um polimorfo cúbico para o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . As amostras calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram a mesma dependência com relação ao conteúdo de ferro e nenhum sinal da fase  $t\text{-ZrO}_2$  nas bandas do espectro de Raman foram detectadas. As amostras calcinadas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram a fase  $m\text{-ZrO}_2$  como dominante. Com relação ao volume fracional das amostras calcinadas a  $500$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se um aumento da fase  $c\text{-ZrO}_2$ , enquanto que a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  o conteúdo inicial de ferro teve pouca influência na formação dessa fase.



**Figura 2.32** – Difratoograma das amostras obtidas durante calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h (STEFANIC *et al.*, 1999).

**Tabela 2.7** – Fração molar das amostras e análise de DRX (STEFANIC *et al.*, 1999).

Amostras	Fração Molar ZrO <sub>2</sub>	Fração Molar Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura (°C)	Composição das fases (volume fracional <sup>a</sup> )
ZF1t1	0,99	0,01	500	Z <sub>m</sub> (0,79) + Z <sub>c</sub> (0,21)
ZF2t1	0,97	0,03	500	Z <sub>m</sub> (0,50) + Z <sub>c</sub> (0,50)
ZF3t1	0,90	0,10	500	Z <sub>c</sub> (0,63) + Z <sub>m</sub> (0,37) + F
ZF4t1	0,80	0,20	500	Z <sub>c</sub> (0,80) + Z <sub>m</sub> (0,20) + F
ZF5t1	0,70	0,30	500	Z <sub>c</sub> (0,98) + Z <sub>m</sub> (0,02) + F
ZF1t2	0,99	0,01	800	Z <sub>m</sub> (0,96) + Z <sub>c</sub> (0,04)
ZF2t2	0,97	0,03	800	Z <sub>m</sub> (0,75) + Z <sub>c</sub> (0,25)
ZF3t2	0,90	0,10	800	Z <sub>c</sub> (0,53) + Z <sub>m</sub> (0,47) + F
ZF4t2	0,80	0,20	800	Z <sub>c</sub> (0,74) + Z <sub>m</sub> (0,26) + F
ZF5t2	0,70	0,30	800	Z <sub>c</sub> (0,78) + Z <sub>m</sub> (0,22) + F
ZF1t3	0,99	0,01	1100	Z <sub>m</sub> (0,99) + Z <sub>c</sub> (0,01) + F
ZF2t3	0,97	0,03	1100	Z <sub>m</sub> (0,99) + F + Z <sub>c</sub> (0,01)
ZF3t3	0,90	0,10	1100	Z <sub>m</sub> (0,99) + F + Z <sub>c</sub> (0,01)
ZF4t3	0,80	0,20	1100	Z <sub>m</sub> (0,98) + F + Z <sub>c</sub> (0,02)
ZF5t3	0,70	0,30	1100	Z <sub>m</sub> (0,98) + F + Z <sub>c</sub> (0,02)

<sup>a</sup> relacionado ao volume de ZrO<sub>2</sub> e (Z = ZrO<sub>2</sub> e F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

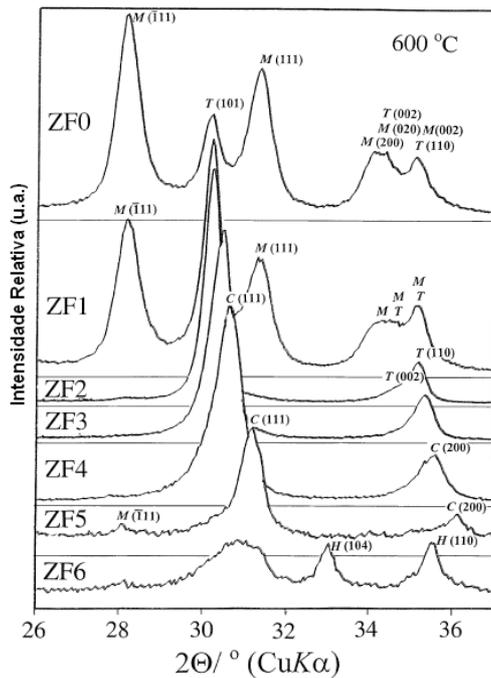
STEFANIC *et al.* (2000) estudaram as fases presentes no sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> durante sua calcinação com baixa pressão ( $4 \times 10^{-3}$  Pa) e alta temperatura. Os resultados foram comparados com a análise de fases após calcinação e resfriamento sob fluxo de ar ( $10^5$  Pa). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2.8, observou-se que as amostras calcinadas na temperatura de 500 °C com fração molar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\geq$  20% apresentaram-se na fase amorfa. Já a amostra ZF0 calcinada à 600°C apresentou a fase m-ZrO<sub>2</sub> como dominante tendo como segunda fase t-ZrO<sub>2</sub>. A fase t-ZrO<sub>2</sub> aumentou conforme se deu o aumento da razão molar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para valores maiores do que 10%.

**Tabela 2.8** – Análise de fases do sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (STEFANIC *et al.*, 2000).

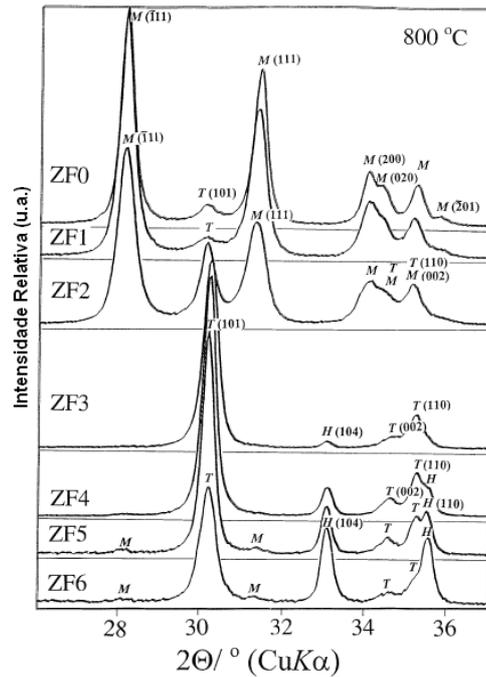
Amostras	x( $\text{ZrO}_2$ )	x( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	500 °C	600 °C	800 °C	1100 °C
ZF0	1	0	M + T	M + T	M + T	M
ZF1	0,99	0,01	T + M	M + T	M + T	M
ZF2	0,97	0,03	T	T	T	M + H
ZF3	0,90	0,10	C ou T	C ou T	T + H	M + H
ZF4	0,80	0,20	Am + C	C + M	T + H	M + H
ZF5	0,70	0,30	Am	C + M	T + H + M	M + H
ZF6	0,50	0,50	Am + H	C + H + M	T + H + M	M + H

M, C, T e H se referem às fases m- $\text{ZrO}_2$ , c- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente; x é a fração molar e (Z =  $\text{ZrO}_2$  e F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Os estudos de difração mostraram que as intensidades relativas à fase m- $\text{ZrO}_2$  diminuem com o aumento da fração molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e desaparecem no produto cristalizado para as amostras com fração molar superior a 10%, conforme Figura 2.33. Já a presença das intensidades relativas da fase t- $\text{ZrO}_2$  nas amostras ZF3, ZF4, ZF5, e ZF6 calcinadas à 800<sup>o</sup>C indicaram que ocorreu transição como mostra a Figura 2.34. O índice percentual da fase M (m- $\text{ZrO}_2$ ) nos produtos cristalizados a 800<sup>o</sup>C diminuiu com o aumento da fração molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As linhas de difração desaparecem nas amostras com 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e reaparecem nos produtos cristalizados das amostras com fração molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 20\%$ . Esses resultados confirmam que a presença do cátion  $\text{Fe}^{3+}$  pode estabilizar ou desestabilizar o polimorfo  $\text{ZrO}_2$  dependendo da temperatura de calcinação.

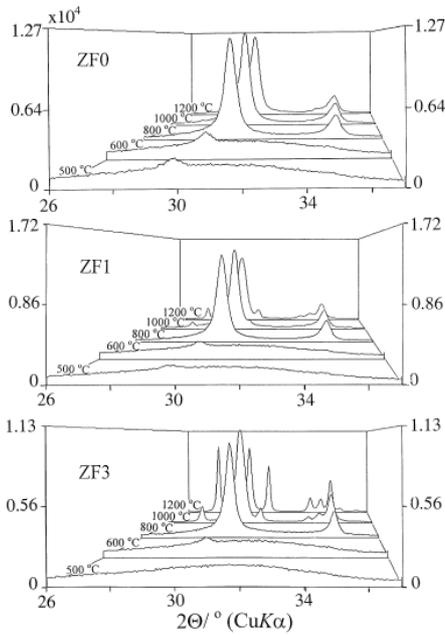


**Figura 2.33** – Difratoograma das amostras calcinadas a 600 °C na presença de ar ( $\sim 10^5$ Pa) (STEFANIC *et al.*, 2000).

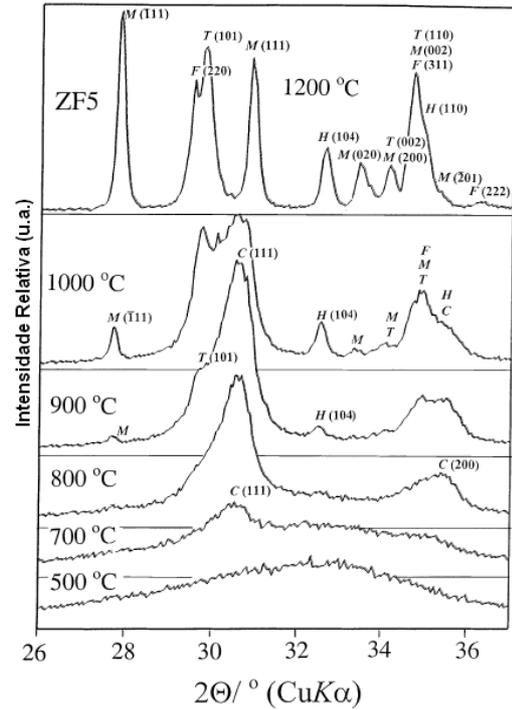


**Figura 2.34** – Difratoograma das amostras calcinadas a 800 °C na presença de ar ( $\sim 10^5$ Pa) (STEFANIC *et al.*, 2000).

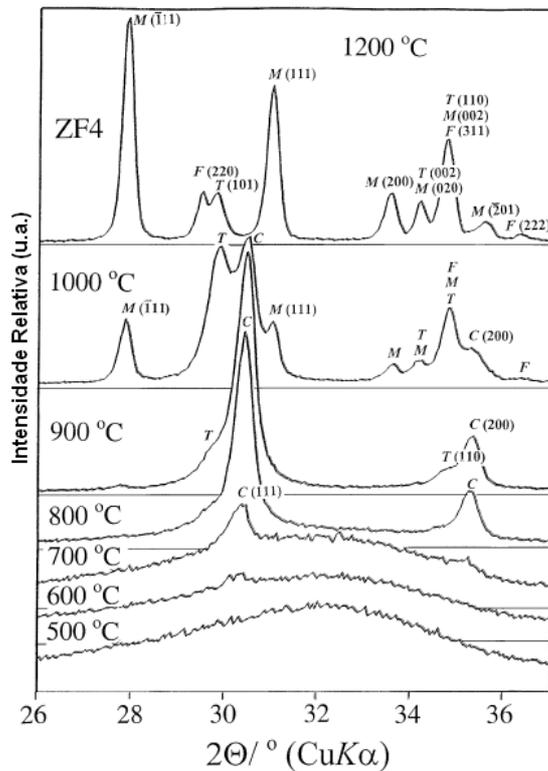
Na Figura 2.35 são apresentadas às análises de difração das amostras ZF0, ZF1 e ZF3 (ver Tabela 2.8) obtidas durante a calcinação a baixa pressão ( $\sim 4 \times 10^{-3}$  Pa) na faixa de temperatura de 500 a 1200 °C. A primeira fase cristalina da amostra ZF0 (0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi à fase C, a qual permanece estável acima de 1200 °C. O desenvolvimento de fase da amostra ZF1 (1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi similar, mas a 1000 °C a intensidade relativa referente à fase M apareceu e tornando-se intensa a 1200 °C. Similarmente ao caso das amostras com baixo percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a amostra ZF4 com 20% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou como primeiro produto de cristalização a fase C, na qual podemos observar na Figura 2.36. A 900 °C, as fases M e T aparecem. Já a amostra ZF5 apresentou um desenvolvimento de fases similar, porém na temperatura de 800 °C ocorreu a presença de um pico com a fase H, o qual aumentou conforme o aumento da temperatura, como pode ser visto na Figura 2.37. Depois do resfriamento em temperatura ambiente e exposição em ar ( $\sim 10^5$  Pa) a maioria das amostras (com exceção da ZF6) apresentaram a fase M como dominante e a fase T como segunda fase, de acordo com os dados da Figura 2.38.



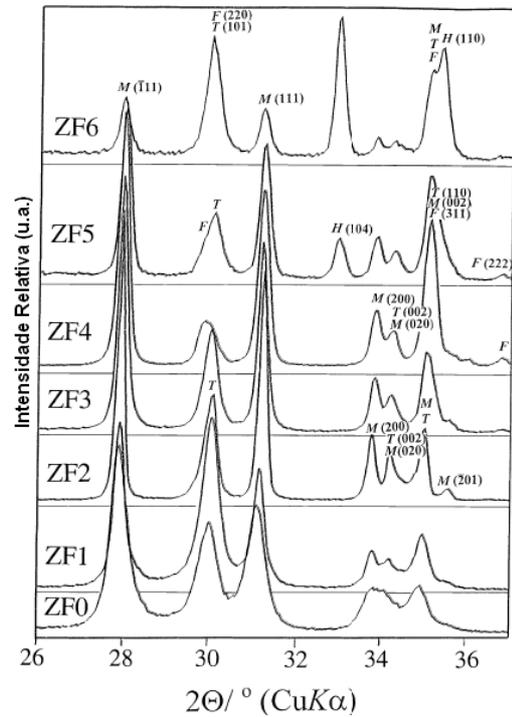
**Figura 2.35** – Difratoograma das amostras ZF0, ZF1 e ZF3 calcinadas a baixa pressão ( $\sim 4 \times 10^{-3}$  Pa) em  $T = 500^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$  (STEFANIC *et al.*, 2000).



**Figura 2.36** – Difratoograma da amostra ZF4 calcinada a baixa pressão ( $\sim 4 \times 10^{-3}$  Pa) em  $T = 500^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$  (STEFANIC *et al.*, 2000).



**Figura 2.37** – Difratoograma da amostra ZF5 calcinada a baixa pressão ( $\sim 4 \times 10^{-3}$  Pa) (STEFANIC *et al.*, 2000).



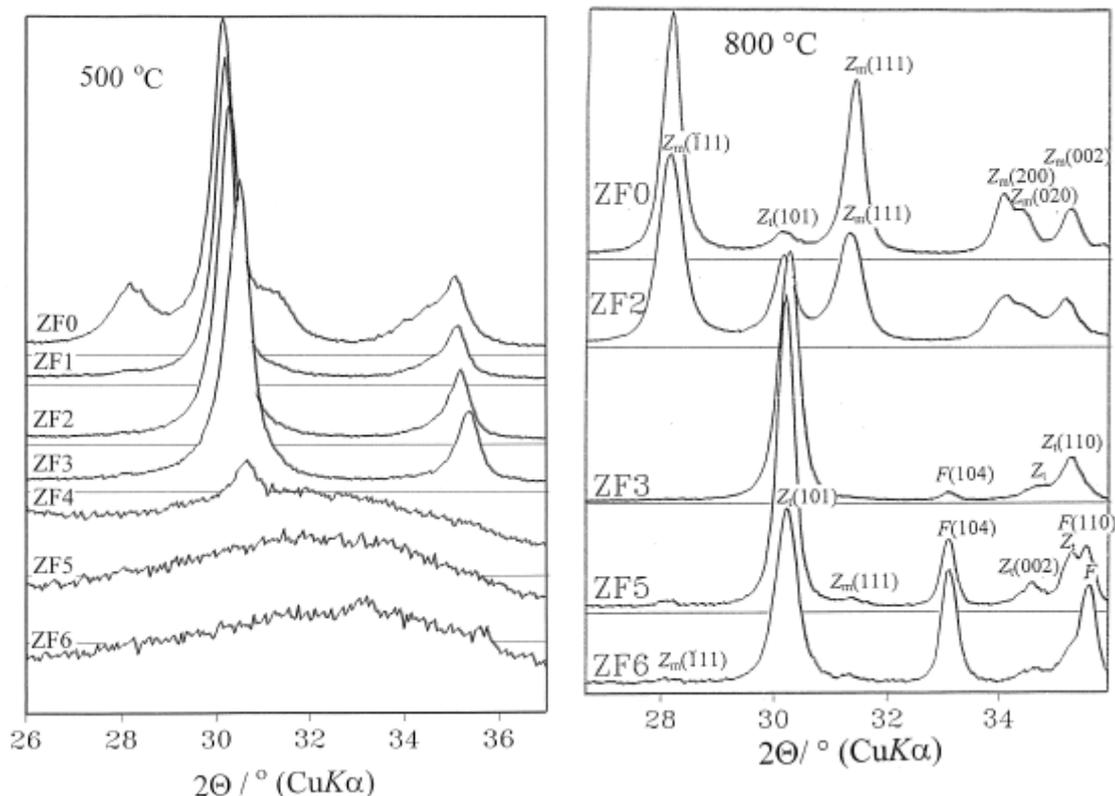
**Figura 2.38** – Difratoograma das amostras após resfriamento de  $1200^\circ\text{C}$  até temperatura ambiente com ar ( $\sim 10^5$  Pa) (STEFANIC *et al.*, 2000).

Em outro estudo com o mesmo sistema, STEFANIC *et al.* (2001) avaliaram os efeitos do tratamento térmico a 500 °C, 600 °C, 800 °C e 1100 °C por 2 horas dos precursores coprecipitados com soluções aquosas dos seus respectivos sais. A fração molar e análise de fases obtidas após calcinação e resfriamento são apresentadas na Tabela 2.9.

**Tabela 2.9** – Composição molar das amostras e análise de fases do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (STEFANIC *et al.*, 2001).

Amostras	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500 °C	600 °C	800 °C	1100 °C
ZF0	1	0	Z <sub>t</sub> (0,62) + Z <sub>m</sub> (0,38)	Z <sub>m</sub> (0,85) + Z <sub>t</sub> (0,15)	Z <sub>m</sub> (0,95) + Z <sub>t</sub> (0,05)	Z <sub>m</sub>
ZF1	0,99	0,01	Z <sub>t</sub> (0,99) + Z <sub>m</sub> (0,01)	Z <sub>m</sub> (0,67) + Z <sub>t</sub> (0,33)	Z <sub>m</sub> (0,95) + Z <sub>t</sub> (0,05)	-
ZF2	0,97	0,03	Z <sub>t</sub>	Z <sub>t</sub>	Z <sub>m</sub> (0,84) + Z <sub>t</sub> (0,16)	Z <sub>m</sub> + F
ZF3	0,90	0,10	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub>	Z <sub>t</sub> + F	Z <sub>m</sub> + F
ZF4	0,80	0,20	A <sub>m</sub> + Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub>	Z <sub>t</sub> + F + Z <sub>m</sub>	-
ZF5	0,70	0,30	A <sub>m</sub>	Z <sub>c</sub>	Z <sub>t</sub> + F + Z <sub>m</sub>	Z <sub>m</sub> + F
ZF5A	0,65	0,35	-	Z <sub>c</sub> + F	-	-
ZF6	0,50	0,50	A <sub>m</sub> + F	Z <sub>c</sub> + F	Z <sub>t</sub> + F + Z <sub>m</sub>	Z <sub>m</sub> + F

Após calcinação a 500 °C os produtos cristalizados com um conteúdo de ferro acima de 3% apresentaram as fases t-ZrO<sub>2</sub> ou c-ZrO<sub>2</sub> e m-ZrO<sub>2</sub> conforme apresentado na Figura 2.39. A 600 °C todas as amostras estão cristalizadas. O aumento do teor de ferro nas amostras causou um aumento das fases tetragonal e cúbica seguido pela diminuição da fase m-ZrO<sub>2</sub>. A fase m-ZrO<sub>2</sub> desapareceu nos produtos cristalizados com 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e tornou a reaparecer nas amostras cristalizadas com percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 20% conforme exposto na Figura 2.40. A presença das fases t-ZrO<sub>2</sub> e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos produtos cristalizados com teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 10% indicaram que a calcinação a 800 °C causou uma significativa diminuição na solubilidade do ferro seguido pela transição da fase c-ZrO<sub>2</sub> para t-ZrO<sub>2</sub>. Na calcinação a 1100 °C apenas a presença da fase m-ZrO<sub>2</sub> foi dominante em todas as amostras. Esses resultados mostram que a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode estabilizar ou desestabilizar em altas temperaturas o polimorfo t-ZrO<sub>2</sub>, conforme já tinha sido relatado anteriormente por STEFANIC *et al.* (2000).



**Figura 2.39** – Difratoograma das amostras calcinadas a 500 °C (STEFANIC *et al.*, 2001).

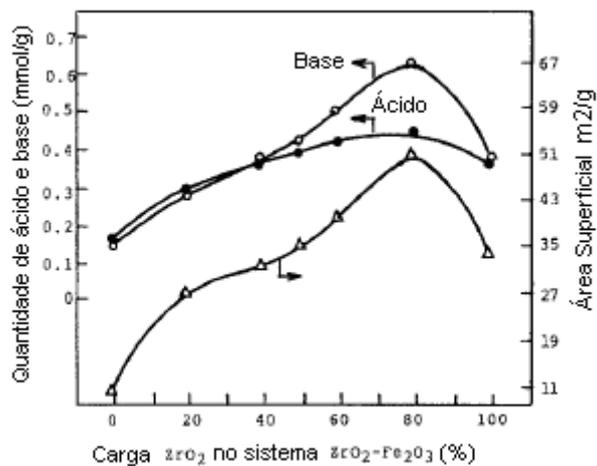
**Figura 2.40** – Difratoograma das amostras calcinadas a 800 °C (STEFANIC *et al.*, 2001).

Finalizando o estudo sobre o sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  apresenta-se o trabalho desenvolvido por WU *et al.* (1993), referente à aplicação desse óxido na desidrogenação do etilbenzeno. Foram avaliadas as propriedades ácidas e básicas, área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros para estes catalisadores. A atividade aumentou até um máximo de 80% de  $\text{ZrO}_2$  e então começou a decrescer. Os sítios ácidos e básicos foram medidos, bem como, a relação entre a área superficial e a composição de óxidos. Os resultados indicaram que elas aumentaram conforme a adição de  $\text{ZrO}_2$  até um máximo de 80% de acordo com a Figura 2.41. Na Tabela 2.10 são apresentadas às propriedades físicas e a atividade catalítica para este sistema em estudo. Observamos que a acidez relativa e a basicidade dos óxidos mistos são quase a mesma. Com relação à distribuição do tamanho e volume de poros, observou-se que o diâmetro médio diminuiu conforme o aumento do teor de  $\text{ZrO}_2$  no óxido misto.

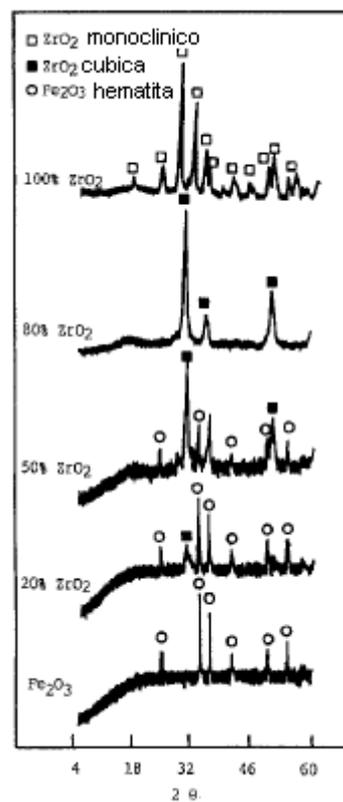
**Tabela 2.10** – Propriedades físicas do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (WU *et al.*, 1993).

	% ZrO <sub>2</sub>							Shell 105
	0	20	40	50	60	80	100	
Qtdade ácido (mmol/g)	0.17	0.30	0.35	0.38	0.42	0.43	0.34	0.08
Qtdade base (mmol/g)	0.15	0.27	0.36	0.43	0.50	0.61	0.36	7.82
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	10	28	30	32	37	49	32	28
Volume de poros (c.c/g)	0.16	0.26	0.23	0.21	0.24	0.24	0.23	–
Diâmetro médio poros (Å)	280	95 170	145	100	90	70	70	–
Acidez relativa (mmol/m <sup>2</sup> )	0.017	0.011	0.012	0.012	0.011	0.009	0.011	0.003
Basicidade relativa (mmol/m <sup>2</sup> )	0.015	0.010	0.012	0.013	0.013	0.012	0.011	0.279
TOF relativo (mol% conv./m <sup>2</sup> )	2.80	1.18	1.23	1.22	1.14	0.90	1.25	1.07
conv. (mol%)	28	33	37	39	42	44	40	30

As intensidades relativas referente às fases m-ZrO<sub>2</sub> (monoclínica) e c-ZrO<sub>2</sub> (cúbica) calcinadas a 700 °C foram identificadas como 2θ (deg) = 24,1 (m), 28,2 (vs), 31,5 (s), 34,3 (m), 50,2 (m) e 30,5 (vs), 35,4 (m), 50,7 (s), respectivamente. Pode-se observar que os cristalitos de c-ZrO<sub>2</sub> aumentaram conforme o aumento da carga de ZrO<sub>2</sub> na faixa de 20 – 80%. Observou-se também que a estrutura da ZrO<sub>2</sub> foi mudando de monoclínica pura para cúbica pura após adição de 20% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que o catalisador apresentou a melhor atividade com esta composição. Esses dados são apresentados na Figura 2.42.



**Figura 2.41** – Quantidades de ácido e base e área superficial do sistema  $Fe_2O_3-ZrO_2$  com várias composições calcinadas a  $700\text{ }^{\circ}C$  (WU *et al.*, 1993).



**Figura 2.42** – Difratograma do sistema  $Fe_2O_3-ZrO_2$  com várias composições calcinadas a  $700\text{ }^{\circ}C$  (WU *et al.*, 1993).

# CAPÍTULO III

## METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritas a metodologia utilizada na preparação dos catalisadores e suportes, bem como, as técnicas de caracterização utilizadas para a determinação das suas propriedades físicas e químicas e a sua avaliação catalítica.

### 3.1 MÉTODOS DE PREPARO

A preparação dos catalisadores é uma das etapas de grande importância no estudo da catálise. Para o desenvolvimento deste trabalho, cinco catalisadores de platina suportados em óxidos mistos e óxidos metálicos foram preparados de acordo com o exposto na Tabela 3.1.

#### 3.1.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES

**Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):** O método de preparo consistiu na calcinação do nitrato de ferro III (VETEC) a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2h, utilizando taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob fluxo contínuo de ar ( $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) em mufla programável.

**Óxido de Zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ):** O óxido de zircônio foi preparado pela calcinação do nitrato de zircônio (ALDRICH) a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2h, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob fluxo contínuo de ar ( $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) em mufla programável.

**Óxidos mistos ( $\text{Fe}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ ):** Os óxidos mistos foram preparados a partir dos seus sais precursores ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), os quais foram dissolvidos em água destilada, e as suas soluções foram misturadas conforme a razão molar Fe/Zr desejada. A precipitação foi realizada adicionando-se uma solução aquosa contendo 25% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  até atingir pH 10,4. O precipitado formado foi separado da fase líquida através de filtração e lavagem com água destilada até obtermos pH neutro. As amostras obtidas foram secas a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , por 12h. A calcinação foi a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2h, utilizando taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em mufla programável (POPOVIC *et al.*, 1996).

#### 3.1.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A adição de platina sobre os suportes foi realizada pelo método da impregnação seca, utilizando uma solução do ácido hexacloroplátinico (ACROSS) como sal

precursor de platina. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por 12 h e calcinadas a 500 °C, por 2 h, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> sob fluxo contínuo de ar (120 mL.min<sup>-1</sup>) em calcinador de vidro pyrex.

**Tabela 3.1** – Nomenclatura e método de preparo utilizado.

<b>Catalisadores</b>	<b>Métodos de Preparo Do Suporte</b>	<b>Método de adição de Platina</b>
Pt/ZrO <sub>2</sub>	Decomposição térmica do nitrato de zircônio (ALDRICH)	Impregnação seca do suporte
Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Decomposição térmica do nitrato de ferro III (VETEC)	Impregnação seca do suporte
Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	Co-precipitação do ZrO(NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O e Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Impregnação seca do suporte
Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	Co-precipitação do ZrO(NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O e Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Impregnação seca do suporte
Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	Co-precipitação do ZrO(NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O e Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Impregnação seca do suporte

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

### 3.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Para determinação da composição química dos suportes e catalisadores (percentagem de platina, zircônio e ferro) foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X (FRX), em equipamento da marca Rigaku modelo RIX 3100, sendo a amostra analisada em forma de pastilha, utilizando as condições empregadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Condições empregadas na análise de FRX.

Elementos	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Filtro	Atenuador de Intensidade	Fenda
Pt	45	70	-	1/1	Paralela
Zr	45	70	-	1/1	Paralela
Fe	45	70	-	1/1	Paralela

### 3.2.2 ANÁLISE TEXTURAL (BET)

Medidas de fisissorção de N<sub>2</sub> foram utilizadas para determinação das características texturais dos catalisadores e suportes, onde a área superficial específica foi obtida utilizando o método BET. A metodologia experimental consistiu, primeiramente, no pré-tratamento das amostras, realizando secagem na temperatura de 300 °C sob vácuo de 5x10<sup>-3</sup> torr, por um período de 24h. Em seguida, a análise foi efetuada na temperatura de -196 °C em equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics.

### 3.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos suportes. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de CuK $\alpha$  (30kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo de 2<sup>o</sup> < 2 $\theta$  < 90<sup>o</sup>, com passo de 0,05<sup>o</sup> e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

### 3.2.4 REDUÇÃO à TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)

A técnica de redução à temperatura programada permite investigar através do perfil de redução a quantidade de hidrogênio consumido para reduzir os catalisadores, bem como, identificar as espécies precursoras da fase ativa e observar a redutibilidade de alguns suportes. A análise foi realizada num equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um reator de quartzo aquecido por um forno cerâmico que é controlado por um programador linear de temperatura Therma TH 90 DP 202-000. A amostra era submetida à secagem, que consistia em passar uma corrente gasosa de He a 250°C, por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Em seguida, foi então resfriada até a temperatura ambiente para posterior redução até a temperatura de 1000 °C, sob fluxo da mistura 1,59% H<sub>2</sub>/Ar (v/v) com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.5 QUIMISSORÇÃO DE H<sub>2</sub> e CO

As medidas de quimissorção são utilizadas de maneira a medir a capacidade de adsorção dos catalisadores além de fornecer uma medida do número de sítios ativos existentes na superfície do catalisador. A quimissorção das amostras (500 mg) foi realizada no equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. O experimento consistiu em três etapas consecutivas, sendo elas, secagem, redução e análise. A Tabela 3.3 apresenta as condições experimentais realizadas nos catalisadores.

**Tabela 3.3** – Etapas do experimento de quimissorção.

Etapas da Quimissorção		Gás	Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo (min)
1°	Secagem	He	250 °C	10	30
2°	Redução	H <sub>2</sub>	500 °C	10	60
3°	Vácuo	-	35 °C	10	60
4°	Análise	H <sub>2</sub> e CO	35 °C	10	-

### 3.2.6 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DO CO E DA MISTURA REACIONAL

O emprego dessa técnica fornece informações sobre a caracterização da superfície catalítica, como a dispersão da fase ativa, natureza, morfologia dos sítios metálicos e interações metal-suporte. Para este estudo essa técnica é de grande importância, pois dará informações das interações do CO com os sítios ativos superficiais, ajudando na compreensão da atividade, estabilidade e mecanismo reacional, uma vez que o CO é o principal reagente. O TPD de CO consistiu primeiramente das etapas de tratamento: secagem das amostras (~200 mg) a 250°C, por 30 min, sob fluxo de He (30 mL.min<sup>-1</sup>), seguido de resfriamento até temperatura ambiente. Redução do catalisador a 500 °C, por 30 min, sob fluxo da mistura 10% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL.min<sup>-1</sup>) utilizando taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A limpeza da amostra foi realizada na temperatura de 500°C, por 30 min, com gás He seguido de resfriamento da amostra até temperatura ambiente. A seguir, foi realizada a adsorção da mistura 5% CO/He sob fluxo constante (30 mL/min) por 30 min. Após esta etapa, a limpeza do CO fisissorvido e em fase gasosa foi realizada sob fluxo de He, por 1h.

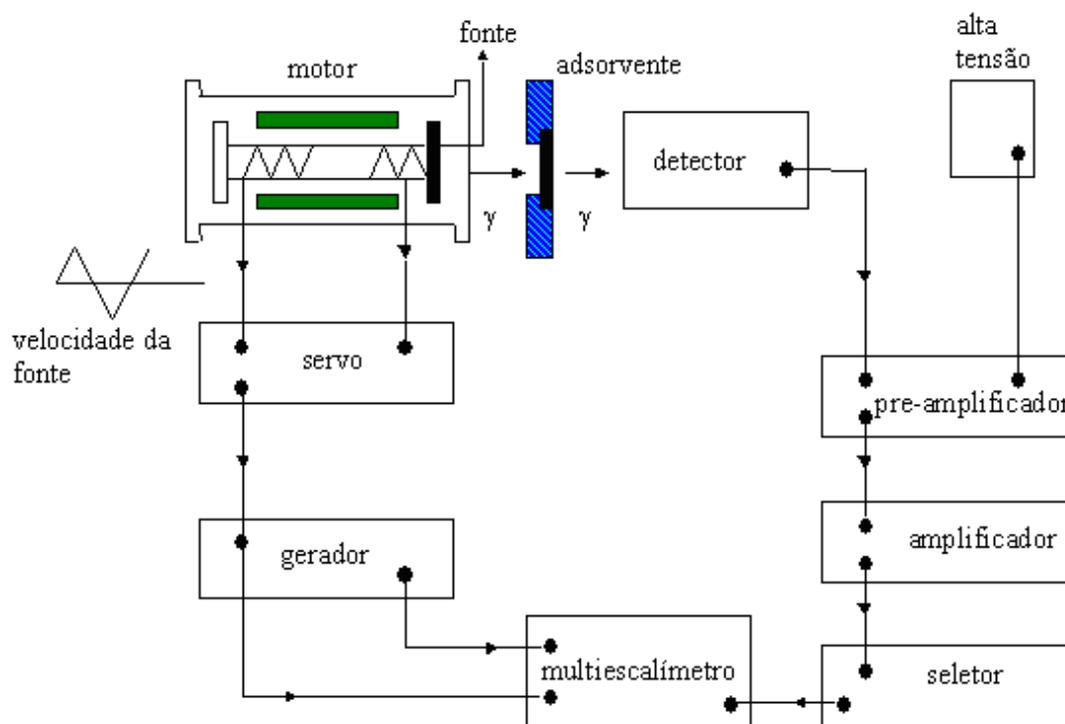
Finalizando esta etapa, foi então realizado o aumento linear de temperatura até 220 °C com taxa de aquecimento 10 °C.min<sup>-1</sup>. Com o aumento da temperatura houve dessorção do gás quimissorvido. Verificou-se, então, a intensidade do pico de dessorção e a temperatura em que ela ocorreu. A análise foi realizada com auxílio de um espectrômetro de massas modelo Balser QMS 200, acompanhando os sinais relativos às razões m/e = 2, 12, 18, 28 e 44 referente às moléculas de hidrogênio, carbono, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O TPD da mistura reacional com 60% H<sub>2</sub> + 1% O<sub>2</sub> + 1% CO + balanço com He foi realizado utilizando-se o mesmo procedimento, sendo que a adsorção em temperatura ambiente foi realizada com a mistura ideal utilizada na reação SELOX.

### 3.2.7 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DO CO

As análises foram realizadas com o objetivo de verificar possíveis interações entre os metais e dos mesmos com os suportes, sendo para tal utilizado um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4 cm<sup>-1</sup> e detector MCT-A), equipado com um acessório de reflectância difusa (Spectra-Tech) com câmara para aquecimento até 800 °C e janelas de ZnSe. A metodologia iniciou-se pela secagem dos catalisadores a 250°C, por 30 min, seguido de resfriamento até temperatura ambiente. A redução foi realizada na temperatura de 500 °C, por 30 min, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob fluxo da mistura 10% H<sub>2</sub>/He. Em seguida, procedeu-se a limpeza das amostras com fluxo de He por 30 min, sendo então resfriada até a temperatura ambiente obtendo-se um espectro. A seguir, a amostra foi exposta a um fluxo da mistura 5% CO/He por 2 min e obtido um novo espectro. Logo após, fechou-se a câmara de reação e deixou-se entrar a mistura 5% CO/He por 2 min, esperou-se 5 min e um novo espectro foi obtido. Terminando esta etapa, foram realizados aquecimentos nas temperaturas de 50 °C, 100 °C e 220 °C, obtendo-se os respectivos espectros. A seguir, foi introduzido um fluxo da mistura por 5 min e posterior limpeza com He por 10 min na temperatura de 220 °C, obtendo-se novos espectros. Esse mesmo procedimento de análise foi realizado para as misturas CO + O<sub>2</sub> + He (1:1:8 – 10mL/min) e CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (1:1:30 – 40 mL/min) utilizando câmara fechada e fluxo de gás. Todos os espectros foram obtidos após 100 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O espectro da amostra tratada após fluxo de hélio foi utilizado como *background*.

### 3.2.8 ESPECTROSCOPIA DE MÖSSABUER

A Espectroscopia de Mössbauer constitui-se numa técnica bastante útil na caracterização de compostos organometálicos de ferro, visto que dela são extraídas informações relevantes sobre a ligação química e estrutura molecular. Os Espectros Mössbauer realizados na Universidade de La Plata, na Argentina, foram obtidos usando um espectrômetro de aceleração constante de 512 canais com geometria de transmissão. Foi usada uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de Rh 50mCi nominal. A calibração das velocidades foi realizada a cabo com uma lâmina de  $\alpha\text{-Fe}$  de 12  $\mu\text{m}$  de espessura. Todas as corridas isoméricas são relativas a este padrão a 25 °C. O esquema do equipamento utilizado está apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Representação esquemática do espectrômetro Mössbauer.

Os testes realizados na temperatura de 30 K foram obtidos usando-se um sistema criogênico com ciclo fechado Displex DE-202. O espectro mössbauer obtido foi avaliado usando-se um programa comercial com restrição chamado Recoil conforme LAGAREC *et al.*, (1998). As linhas Lorentzianas foram consideradas iguais para cada componente no espectro. Os espectros foram dobrados para minimizar os efeitos geométricos. O espectro da amostra reduzida foi obtido em atmosfera ativada usando uma célula especialmente projetada para esta proposta a ser usada no sistema criogênico de acordo com MARCHETTI *et al.*, (1996).

### 3.2.9 REAÇÃO SUPERFICIAL COM PULSOS DA MISTURA REACIONAL

Está técnica foi empregada com o objetivo de avaliar a reação de oxidação seletiva do CO através da injeção de pulsos da mistura reacional, variando-se a temperatura na faixa compreendida entre 50 a 300 °C. O pré-tratamento das amostras (100mg) consistiu na secagem a 250°C, por 30 min, seguido de resfriamento até temperatura ambiente. Redução sob fluxo da mistura 10% H<sub>2</sub>/Ar até 500 °C, por 30 min, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. As amostras foram resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente. A mistura reacional continha 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço de He. As amostras foram submetidas a pulsos da mistura reacional nas temperaturas de 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C e 300 °C. A análise foi realizada com auxílio de um espectrômetro de massas modelo Balsler QMS 200, acompanhando os sinais relativos às razões m/e = 2, 12, 18, 28 e 44 referente às moléculas de hidrogênio, carbono, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

### 3.3 TESTES CATALITICOS

Os testes catalíticos da reação de oxidação seletiva do CO foram realizados a pressão atmosférica num reator de vidro *pyrex* no formato em “U”, em uma unidade acoplada a um cromatógrafo a gás VARIAN CP3800 com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar Varian CP-PoraBOND Q. As etapas se resumem em secagem, redução do catalisador e reação seletiva do CO propriamente dita. A reação foi estudada variando-se a temperatura de reação até atingir a conversão máxima de CO.

A amostra era submetida a um pré-tratamento que consistia em se passar uma corrente gasosa de He a 250°C, por 30 min, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, de maneira a eliminar qualquer traço de umidade presente. A redução do catalisador foi realizada com uma mistura 10% H<sub>2</sub>/He até 500 °C, por 30 min com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Foi realizada uma limpeza no catalisador com fluxo de He por 30 min na temperatura de redução. Após ativação catalítica, os canais do controlador de fluxo mássico correspondente à mistura gasosa 1% CO, 60% H<sub>2</sub>, 1% O<sub>2</sub> e balanço com He foram abertos e, posicionava-se então, a válvula de seleção *by-pass*/reator em *by-pass*, onde eram feitos os devidos ajustes de fluxo para estabilização da carga. A massa de catalisador utilizada foi 100 mg e a vazão volumétrica de 100 mL.min<sup>-1</sup>. A faixa de temperatura estudada foi de 30 até 220 °C. Eram feitas três injeções, com suas áreas

cromatográficas sendo utilizadas no cálculo da conversão do CO, O<sub>2</sub> e seletividade conforme as equações 3.1, 3.2 e 3.3. Em seguida, a válvula de seleção *by-pass*/reator era posicionada em reator para então ser realizada a etapa de reação. A Tabela 3.4 mostra as condições cromatográficas de análise.

$$\text{conversão de CO (\%)} = \frac{[\text{CO}]_e - [\text{CO}]_s}{[\text{CO}]_s} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{conversão de O}_2 \text{ (\%)} = \frac{[\text{O}_2]_e - [\text{O}_2]_s}{[\text{O}_2]_s} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{0,5 \times ([\text{CO}]_e - [\text{CO}]_s)}{[\text{O}_2]_s - [\text{O}_2]_s} \times 100 \quad (3.3)$$

**Tabela 3.4** – Condições de Análise Cromatográficas.

Cromatógrafo	Micro CG Varian modelo 3800
Coluna	CP-PoraBOND Q.
Gás de arraste	Hélio
Temperatura da coluna	250 °C
Pressão da coluna	20 psi isobárico
Temperatura do Injetor	50 °C
Tempo de Injeção	7 segundos
Tempo de análise	27 min

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A composição química dos suportes e catalisadores foi determinada por análise de fluorescência de raios-X. Os respectivos resultados estão expostos nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Para os suportes, pôde-se observar que o teor real pretendido para o óxido de ferro foi alcançado, evidenciando a eficácia do método de preparo utilizado para este suporte. No caso do óxido de zircônio essa diferença de 4% em relação ao valor teórico foi atribuída à presença de  $\text{HfO}_2$  no precursor. Para os óxidos mistos houve alguns valores discrepantes, fato este, que foi atribuído ao método de preparo, pois ocorrem perdas de massa, principalmente nas etapas de filtração, lavagem e ajuste do pH, bem como ocorrem erros na etapa de preparo das soluções dos respectivos nitratos de ferro e zircônio. O método utilizado para a adição de platina sobre os suportes mostrou ser eficaz para os óxidos metálicos e óxidos mistos, pois os teores reais foram próximos dos valores teóricos pretendidos, embora tenhamos um valor residual de cloro proveniente do precursor utilizado.

**Tabela 4.1** – Resultados de composição química dos suportes.

Suportes	Teor nominal (%)		Teor real (%)	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	100	-	99,7	-
$\text{ZrO}_2$	-	100	-	96,2
$\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	25	75	23,1	75,5
$\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	50	50	46,1	53,1
$\text{Fe}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	75	25	69	29,4

(%) = base molar de óxidos.

**Tabela 4.2** – Resultados de composição química dos catalisadores.

Catalisadores	Teor nominal (%)			Teor real (%)			
	Pt	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Pt	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
1%Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	99	-	1,07	98,2	-	0,47
1%Pt/ZrO <sub>2</sub>	1	-	99	1,06	-	96	-
1%Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	1	99		0,98	22,1	74,1	1,1
1%Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	1	99		1,1	44	51,2	2,02
1%Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	1	99		0,91	70,1	27,6	1,4

(%) = base molar de óxidos.

#### 4.1.2 ANALISE TEXTURAL (BET)

A análise textural foi realizada através da fisissorção de N<sub>2</sub> para quantificação da área superficial específica determinada pelo método BET. Os resultados obtidos para as diversas amostras estão expostos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Análise textural dos catalisadores e suportes.

Suportes	BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	Catalisadores	BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
ZrO <sub>2</sub>	62	1%Pt/ZrO <sub>2</sub>	57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	1%Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	185	1%Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	164
Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	93	1%Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	75
Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	68	1%Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	68

Para o óxido de zircônio o valor encontrado foi de 62 m<sup>2</sup>/g, próximo aos valores encontrados na literatura. WU *et al.* (1993) prepararam o óxido de zircônio a partir da decomposição térmica do nitrato de zircônio a 700 °C por 2 h, obtendo uma área superficial específica igual a 32 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>. Já SOUZA *et al.* (2001) prepararam este óxido pela decomposição térmica do hidróxido de zircônio a 600 °C por 2h e obtiveram uma área específica igual a 62m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>. Em outro estudo SOUZA *et al.* (2007) prepararam este óxido pela decomposição térmica do nitrato de zircônio a 500 °C por 2h e obtiveram a mesma área específica. KONOVA *et al.* (2004a) utilizaram o método da hidrólise do cloreto de zircônio com KOH calcinado a 500 °C por 3h e obtiveram ZrO<sub>2</sub> com área específica igual a 153 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>. Finalmente, WOOTSCH *et al.* (2006) estudando o mesmo sistema utilizou ZrO<sub>2</sub> comercial (Rhodia Electronics na Catalysis) com área específica igual a 13 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>.

Para o sistema  $ZrO_2$ , nota-se que, os óxidos calcinados nas temperaturas de 500 e 600 °C, com o mesmo tempo de calcinação preparados a partir da decomposição térmica de sais precursores diferentes, apresentaram valores de área iguais, evidenciando assim, que a escolha da temperatura de calcinação e do sal precursor foram os parâmetros responsáveis por este resultado. Já o sistema que utilizou como método de preparo a hidrólise de um sal precursor também diferente dos citados anteriormente, com tempo de calcinação maior, porém na mesma temperatura de 500 °C apresentou um valor de área duas vezes maior, confirmando que, para obtermos um óxido com alta área específica os parâmetros temperatura de calcinação, precursor e o tempo de calcinação influem de maneira decisiva neste resultado.

A partir dos resultados da Tabela 4.3, observa-se que o óxido de ferro apresenta uma área específica relativamente baixa. Pode-se destacar vários trabalhos relacionados ao óxido de ferro, como o de TRIPATHI *et al.* (1999), que encontraram uma área BET igual a 41 m<sup>2</sup>/g, após calcinação a 400 °C, por 4h. Já QIU *et al.* (2005), obtiveram uma área de 50 m<sup>2</sup>/g após calcinação a 350 °C por 1h utilizando  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  como sal precursor. MENEZES *et al.* (2007) conseguiram um valor menor do que 10 m<sup>2</sup>/g após calcinação em diversas temperaturas (200, 300, 400, 500 e 600 °C) por 12h, utilizando  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  como sal precursor. SHAHEEN *et al.* (2007) utilizaram  $Fe(OH)_2 \cdot FeCO_3$  como precursor e obtiveram os seguintes valores para a área específica BET utilizando três temperaturas de calcinação: a 350 °C a área foi de 51 m<sup>2</sup>/g, 550 °C de 40 m<sup>2</sup>/g e a 750 °C foi de 32 m<sup>2</sup>/g.

O suporte  $Fe_2O_3$  apresentou como principais parâmetros o tempo e a temperatura de calcinação, visto que, utilizando tempo de 1h e temperatura de 350 °C, este óxido apresentou em ambos os casos o mesmo valor de área BET (50 m<sup>2</sup>/g), mesmo sendo preparado por sais precursores diferentes, parâmetro este, que não influenciou no resultado final encontrado para este suporte.

Com relação aos resultados obtidos para os suportes e catalisadores de platina suportados em óxidos mistos Fe/Zr, observou-se que o aumento da fração molar de zircônio aumentou a área específica e estes valores foram superiores aos encontrados na literatura. Este resultado poderia ser atribuído aos precursores empregados, bem como a menor temperatura de calcinação usada em relação à literatura. No trabalho realizado por WU *et al.* (1993), o preparo do óxido misto Fe/Zr utilizando os sais precursores

cloreto férrico e tetracloreto de zircônio a secagem foi a 110 °C por 4h e a calcinação a 700 °C, por 2h. Eles observaram que o aumento da composição molar de zircônio aumentava a área do suporte até atingir um valor máximo de 49 m<sup>2</sup>/g com 80 % de zircônio. Com isto, conclui-se, que neste caso todos os parâmetros escolhidos foram os responsáveis pelo maior valor de área encontrado.

#### 4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para identificação das fases cristalinas dos suportes e catalisadores utilizou-se a técnica de difratometria de raios-X, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. Nas amostras ZrO<sub>2</sub> e 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> observou-se a presença das fases cristalinas ZrO<sub>2</sub> monoclinica (JCPDS 371484) e cúbica (JCPDS 27997) enquanto que as fases cristalinas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbica (JCPDS 391346) e hexagonal (JCPDS 33664) foram identificadas nas amostras Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O ZrO<sub>2</sub> e 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> são formados por uma mistura de estruturas cristalinas, sendo a fase monoclinica, com seus principais picos em (24,31°, 28,39°, 31,53°, 34,39°, 40,90°) e a fase cúbica com os principais picos em (30,32°, 35,36°, 50,31° e 60,18°). O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1%Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também são formados por uma mistura de estruturas cristalinas, sendo composto pelas fases cúbica (33,54° e 62,73°) e hexagonal (24,37°, 35,81°, 41,03°, 49,70°, 54,29° e 64,17°), respectivamente. No presente trabalho não se pôde identificar a presença das linhas características do óxido de platina indicando que a mesma está bem dispersa ou o teor de platina está abaixo do nível de detecção do aparelho, estando de acordo com os resultados apresentados na literatura por AYASTUY *et al.* (2006).

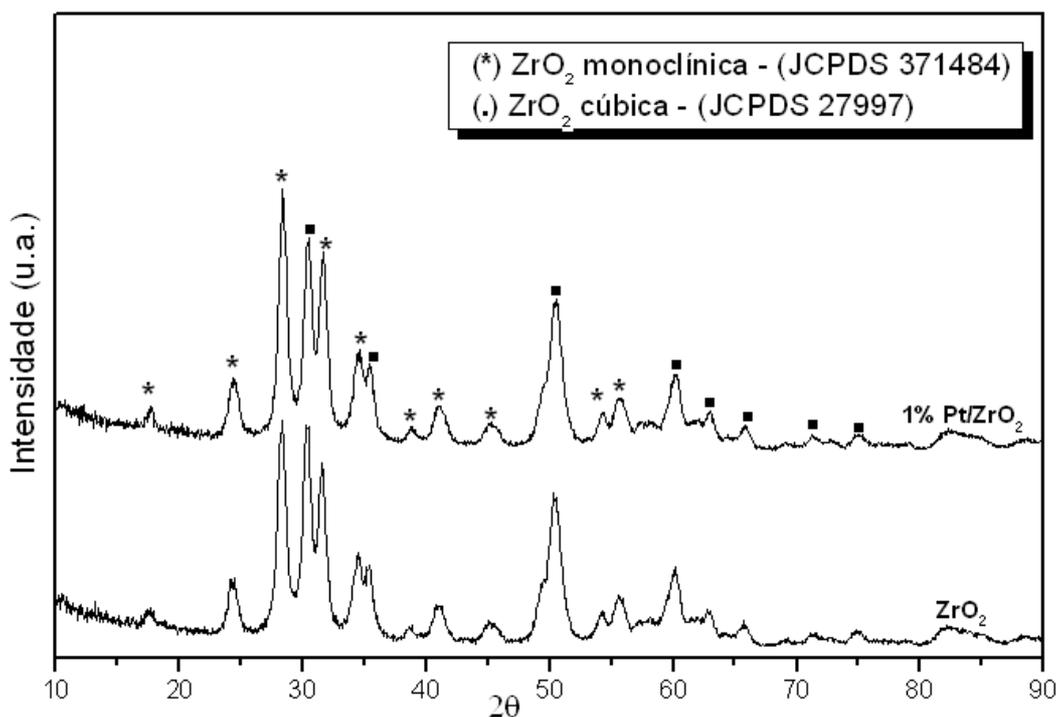


Figura 4.1 – Difratoograma do suporte  $\text{ZrO}_2$  e catalisador 1% Pt/ $\text{ZrO}_2$ .

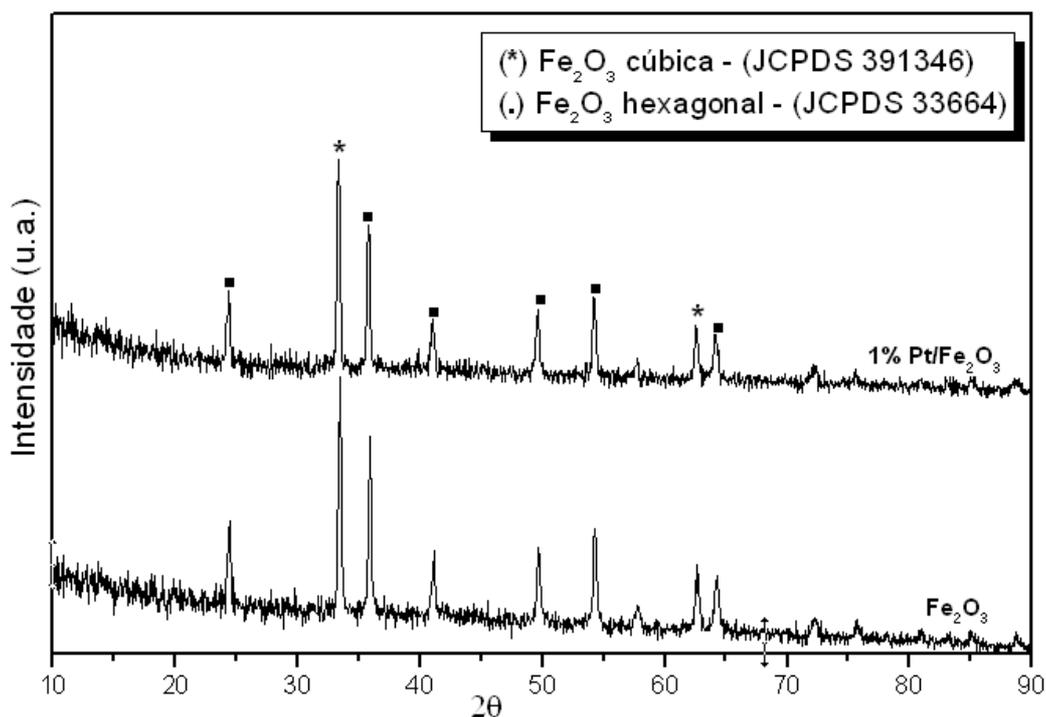
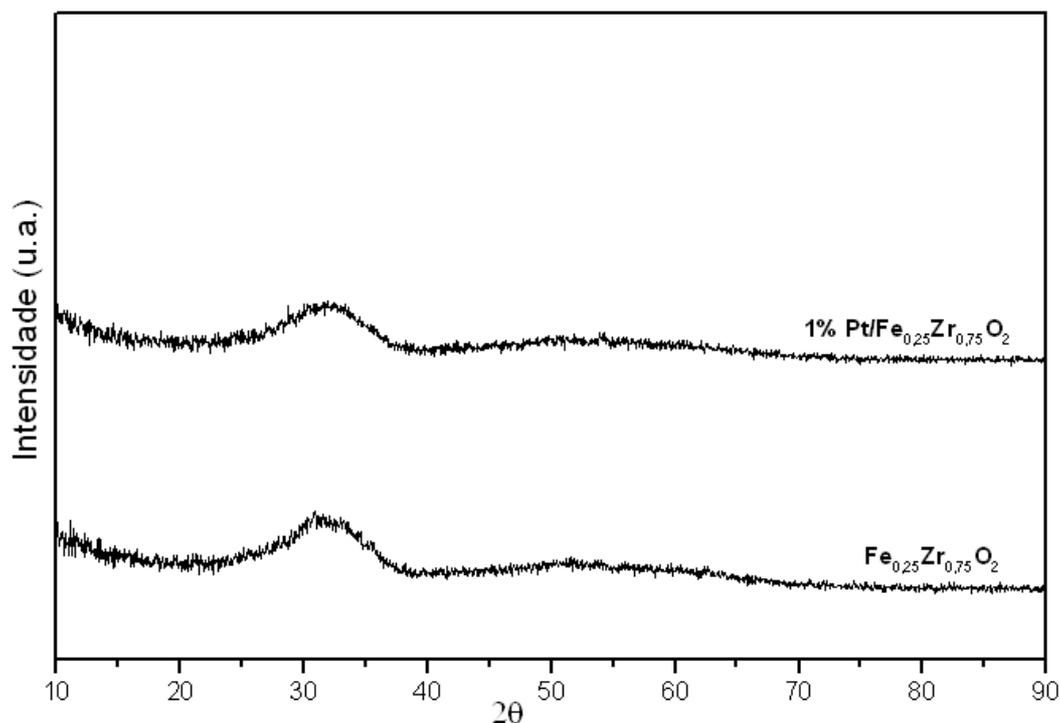


Figura 4.2 – Difratoograma do suporte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O suporte e catalisador de platina com 25 % de ferro (Figura 4.3) não apresentaram picos (sistema amorfo), o que pode estar relacionado ao seu tamanho de partícula muito pequeno, as quais não puderam ser detectadas pelo aparelho. Estes

resultados sugerem a formação de uma solução sólida de Fe/Zr e mais adiante poderão ser confirmados com as análises de espectroscopia de Mössbauer. Na literatura, STEFANIC *et al.* (2000) encontraram um sistema amorfo para este óxido misto calcinado a 500 °C com fração molar de óxido de ferro igual a 30%. Os difratogramas dos suportes e catalisadores a base de óxidos mistos Fe/Zr apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5 mostram a presença das fases cristalinas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbica (JCPDS 391346) e hexagonal (JCPDS 33664), bem como a fase ZrO<sub>2</sub> cúbica (JCPDS 27997) sugerindo a formação de uma fase segregada de óxido de ferro e zircônio para todas as amostras com razão molar de 50% e 75% de ferro de acordo com os resultados da literatura apresentados por STEFANIC *et al.* (1999, 2000 e 2001). O óxido de ferro presente é formado por uma mistura de estruturas cristalinas, composto pela fase cúbica com seus principais picos em (33,33°, 60,3° e 62,7°) e hexagonal (24,37°, 35,75°, 41°, 49,70°, 54,29° e 64,17°). O óxido de zircônio apresenta os picos em 30,6° e 50,65°. Os resultados mostram que as intensidades da fase ZrO<sub>2</sub> diminuem conforme o aumento da quantidade ferro na amostra, concordando com o estudo feito por STEFANIC *et al.* (2000). Os resultados de espectroscopia de Mössbauer que serão apresentados num tópico posterior concordam com esses resultados. Nenhum sinal do pico de óxido de platina foi observado nestes catalisadores, fato que poderia ser explicado devido ao seu baixo teor nas amostras.



**Figura 4.3** – Difratograma do suporte  $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  e catalisador  $1\% \text{ Pt/Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ .

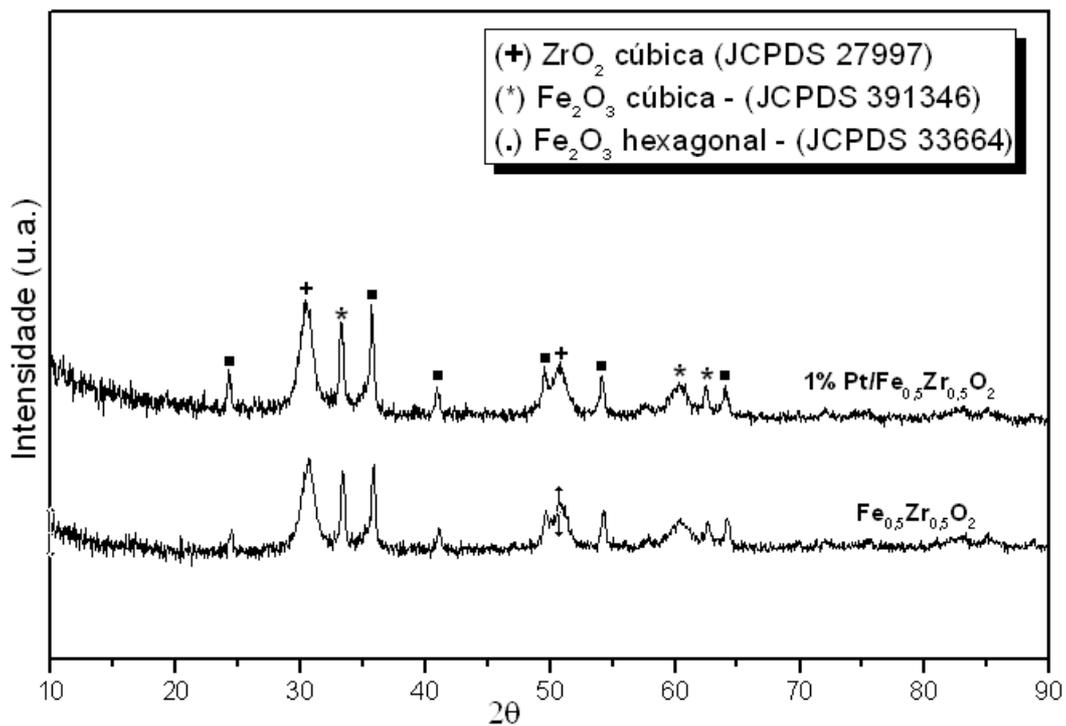


Figura 4.4 – Difratoograma do suporte  $\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  e catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

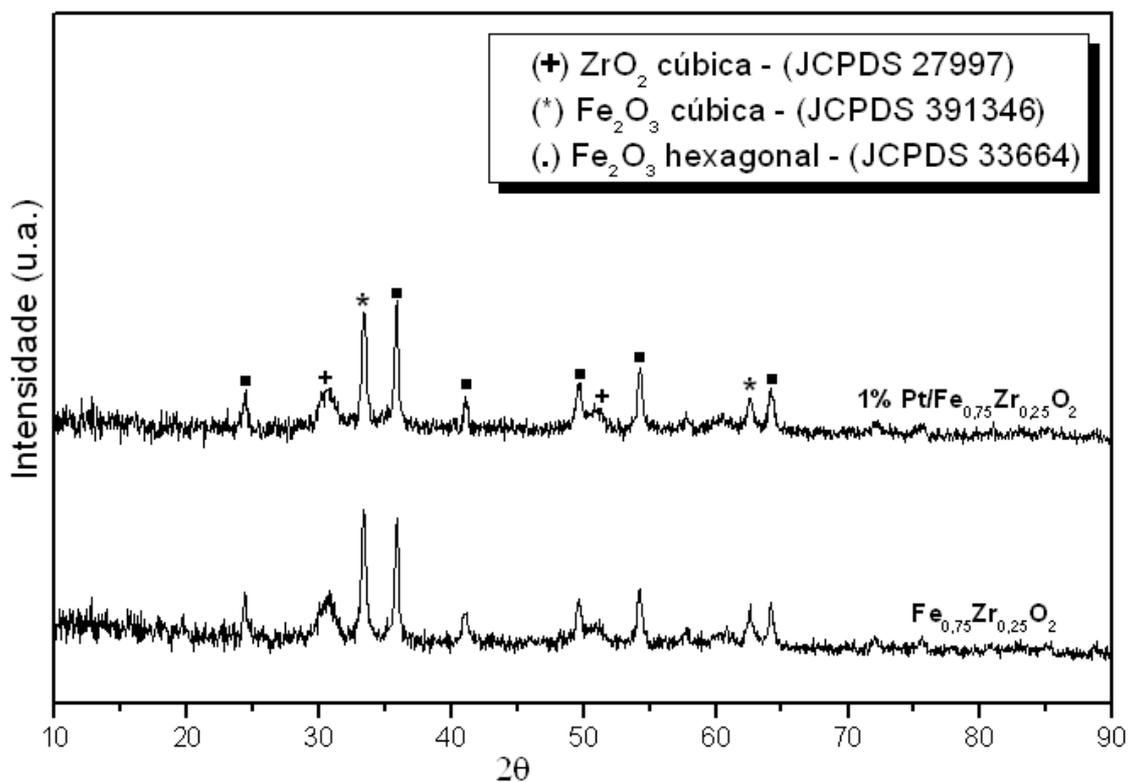


Figura 4.5 – Difratoograma do suporte  $\text{Fe}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  e catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ .

#### 4.1.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)

Este método tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento sob condições de temperatura programada. A técnica utiliza uma mistura contendo hidrogênio (agente redutor) em um gás inerte mediante um detector de condutividade térmica. A posição relativa dos picos de redução nas análises de TPR permite uma análise qualitativa das diferentes espécies metálicas formadas. Pelo consumo de H<sub>2</sub> pode-se avaliar quantitativamente o grau de redução do metal, bem como uma possível redução subsequente de parte do suporte.

Os resultados obtidos através da quantificação dos picos de redução são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, onde o consumo teórico e experimental de H<sub>2</sub> para redução da platina foi calculado considerando a estequiometria Pt<sup>4+</sup> → Pt<sup>0</sup>. Os cálculos de redução do óxido de ferro foram realizados considerando-se as seguintes equações: Na primeira etapa a redução da hematita a magnetita segundo a reação:



A seguir formação de ferro metálico, conforme a reação:



A estequiometria de redução considerada para o suporte ZrO<sub>2</sub> foi Zr<sup>4+</sup> → Zr<sup>3+</sup>. Todos os valores de consumo de H<sub>2</sub> foram quantificados a partir da área calculada sob os picos de redução dos respectivos perfis para cada suporte e catalisador. Com base nos dados da Tabela 4.4 pode-se inferir que apenas o suporte ZrO<sub>2</sub> apresentou grau de redução muito baixo, ou seja, resultado este já esperado uma vez que esse suporte não apresenta tendência para redução. O consumo de H<sub>2</sub> nos óxidos mistos foi calculado com base na redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que a zircônia apresentou um grau de redução muito baixo comparado ao óxido de ferro.

**Tabela 4.4** – Quantificação do consumo de H<sub>2</sub> no TPR dos suportes.

Suportes	Consumo de H <sub>2</sub> teórico (μmol/g <sub>cat</sub> )	Consumo de H <sub>2</sub> no TPR (μmol/g <sub>cat</sub> )	Grau de Redução (%)
ZrO <sub>2</sub>	229,5	12,4	5,4 <sup>a</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,2 <sup>b</sup> e 201,6 <sup>c</sup>	22,4 <sup>b</sup> e 137,6 <sup>c</sup>	88,8 <sup>b</sup> e 68,2 <sup>c</sup>
Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	93,7	89,4	95,4 <sup>d</sup>
Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	202,6	194,8	96,1 <sup>d</sup>
Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	225,5	64,6	28,6 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> (Zr<sup>4+</sup> → Zr<sup>3+</sup>), <sup>b</sup> primeiro pico de redução (3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O), <sup>c</sup> segundo pico de redução (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 4 H<sub>2</sub> → 3 Fe + 4H<sub>2</sub>O) e <sup>d</sup> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub> → 2 Fe + 3 H<sub>2</sub>O).

**Tabela 4.5** – Quantificação do consumo de H<sub>2</sub> no TPR dos catalisadores.

Catalisadores	Consumo de H <sub>2</sub> teórico (μmol/g <sub>cat</sub> )	Consumo de H <sub>2</sub> no TPR (μmol/g <sub>cat</sub> )	Grau de Redução (%)
1%Pt/ZrO <sub>2</sub>	108,5 <sup>a</sup> e 229,5 <sup>b</sup>	168,4 <sup>a</sup> e 61,9 <sup>b</sup>	155 <sup>a</sup> e 27 <sup>b</sup>
1%Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	109,7 <sup>a</sup>	55,9 <sup>a</sup>	50,9 <sup>a</sup>
1%Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	100,4 <sup>a</sup>	94,7 <sup>a</sup>	94,3 <sup>a</sup>
1%Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	112,7 <sup>a</sup>	55,7 <sup>a</sup>	49,4 <sup>a</sup>
1%Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	93,3 <sup>a</sup>	48 <sup>a</sup>	51,4 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> primeiro pico de redução (Pt<sup>4+</sup> → Pt<sup>0</sup>), <sup>b</sup> segundo pico de redução (Zr<sup>4+</sup> → Zr<sup>3+</sup>).

Com relação à redução do suporte ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.6) este se manteve praticamente estável, apresentando um pequeno pico de redução em 738 °C correspondendo a uma redução de 5,4 % da zircônia. Esse baixo consumo poderia estar relacionado a uma reação com o oxigênio presente na estrutura do óxido de zircônio. Esta observação é consistente com os resultados encontrados por BOZO *et al.* (2000) e QUERINO *et al.* (2005) que verificaram que o ZrO<sub>2</sub> apresenta baixa redução nestas condições. Da mesma forma, DONG *et al.* (2002) mostraram que o ZrO<sub>2</sub> não apresenta nenhum pico de redução em temperaturas inferiores a 900 °C.

O catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.6) apresentou três principais picos de redução nas temperaturas de 273, 490 e 910 °C. O consumo de H<sub>2</sub> correspondente ao pico em 273 °C foi maior do que o necessário para redução completa da platina estando em conformidade com os resultados apresentados por SOUZA *et al.* (2001). Assim, o suporte já poderia estar sendo reduzido a partir de baixas temperaturas formando espécies subóxidas na interface com o metal. SOUZA *et al.* (2001) relataram que o

óxido de zircônio não apresenta consumo de H<sub>2</sub> durante o TPR, logo o consumo adicional de H<sub>2</sub> pode estar relacionado com a redução do óxido de zircônio na interface com metal. A platina quando é reduzida dissocia homoliticamente o H<sub>2</sub>, criando espécies ativas que migram para a superfície da zircônia, facilitando a sua redução. Este primeiro pico é atribuído à redução da platina (Pt<sup>4+</sup> → Pt<sup>0</sup>). Já os outros dois picos em altas temperaturas podem estar relacionados à redução adicional do suporte na estequiometria Zr<sup>4+</sup> → Zr<sup>3+</sup>. HOANG *et al.* (1995) observaram que ocorre spillover de H<sub>2</sub> na superfície da zircônia com a Pt na temperatura de 550 °C. Uma parte do H<sub>2</sub> é consumida pela redução parcial da zircônia e a outra parte é adsorvida na superfície e desorvida a 650 °C. Este fenômeno explica o fato de haver um consumo experimental maior do que o necessário para redução completa da platina nesse catalisador.

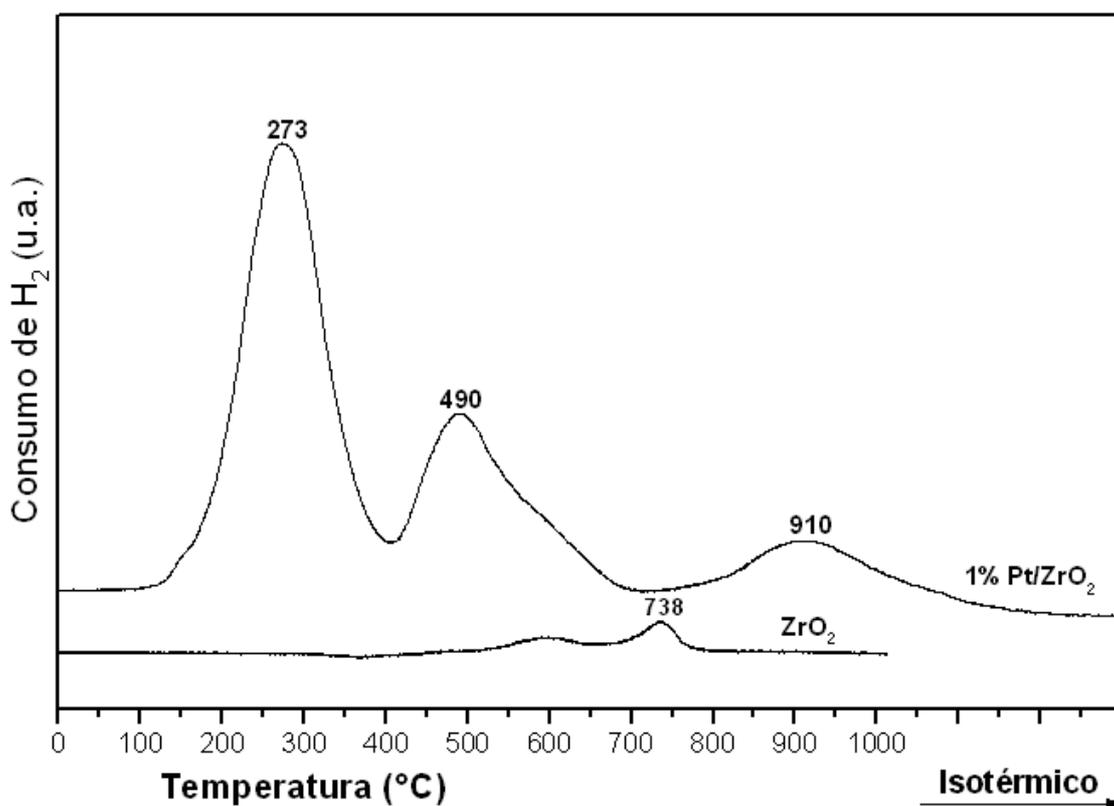
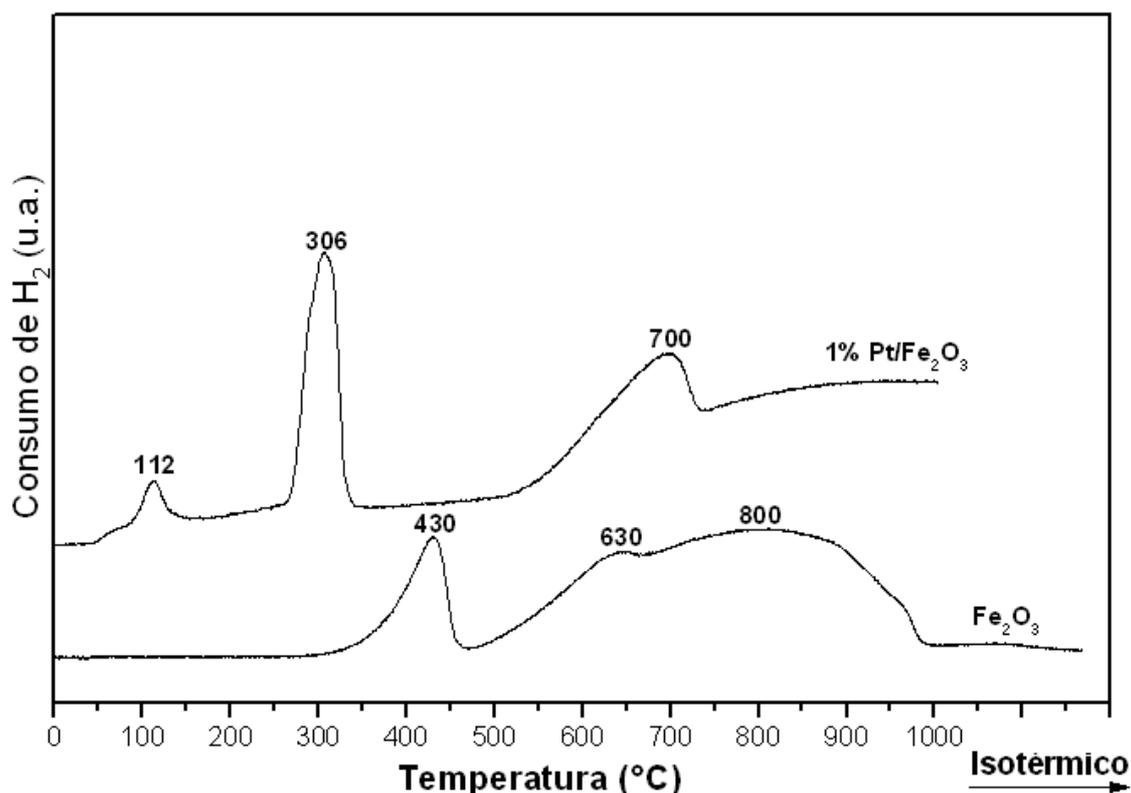


Figura 4.6 – Perfil de redução do suporte ZrO<sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

O suporte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.7) apresentou um pico de redução em 430 °C e outro pico largo entre 500 e 950 °C. De acordo com SOUZA *et al.* (1998), os perfis de redução dos catalisadores apresentam picos característicos de redução da hematita à magnetita num primeiro estágio ( $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), seguido da formação de ferro metálico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow 3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ ). A primeira etapa é exotérmica

ocorrendo a cerca de 300 °C e a segunda é endotérmica ocorrendo em temperaturas mais altas. Destaca-se também o estudo feito por CHEN *et al.* (1996), os quais encontraram como temperaturas máximas de redução 400 e 600 °C. HEIDEBRECHT *et al.* (2008) utilizando diferentes taxas de aquecimento em seus experimentos encontraram as temperaturas máximas de redução em torno de 400 °C para a primeira etapa e 700 °C para a segunda. LIN *et al.* (2003) realizaram um estudo semelhante e observaram que a primeira etapa de redução ocorre a 300 °C enquanto que a segunda em 500 °C. JOZWIACK *et al.* (2007) observaram que o formato do segundo pico de redução era influenciado pelas taxas de aquecimento. Eles constataram que em baixas taxas ( $\sim 0,58 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) o processo de redução do segundo pico ocorria na faixa de 450 – 480 °C, enquanto que, para altas taxas ( $\sim 10,7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a faixa de temperatura era de 700 – 800 °C. Portanto, as temperaturas de redução para o suporte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentadas na Figura 4.7 estão de acordo com os dados apresentados pela literatura, bem como o perfil de redução, confirmando que para este sistema a redução pode estar ocorrendo em duas etapas distintas. Já o perfil de redução do catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.7) apresentou três picos de redução nas temperaturas de 112, 306 e 700 °C. Conforme já discutido anteriormente, esses dois últimos picos de redução referem-se à redução do suporte, enquanto que o pico na temperatura de 112 °C é atribuído à redução do óxido cloreto de platina [Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>] e [PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]. O segundo pico indica que parte do óxido de ferro foi reduzido à temperatura mais baixa, devido à presença da Pt, sugerindo que a Pt catalisa a redução do óxido de ferro.



**Figura 4.7** – Perfil de redução do suporte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e catalisador 1%  $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Os suportes com 50% e 75% de ferro (Figuras 4.8 e 4.9) apresentaram perfis de redução semelhantes ao óxido de ferro puro, porém com deslocamento nos picos de redução para temperaturas mais altas. No suporte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o pico em torno de 630 °C que não estava visível devido ao grande consumo de  $\text{H}_2$  foi possível identificá-lo para os suportes com 50 e 75% de ferro. Com relação aos perfis de redução da platina sobre esses suportes identifica-se a presença dos picos de redução em temperaturas próximas, bem como graus de redução semelhantes ao valor encontrado para o óxido de ferro puro conforme visto da na Tabela 4.5, confirmando que esses catalisadores são formados por uma mistura de óxidos de ferro e zircônio com diferentes estruturas cristalinas e não por uma solução sólida de Fe/Zr. Esses resultados de TPR estão em acordo com os dados de DRX apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5. Cabe ressaltar também, que os perfis observados na literatura, para amostras contendo óxido de ferro não retornam a linha de base, sendo característico desse sistema.

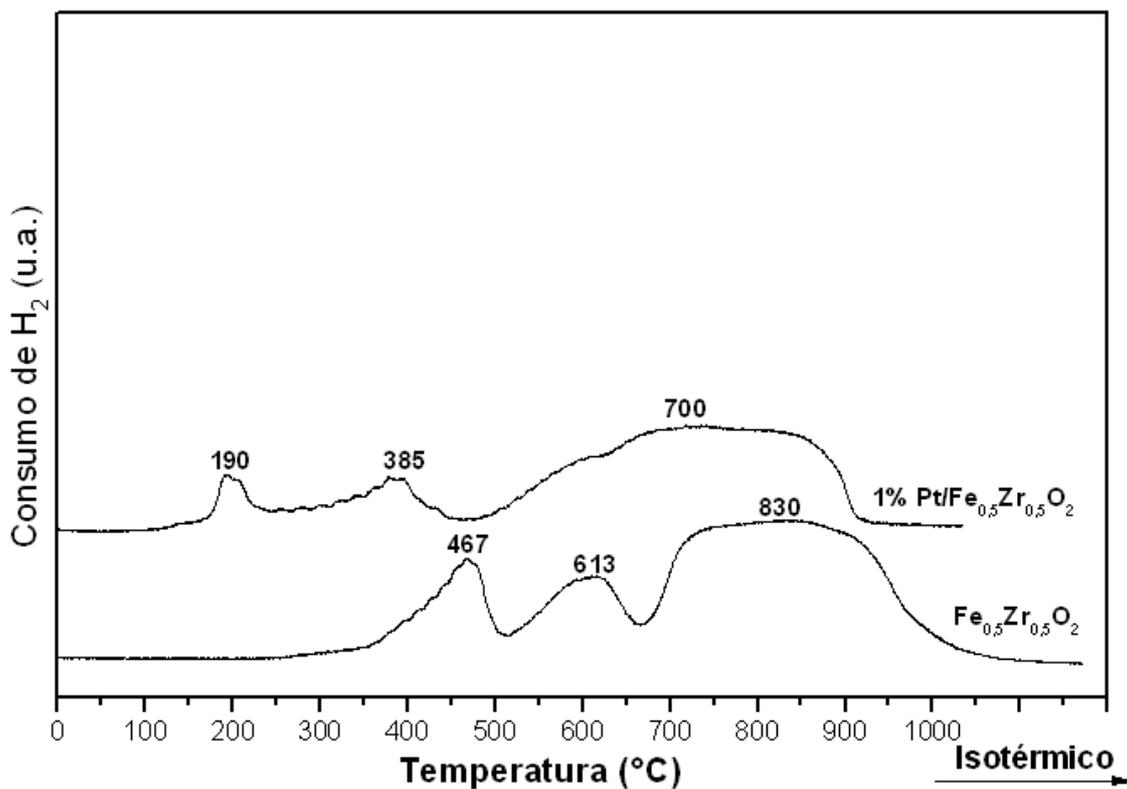


Figura 4.8 – Perfil de redução do suporte Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.

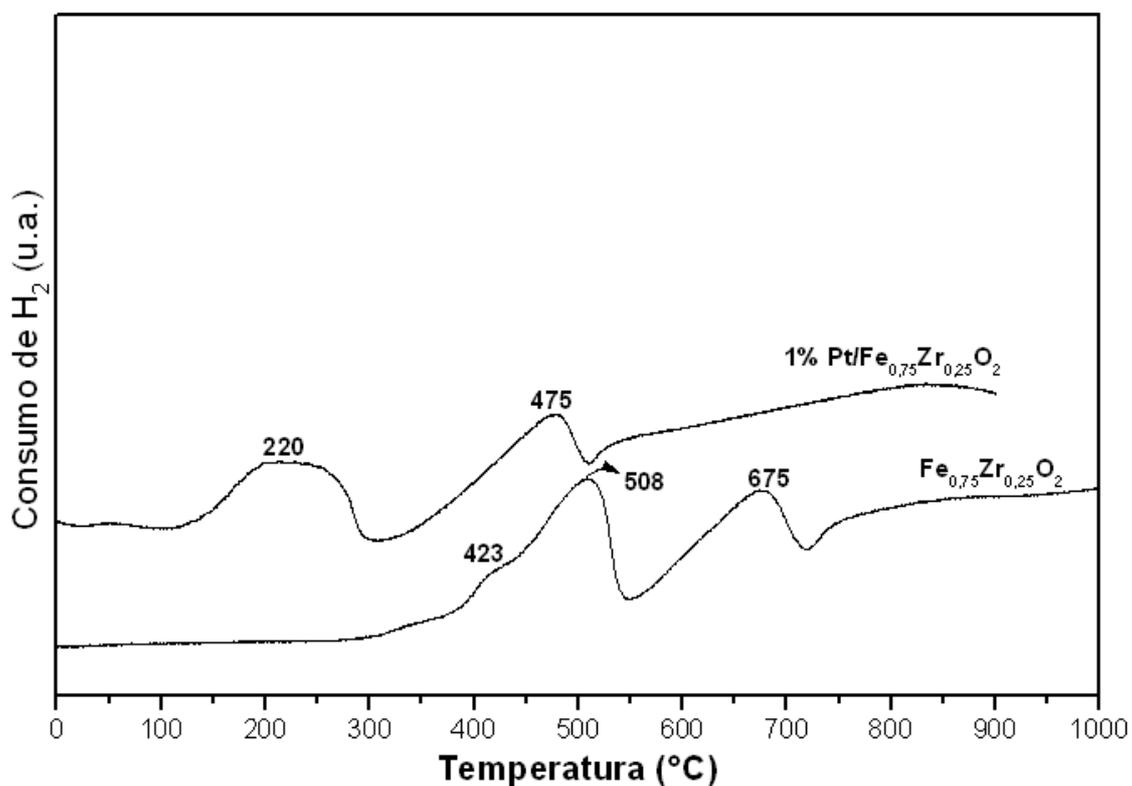
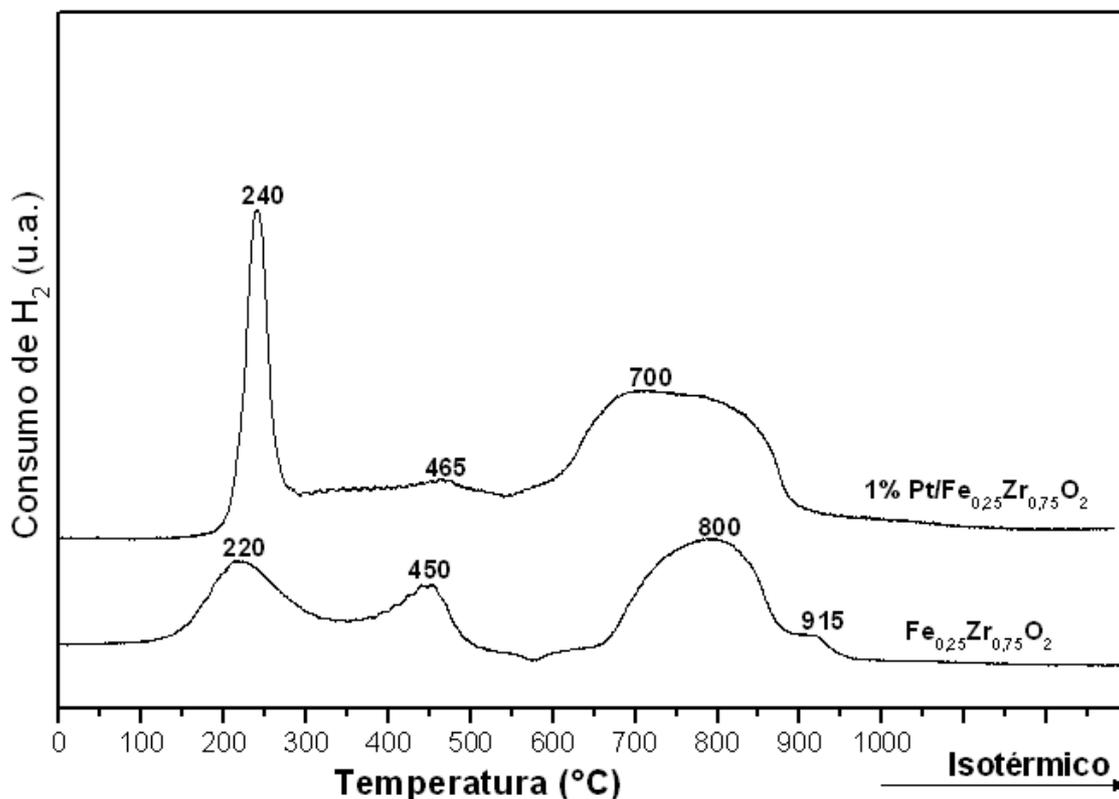


Figura 4.9 – Perfil de redução do suporte Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> e catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.

O suporte  $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  (Figura 4.10) foi o único que apresentou perfil de redução diferente em relação aos demais suportes já apresentando um pico de redução na temperatura de 220 °C, o que poderia ser atribuído a uma solução sólida formada entre Ferro e Zircônia, sendo que os outros picos localizados em 450 °C e o grande pico na faixa de 650 a 950 °C podem ser relacionados a redução do óxido de ferro de acordo com as respectivas equações 18 e 19. Para o catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  notamos um pico de redução em 240 °C, que corresponde à redução do óxido de platina. Quando comparado com o perfil de redução do seu óxido misto, indica que houve redução parcial do mesmo. Já a presença dos demais picos refere-se às etapas de redução do óxido de ferro. Os resultados apresentados na Tabela 4.5 para o grau de redução desse catalisador mostram que o valor encontrado foi muito superior ao catalisador com óxido de ferro puro, evidenciando assim a formação de uma solução sólida de Fe/Zr em acordo com os resultados de DRX. Posteriormente serão apresentados os resultados de espectroscopia de Mössbauer os quais mostrarão a presença ou não de íons  $\text{Fe}^{3+}$  inseridos na rede do óxido de zircônio confirmando a formação de um óxido misto para este catalisador.



**Figura 4.10** – Perfil de redução do suporte  $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  e catalisador 1%Pt/  $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ .

#### 4.1.5 DESSORÇÃO de CO à TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-CO)

O estudo da interação do CO com os sítios metálicos e com a interface metal-suporte é de fundamental importância para a compreensão do mecanismo da reação de oxidação seletiva do CO. Os resultados obtidos com o TPD de CO e da mistura reacional (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> e balanço He) para os catalisadores são mostrados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

**Tabela 4.6** – Quantificação das espécies dessorvidas no TPD de CO.

Catalisadores	Dessorção de CO ( $\mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$ )	Dessorção de CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Dessorção de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )
1% Pt/ZrO <sub>2</sub>	14,7 <sup>a</sup>	117,1	3,56
1% Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	10,1 <sup>a</sup>	102,3	-
1% Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	9,7 <sup>a</sup>	15,4	-
1% Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	4,0 <sup>a</sup>	13,8	-

<sup>a</sup> calculado considerando a remoção da contribuição do sinal m/e = 28 do CO<sub>2</sub>.

**Tabela 4.7** – Quantificação das espécies dessorvidas no TPD da mistura reacional.

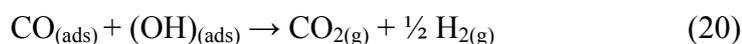
Catalisadores	Dessorção de CO ( $\mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$ )	Dessorção de CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Dessorção de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )
1% Pt/ZrO <sub>2</sub>	6,1 <sup>a</sup>	57,1	28,7
1% Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 <sup>a</sup>	3,2	9,7
1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	7,3 <sup>a</sup>	132,2	-
1% Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	1,6 <sup>a</sup>	5,0	17,2
1% Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	1,5 <sup>a</sup>	10,6	104,7

<sup>a</sup> calculado considerando a remoção da contribuição do sinal m/e = 28 do CO<sub>2</sub>.

As análises de TPD de CO (Figura 4.11) mostram que o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentou picos de dessorção de CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 100 e 220 °C e um pico de dessorção de H<sub>2</sub> basicamente num único estágio na temperatura de 220 °C (isotérmico). Os picos de dessorção de CO foram observados nas temperaturas de 100 e 220 °C e podem estar associados com a adsorção do CO na temperatura ambiente.

ARANDA e SCHMAL (1997) mostraram que o CO adsorvido sobre a platina poderia interagir com os grupos hidroxila superficiais do suporte levando a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Esse mecanismo pode ser descrito através da equação 20 como uma reação de deslocamento gás-água modificada onde o grupo (OH) faz o papel da água. Através

dessa equação podemos explicar o fato de termos a formação de H<sub>2</sub> durante o TPD-CO para este catalisador.



KONOVA *et al.* (2004a) e RIBEIRO *et al.* (2008a) estudando catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub> observaram a formação de CO<sub>2</sub> em dois picos, sendo um a 120 °C atribuído à formação do CO<sub>2</sub> devido ao CO adsorvido sobre as espécies de Au o qual poderia interagir com o oxigênio presente na rede cristalina da zircônia levando a formação de CO<sub>2</sub> e vacâncias de oxigênio. O outro pico na temperatura de 300 °C foi atribuído à decomposição de espécies carbonatos presentes na superfície do suporte. Com isso, os picos de dessorção de CO<sub>2</sub> em 100 e 220 °C no catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> seguem o mesmo mecanismo de dessorção observado pelos autores.

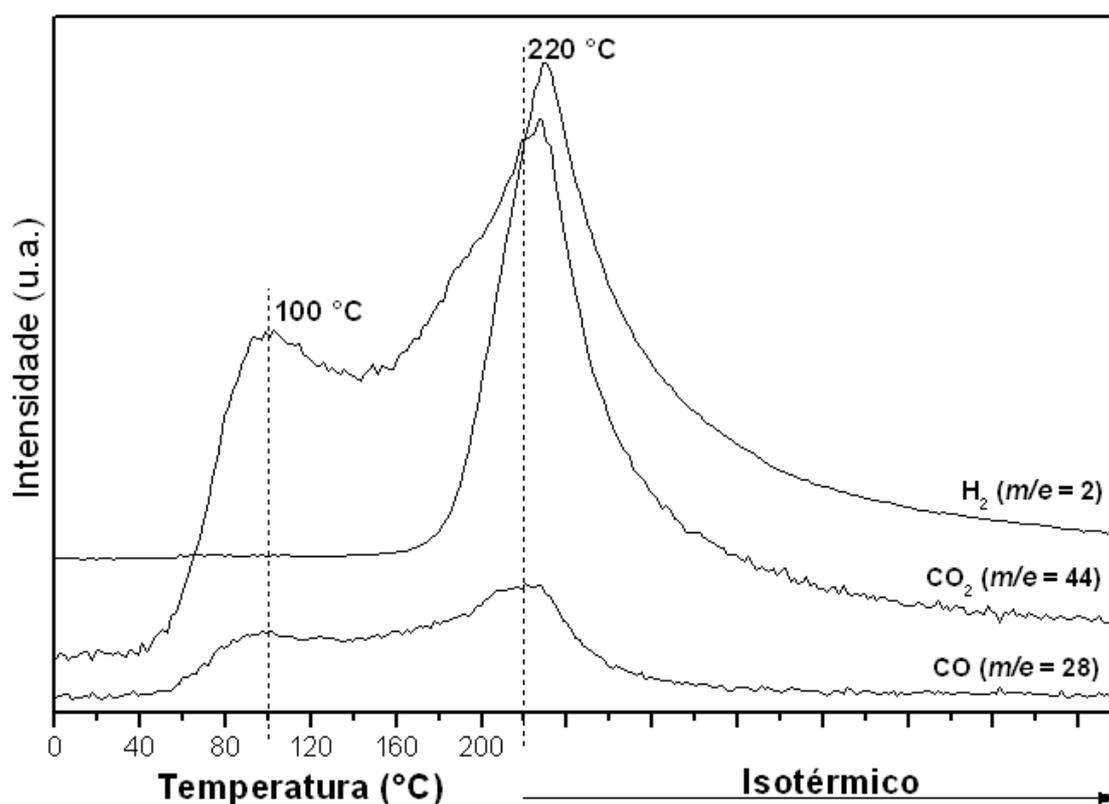
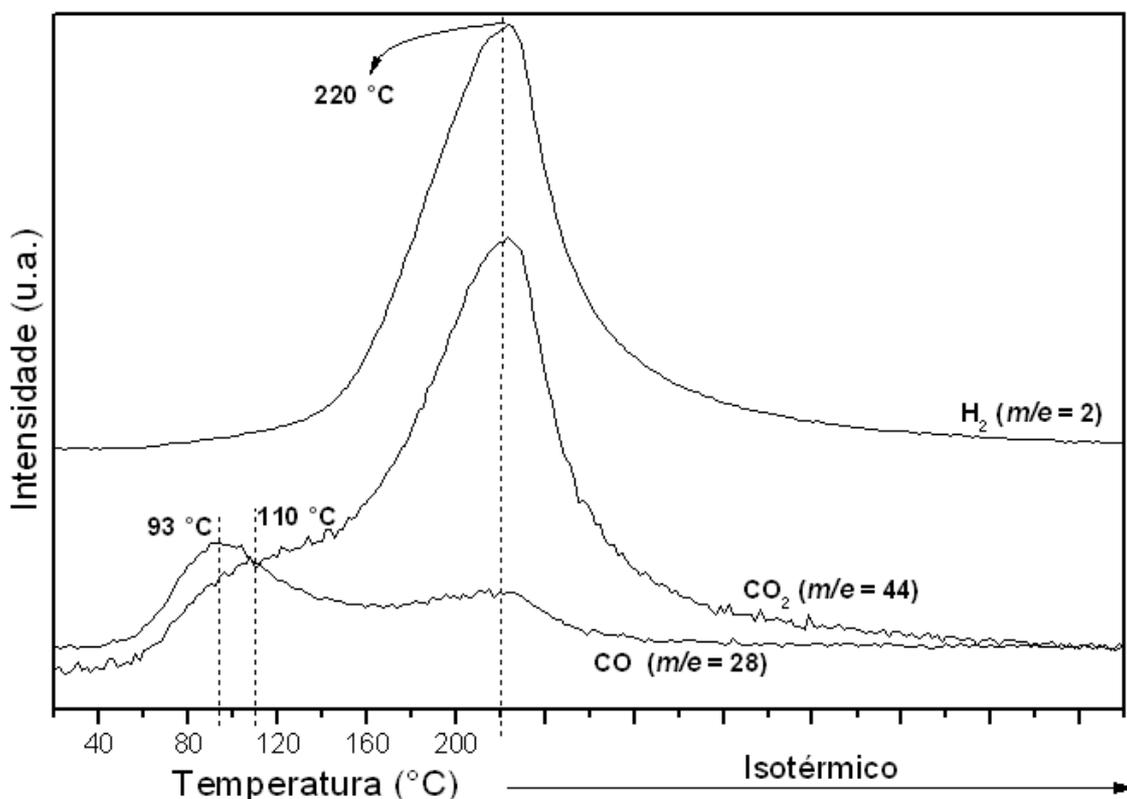


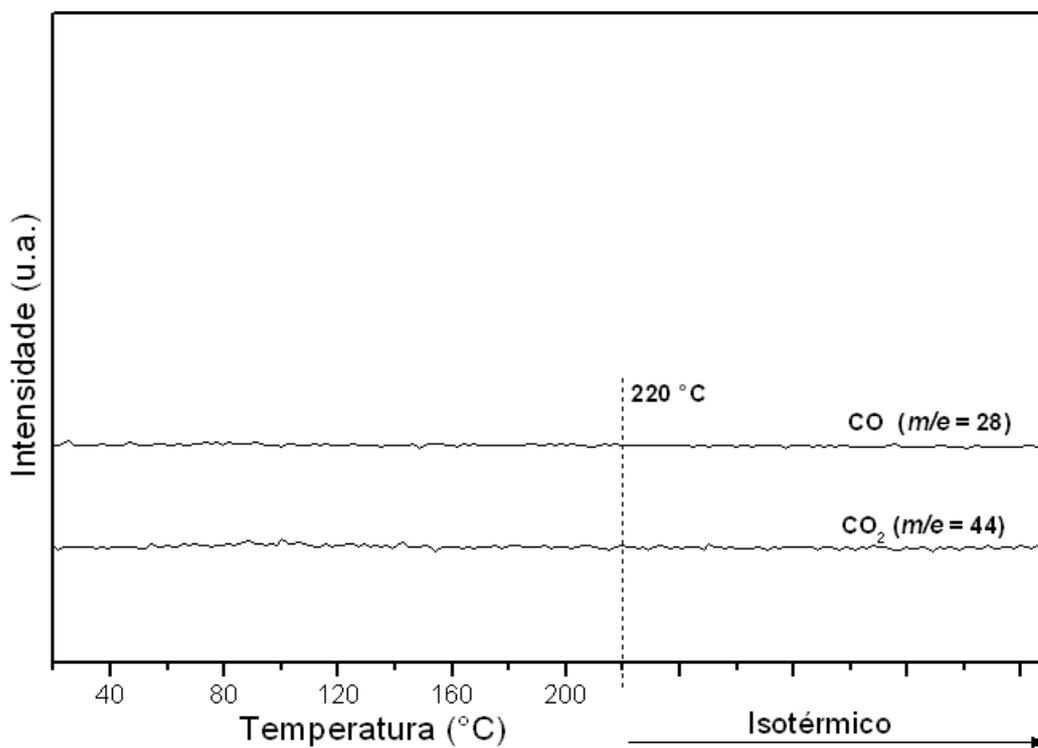
Figura 4.11 – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

A análise de TPD da mistura reacional (Figura 4.12) do catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentou picos de dessorção de CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 110 e 220 °C. Os picos de dessorção de CO foram observados nas temperaturas de 93 e 220 °C e um pico de dessorção de H<sub>2</sub> em 220 °C (isotérmico). O pico de dessorção de CO a 93 °C foi mais intenso quando comparado ao TPD de CO nesta mesma temperatura. Esses resultados mostram que o efeito da adsorção de CO, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre o catalisador não afetou a temperatura de dessorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, uma vez que não ocorreu nenhum tipo de deslocamento nos seus picos de dessorção. A quantidade de CO dessorvido no TPD de CO (14,7 μmolCO/g<sub>cat</sub>) foi o dobro do valor encontrado durante o TPD da mistura reacional (6,1 μmolCO/g<sub>cat</sub>). Esses resultados mostram que o CO e o H<sub>2</sub> competem entre si pelos sítios de platina e que neste caso existe uma preferência pelo H<sub>2</sub>, uma vez que o valor foi 8 vezes maior em relação ao TPD de CO. Com relação ao perfil de dessorção de CO<sub>2</sub> ocorreu apenas um leve ombro na temperatura de 110 °C e um pico bem definido na temperatura de 220 °C o que indica que a dessorção do CO<sub>2</sub> ocorreu em uma única etapa praticamente ocorrendo pelo mesmo mecanismo descrito no TPD de CO.



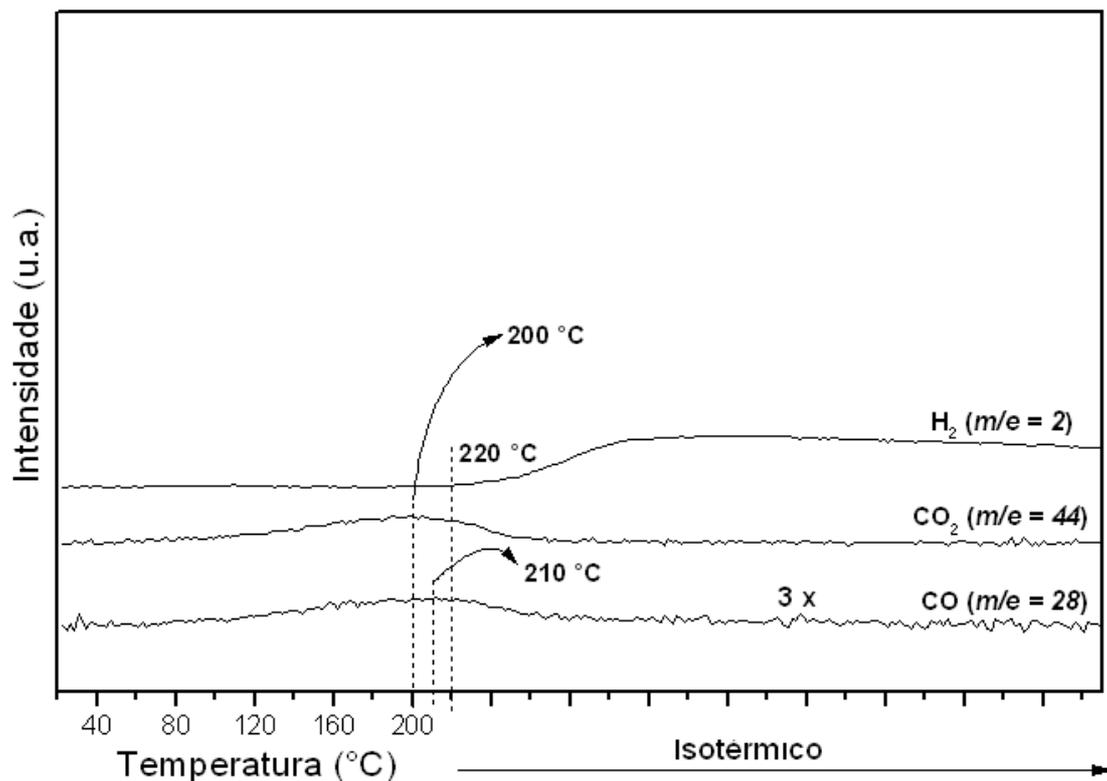
**Figura 4.12** – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1%O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> e balanço He) do catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

No catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os resultados de TPD de CO (Figura 4.13A) mostraram que não houve quimissorção de CO na temperatura ambiente e, conseqüentemente, não foi observada a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Já o TPD da mistura reacional (Figura 4.13B) para este catalisador apresentou um pequeno pico de dessorção de CO<sub>2</sub> a 200 °C, um pico de CO em 210 °C e uma leve dessorção de H<sub>2</sub> em 220 °C (isotérmico) sendo que esses valores podem ser considerados insignificantes uma vez que o sinal foi muito baixo. O CO<sub>2</sub> formado poderia estar associado à reação de decomposição de CO (*Boudouard*) formando C e CO<sub>2</sub>. O pico de CO é referente apenas ao CO que foi quimissorvido. Segundo MARTINS *et al.* (2001), a formação de H<sub>2</sub> em temperaturas mais altas poderia ser associada ao “*back spillover*”.



(A)

Figura 4.13A – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

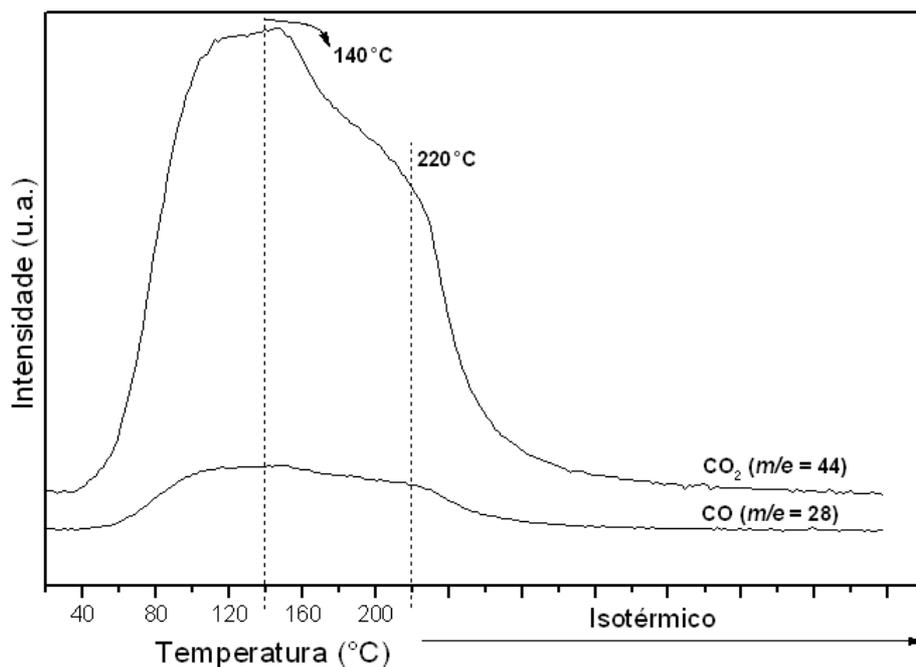


(B)

**Figura 4.13B** – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> e balanço He) do catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

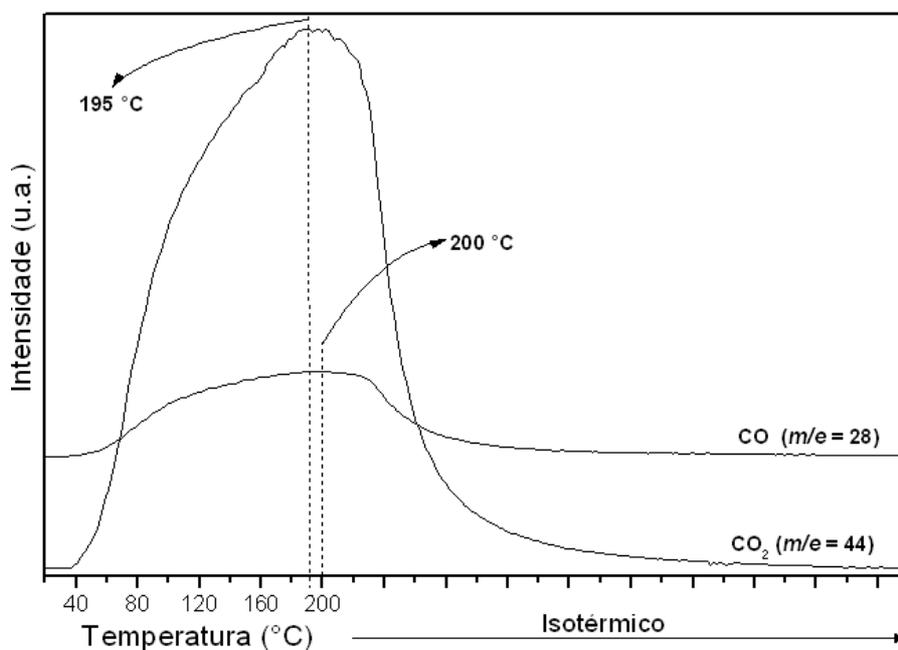
Os resultados obtidos no TPD-CO (Figura 4.14) do catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentaram um grande pico de dessorção referente a formação de CO<sub>2</sub> em duas regiões de temperatura (140 °C e 220 °C) e um pico largo de dessorção de CO na temperatura entre 50 e 220 °C devido ao CO quimissorvido na etapa de adsorção na temperatura ambiente. Isso confirma que o CO<sub>2</sub> liberado pode vir do CO adsorvido sobre a platina, o qual se decompõe formando C e CO<sub>2</sub>, segundo a reação de *Boudouard*. Outra hipótese é de que o CO poderia interagir com o oxigênio presente na rede cristalina do suporte, levando a formação de CO<sub>2</sub> e vacâncias de oxigênio, conforme descrito na equação a seguir:





**Figura 4.14** – Perfis de Dessorção de CO do catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>.

O TPD da mistura reacional (Figura 4.15) para este mesmo catalisador teve um largo pico de dessorção de CO na faixa de 50 a 220 °C e um pico de dessorção de CO<sub>2</sub> na temperatura de 195 °C sendo que nenhum pico de dessorção de H<sub>2</sub> foi observado. Neste caso, a presença de oxigênio favoreceu a oxidação da Pt<sup>0</sup> e não adsorveu o H<sub>2</sub>.



**Figura 4.15** – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> e balanço He) do catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>.

Conforme os dados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7 a quantidade de  $\text{CO}_2$  liberado no catalisador  $1\% \text{Pt}/\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  durante TPD de CO foi de  $102\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ , enquanto que no TPD da mistura reacional foi de  $132\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ . Estes valores foram altos quando comparados com os outros catalisadores à base de óxidos mistos. Já a quantidade de CO desorvida durante TPD de CO e TPD da mistura reacional foi baixa ( $10,1$  e  $7,3\mu\text{molCO}/\text{g}_{\text{cat}}$ ), respectivamente. Isso mostra que além da decomposição do CO segundo a reação de *Boudouard*, este catalisador apresenta vacâncias com armazenamento de oxigênio da rede que reagem com CO adsorvido para aumentar a formação de  $\text{CO}_2$ , conforme equação 21, bem como a combustão de carbono formado na superfície com o oxigênio da rede.

Os catalisadores  $1\% \text{Pt}/\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  e  $1\% \text{Pt}/\text{Fe}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  apresentaram perfis de desorção durante o TPD de CO e TPD da mistura reacional muito semelhantes entre si. O TPD de CO (Figura 4.16) do catalisador  $1\% \text{Pt}/\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  apresentou um pico de desorção de CO na temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e um pequeno ombro em  $220^\circ\text{C}$ . A desorção de  $\text{CO}_2$  ocorreu a  $100^\circ\text{C}$  e não houve formação de  $\text{H}_2$ .

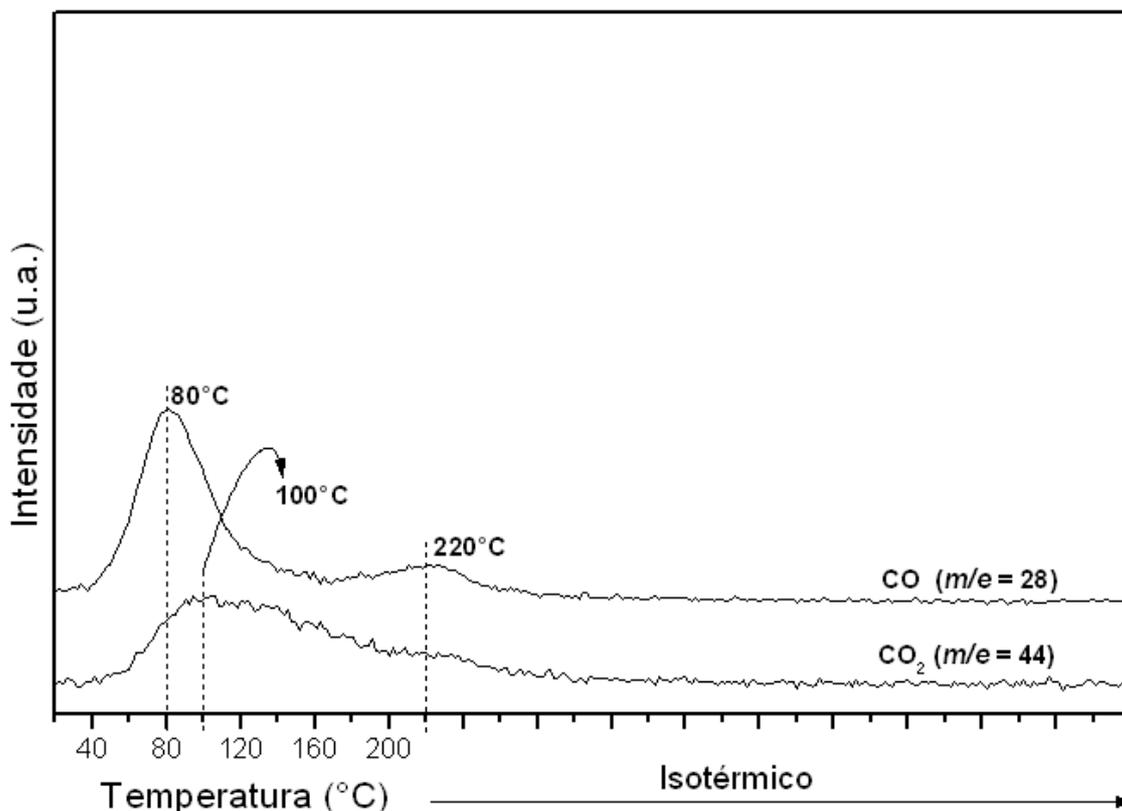
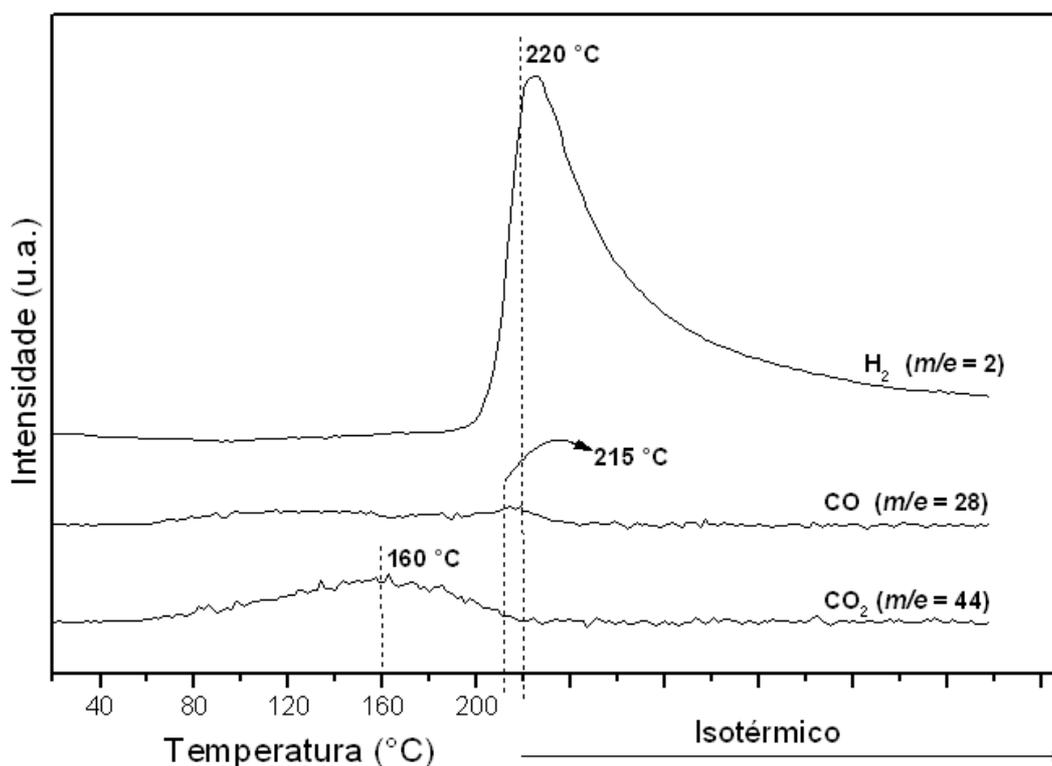


Figura 4.16 – Perfis de Dessorção de CO do catalisador  $1\% \text{Pt}/\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

Já no TPD da mistura reacional (Figura 4.17), observou-se um ombro de dessorção de  $\text{CO}_2$  em  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , e praticamente não se observou  $\text{CO}$ . Por outro lado, houve um pico de dessorção de  $\text{H}_2$  em  $220\text{ }^\circ\text{C}$  (isotérmico). A quantidade de  $\text{CO}$  dessorvida foi 10 vezes menor em relação à quantidade de  $\text{H}_2$  conforme os valores apresentados na Tabela 4.7. Este resultado é bastante significativo, mostrando que a liberação de  $\text{H}_2$  é devido ao “*back spillover*”. Praticamente todo o  $\text{CO}$  reagiu com o  $\text{O}_2$  na fase gasosa, ocorrendo fraca adsorção preferencial de  $\text{CO}$ , já que houve pouca formação de  $\text{CO}_2$ .

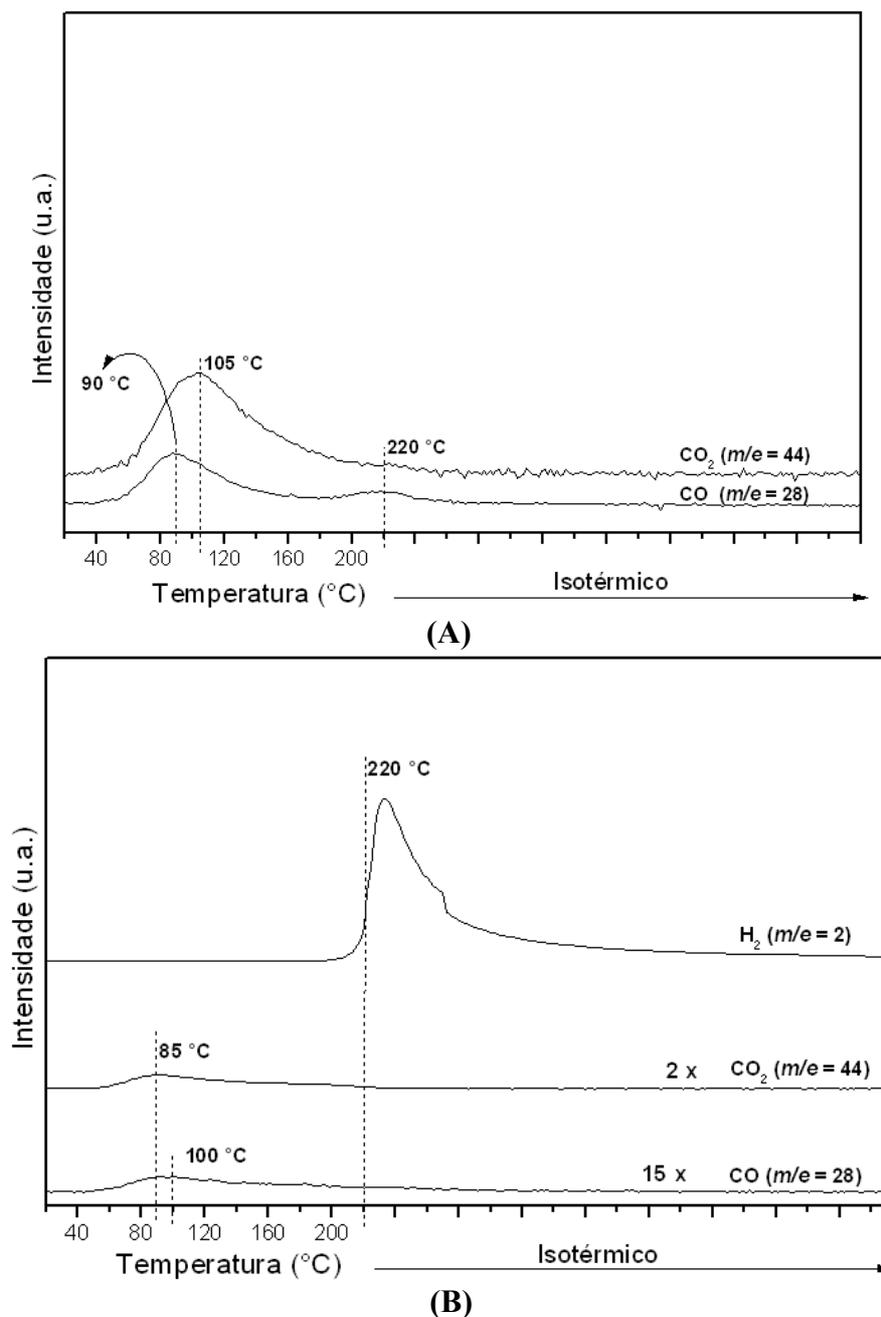


**Figura 4.17** – Perfis de Dessorção da Mistura Reacional (1%  $\text{CO}$ , 1%  $\text{O}_2$ , 60%  $\text{H}_2$  e balanço  $\text{He}$ ) do catalisador 1%  $\text{Pt}/\text{Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

Durante o TPD de  $\text{CO}$  no catalisador 1%  $\text{Pt}/\text{Fe}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (Figura 4.18A) observou-se um pico de dessorção de  $\text{CO}$  em  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e um ombro a  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , juntamente com um pico de dessorção de  $\text{CO}_2$  em  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , não ocorrendo formação de  $\text{H}_2$ . O comportamento foi semelhante ao caso anterior e as dessorções ocorreram em temperaturas próximas.

No TPD da mistura reacional (Figura 4.18B), observaram-se pequenos ombros de dessorção de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  em  $100$  e  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Neste catalisador ocorreu uma grande dessorção de  $\text{H}_2$  em  $220\text{ }^\circ\text{C}$  (isotérmico). O comportamento observado foi

semelhante ao catalisador com 50% de ferro e a dessorção de H<sub>2</sub> ocorreu na mesma temperatura. Porém a quantidade de H<sub>2</sub> foi 10 vezes maior do que o CO<sub>2</sub> dessorvido conforme os valores apresentados na Tabela 4.7. O CO<sub>2</sub> formado para os dois catalisadores poderia estar associado à decomposição do CO em carbono e CO<sub>2</sub>, bem como, pela reação entre CO e O<sub>2</sub> na fase gasosa. Já o H<sub>2</sub> poderia estar associado ao “*back spillover*” no catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, cujo comportamento foi semelhante ao catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.18** – (A) Perfis de Dessorção de CO e (B) da Mistura Reacional (1% CO, 1%O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> e balanço He) do catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.

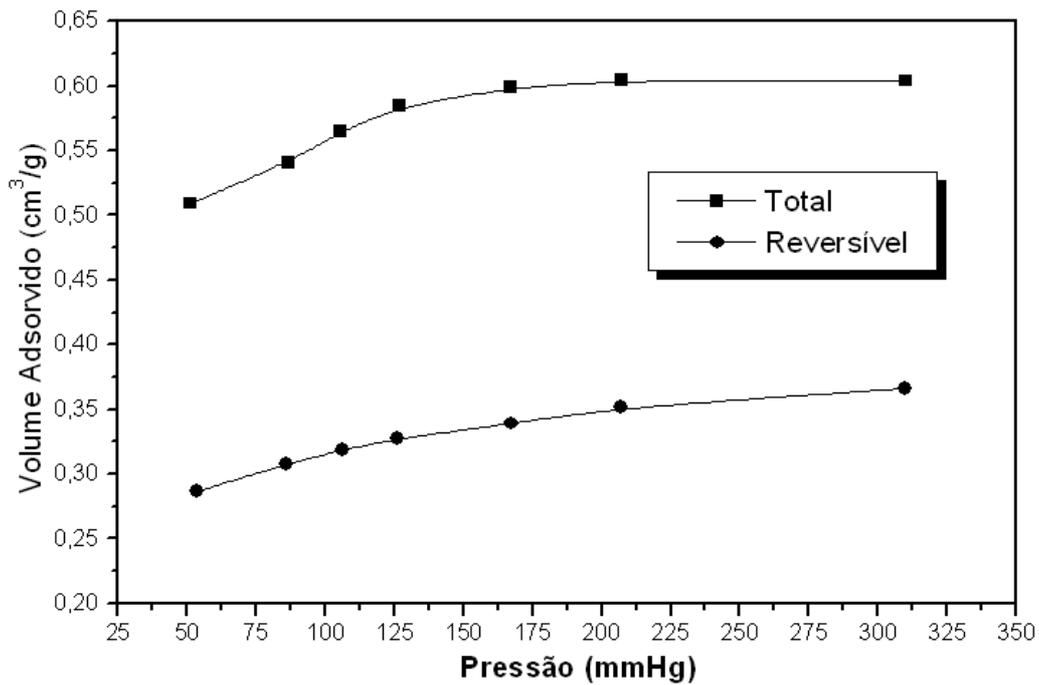
#### 4.1.6 QUIMISSORÇÃO de CO e H<sub>2</sub>

Na Figura 4.19 são apresentadas as isotermas de adsorção total e reversível de H<sub>2</sub> no catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. As isotermas de adsorção de H<sub>2</sub> para os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> não apresentaram resultados satisfatórios apresentando valores de volume adsorvido irreversível negativo. A Tabela 4.8 mostra os resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> e CO após redução a 500 °C. A partir quimissorção de H<sub>2</sub> admitindo-se uma estequiometria linear (H/Pt<sub>s</sub> = 1) calculou-se a dispersão e o diâmetro médio das partículas de platina (d<sub>s</sub>) considerando partículas esféricas. Os valores da dispersão e do diâmetro de partícula para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> foram de 41% e 2,7 nm que estão em acordo com os resultados obtidos por SOUZA *et al.* (2001) que encontraram dispersão de 34% e diâmetro de partícula igual a 3,3 nm. Da mesma forma WOOTTSCHE *et al.* (2004) encontraram dispersão de 34% para este catalisador. Esses resultados mostram que os dados obtidos são todos coerentes com a literatura. O diâmetro de partícula de platina para os demais catalisadores não foi calculado, pois segundo SOUZA *et al.* (2001) a estequiometria de adsorção do CO sobre a platina pode variar de CO/Pt<sub>s</sub>=1 (forma linear) a CO/Pt<sub>s</sub>=1/2 (forma ponte). Como não foi possível realizadas as medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> esses valores não puderam ser calculados.

**Tabela 4.8** – Quimissorção Irreversível de H<sub>2</sub> e CO após redução a 500 °C.

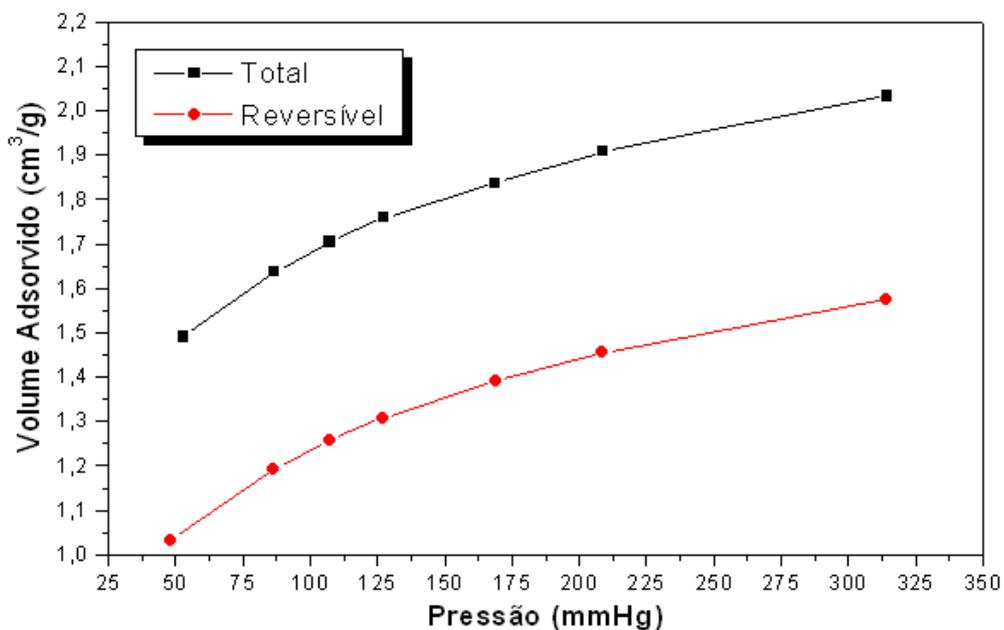
Catalisadores	Consumo de H <sub>2</sub> (μmol/gcat)	d <sub>s</sub> (nm)	D (%)	Consumo Irreversível de CO (μmol/gcat)	Consumo Total de CO (μmol/gcat)	D (%)
1%Pt/ZrO <sub>2</sub>	10,6	2,7	41	19,9	65,5	38,9
1%Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,5	4,32	1
1%Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	1,8	66,0	3,6
1%Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	0,5	49,4	1
1%Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	1,1	25,6	2,2

D = dispersão, d<sub>s</sub> = diâmetro médio de partículas de Pt.



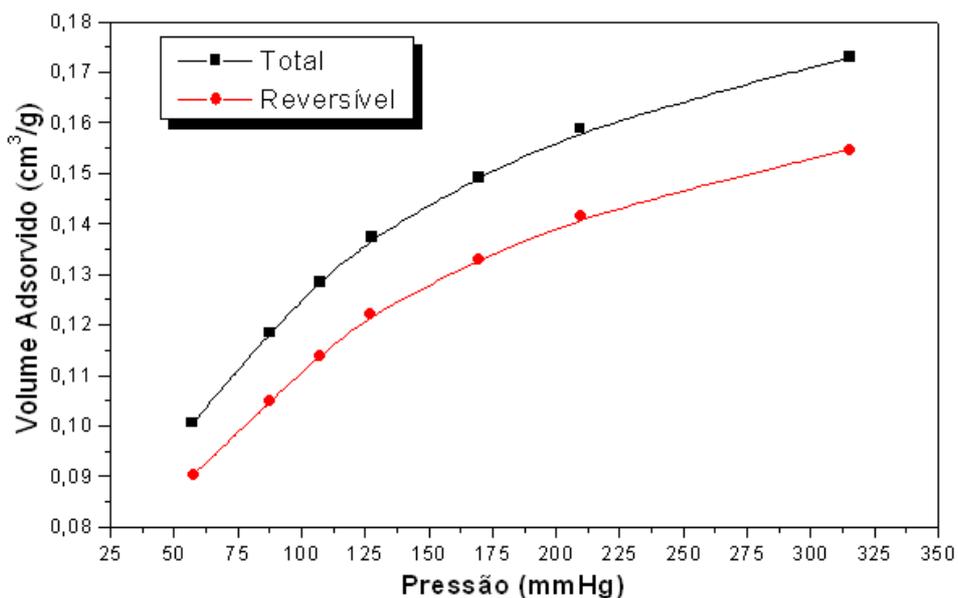
**Figura 4.19** – Isoterma de adsorção de H<sub>2</sub> para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

A isoterma de adsorção do CO para catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.20) mostra claramente que o volume adsorvido de CO irreversível foi significativo conforme a diferença entre as curvas de adsorção total e reversível. Dessa forma o valor de quimissorção de CO foi duas vezes maior em relação ao H<sub>2</sub> quimissorvido. Os valores obtidos da dispersão calculados a partir do H<sub>2</sub> e CO foram bastante semelhantes. O suporte ZrO<sub>2</sub> não apresenta adsorção irreversível de CO conforme SOUZA *et al.* (2001).

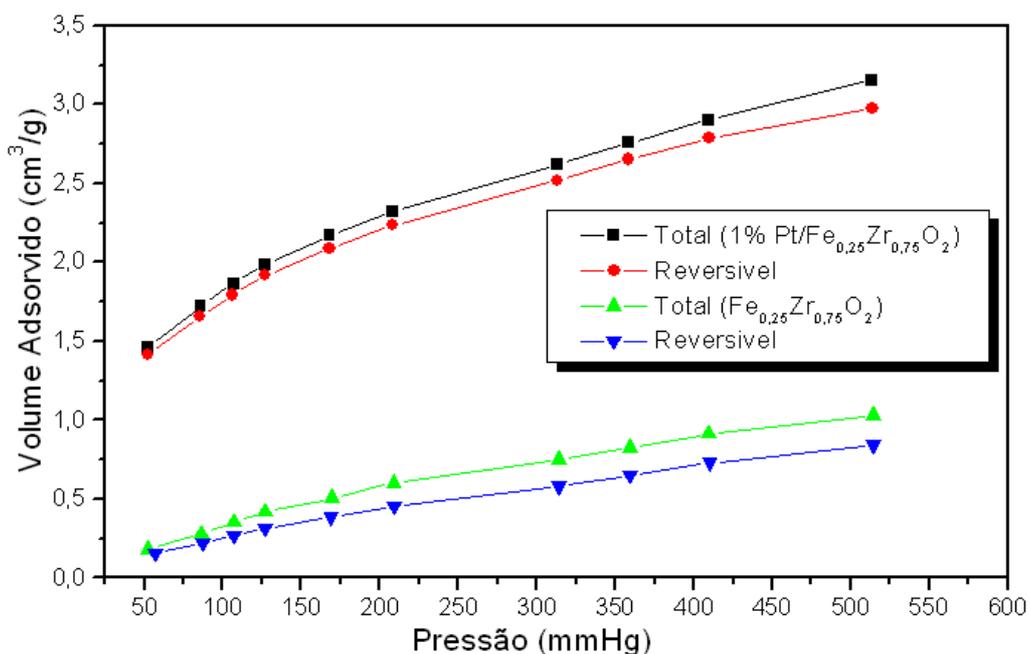


**Figura 4.20** – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

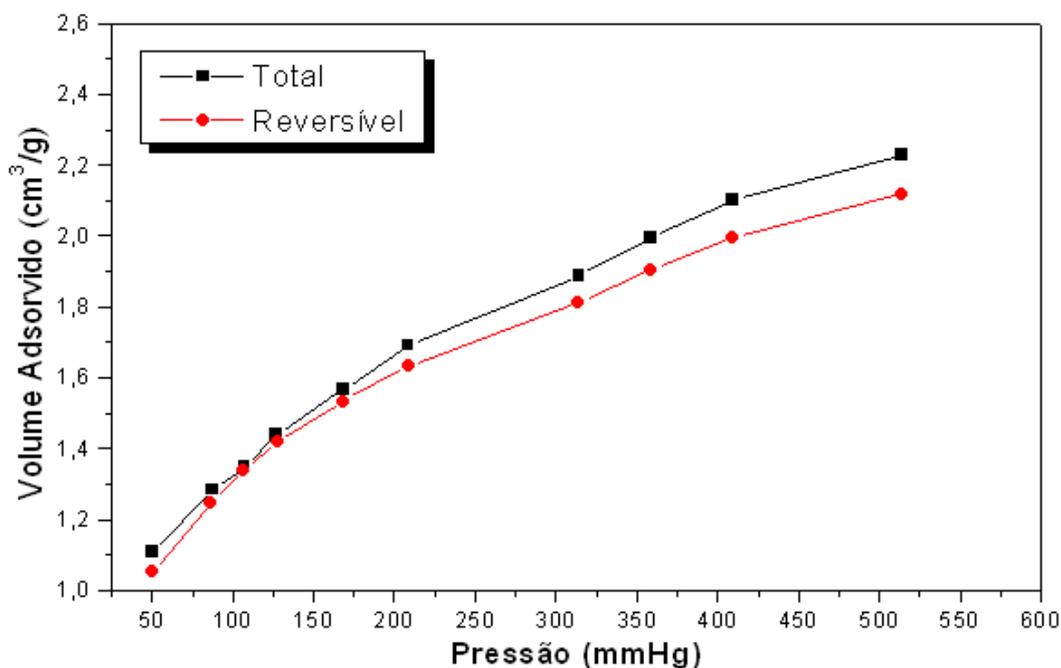
As isotermas de CO para os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> são apresentadas nas Figuras 4.21 a 4.24. Nota-se que ocorre pouca adsorção irreversível de CO nesses catalisadores, pois a primeira isoterma (total) praticamente coincide com a segunda (reversível). Já os suportes apresentaram volume adsorvido de CO muito baixo ficando na faixa inferior a 10% do valor encontrado para os catalisadores de platina e puderam ser desprezados. Na Figura 4.22 as isotermas total e reversível para o suporte com 25% de ferro em sua composição mostram claramente essa diferença.



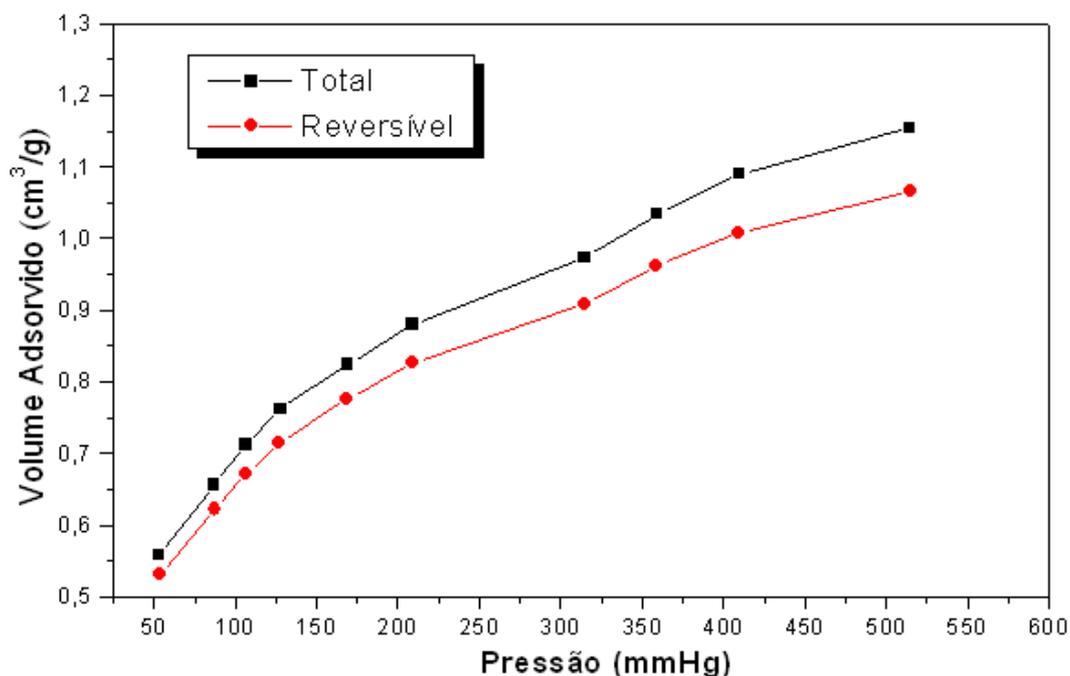
**Figura 4.21** – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4.22** – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.23** – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.24** – Isoterma de adsorção de CO para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.

Os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> apresentaram valores para dispersão muito baixo na ordem de 1 - 4% conforme visto na Tabela 4.8, indicando grandes diâmetros de partículas de Pt. Estes resultados indicam que a temperatura de redução (500 °C) afetou no tamanho de partículas. A literatura mostra que um catalisador de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400 °C apresentou nanopartículas da ordem de 10 nm já sob a forma metálica (SMIT *et al.*, 2006). Estes resultados foram confirmados

pelo TPD de CO nos diferentes catalisadores, indicando que o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praticamente não dessorveu CO em toda a faixa de temperatura mostrando que a adsorção é totalmente reversível. Os resultados de TPD indicam comportamentos diferenciados para os óxidos mistos, em particular o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> que apresentou mudanças na temperatura de dessorção, confirmando os resultados de quimissorção irreversível sobre Pt metálica que depende da dispersão. Estes resultados ainda mostram que a interação da Pt com os suportes depende das estruturas de ferro no estado oxidado ou reduzido, verificados por espectroscopia de Mössbauer, como discutiremos mais adiante.

#### 4.1.7. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DO CO ADSORVIDO

##### - Adsorção de CO

O estudo da interação do CO com os catalisadores foi realizado utilizando-se a técnica de DRIFTS do CO adsorvido. Os resultados para os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> são apresentados nas Figuras 4.25 e Figuras 4.26. A análise de DRIFTS com 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> foi estudada por SOUZA *et al.* (2001). Escolheu-se então para análise de DRIFTS os catalisadores que apresentaram os resultados mais significativos durante a análise de TPD.

O CO adsorvido nos catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.25) e 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> (Figura 4.26) foi avaliado pela análise de DRIFTS. A linha A representa o perfil obtido durante admissão de CO onde se pôde identificar a presença das bandas em 2169 e 2116 cm<sup>-1</sup> as quais se referem ao dublete característico de CO na fase gasosa (GAO *et al.*, 2008 e SMIT *et al.*, 2006) e no catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> a presença da banda 2358 cm<sup>-1</sup> foi devido à formação de CO<sub>2</sub> (BOCUZZI *et al.*, 2001 e RIBEIRO *et al.*, 2008a). Observa-se no catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> que a admissão de CO causou o aparecimento de diversas bandas em 1420, 1615 e 1715 cm<sup>-1</sup> todas na região entre 1300 – 1700 cm<sup>-1</sup>, correspondentes à formação de diferentes formas de carbonatos (monodentado, bidentado) e/ou formiatos (HCOO)<sup>-</sup> de acordo com TAKEGUCHI *et al.*, (2005), BOLLINGER *et al.*, (1996), SCHUMACHER *et al.*, (2003) e (2004).

A linha B mostra o espectro em câmara fechada a 30 °C onde nenhuma alteração foi identificada. As linhas C, D e E representam o aquecimento a 50, 100 e 220 °C em câmara fechada. Durante o aquecimento a 220 °C ocorreu o desaparecimento das bandas referentes ao CO gasoso e o aparecimento do dublete em 2358 cm<sup>-1</sup> atribuído à formação de CO<sub>2</sub> (BOCUZZI *et al.*, 2001 e RIBEIRO *et al.*, 2008a) para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso está em acordo com os resultados de TPD de CO (Figura 4.13A) uma vez que não ocorreu dessorção de CO.

As etapas de aquecimento para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> mostram o desaparecimento das bandas referentes ao CO gasoso a partir da temperatura de 100 °C e o aparecimento da banda 2358 cm<sup>-1</sup> atribuída à formação de CO<sub>2</sub> ocorrendo em todas as temperaturas. Neste catalisador apareceu uma banda em 3473 cm<sup>-1</sup> associada aos grupos  $\bar{\text{O}}\text{H}$  de acordo com SMIT *et al.*, (2006). Esses resultados estão de acordo com o TPD de CO (Figura 4.14) onde um grande pico de dessorção referente à formação de CO<sub>2</sub> ocorreu em duas regiões de temperatura (140 °C e 220 °C). Isso confirma que o CO<sub>2</sub> liberado pode vir da interação do CO com o O<sub>2</sub> presente na rede cristalina da zircônia, levando a formação de CO<sub>2</sub> e vacâncias de oxigênio. Outra hipótese para formação de CO<sub>2</sub> é o CO oxidar os grupos  $\bar{\text{O}}\text{H}$  levando a formação de espécies formiatos, as quais podem ser facilmente oxidadas pelo oxigênio adsorvido nas partículas de platina e parcialmente pelo oxigênio do suporte formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

A linha F representa o perfil obtido com fluxo de CO a 220 °C, onde a banda de CO gasoso tornou a aparecer com pequena intensidade no caso do catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e com alta intensidade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A banda de CO<sub>2</sub> somente foi identificada no catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Nestes catalisadores a banda referente à adsorção de CO sobre Pt<sup>0</sup> na faixa de 2112 – 2106 cm<sup>-1</sup> (RASKÓ, 2003) não foi identificada. Isto pode ser atribuído à baixa dispersão da platina conforme os resultados obtidos com a quimissorção de CO (Tabela 4.8).

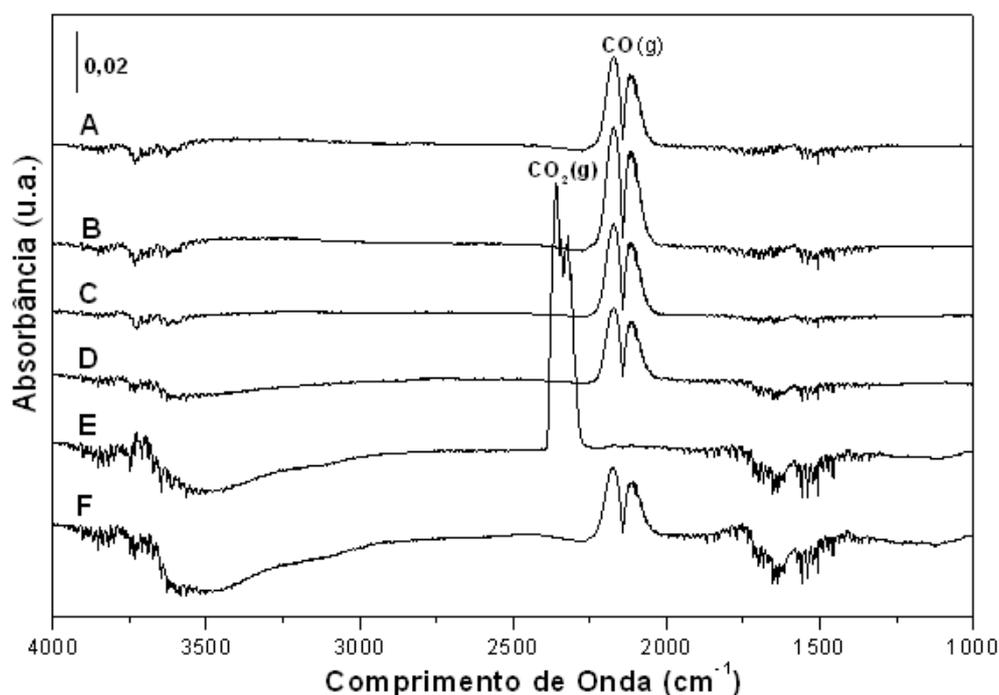
Na literatura, SMIT *et al.*, (2006) utilizando o catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostraram que o CO pode oxidar os grupos  $\bar{\text{O}}\text{H}$  levando a formação de espécies formiatos reativas as quais podem ser facilmente oxidadas pelo oxigênio adsorvido nas partículas de ouro e parcialmente pelo oxigênio do suporte formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Esse processo é descrito pelas seguintes equações:



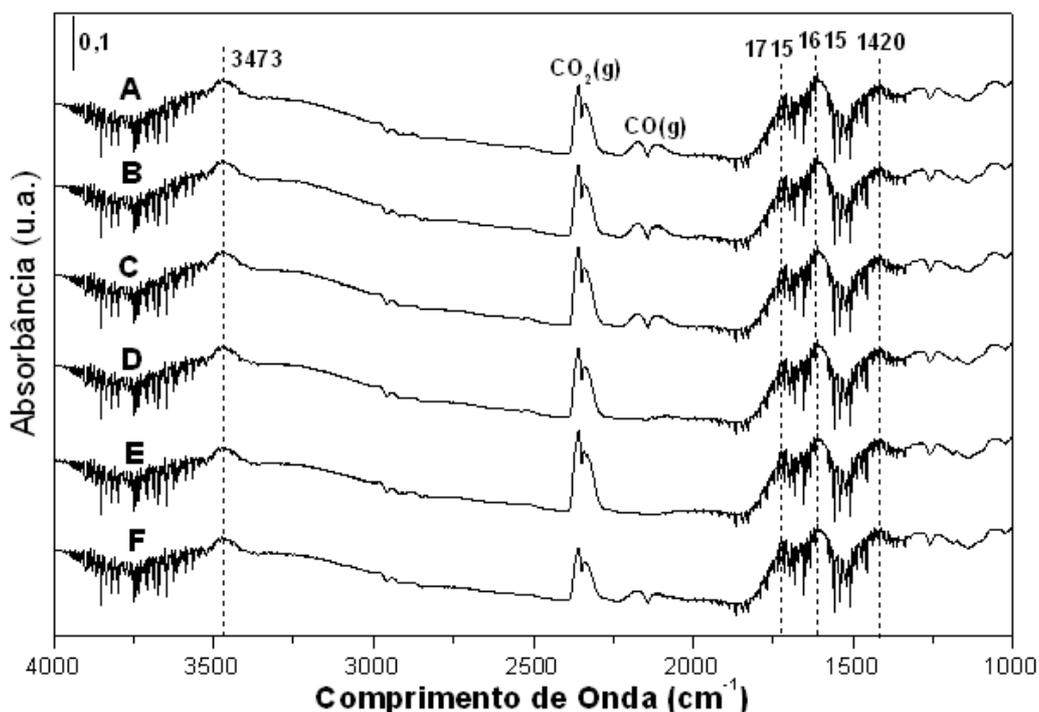
A água formada poderá se dissociar em quantidades constantes de grupos  $\text{OH}^-$  na superfície do óxido conforme mostra a reação a seguir:



Esse mecanismo descrito para formação de  $\text{CO}_2$  não ocorreu no catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uma vez que não foram identificadas as bandas referentes à água (grupos  $\text{OH}^-$   $3687 \text{ cm}^{-1}$ ), (grupos  $\text{OH}^-$  fazendo pontes de hidrogênio em  $3637 \text{ cm}^{-1}$ ) e também as bandas de espécies formatos na região de  $1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.25** – DRIFTS de CO adsorvido para 1% Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (A) fluxo 5% CO/He a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (B) câmara fechada a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (C) aquecimento em câmara fechada a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , (D) aquecimento em câmara fechada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , (E) aquecimento em câmara fechada a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  e (F) fluxo 5% CO/He a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ .

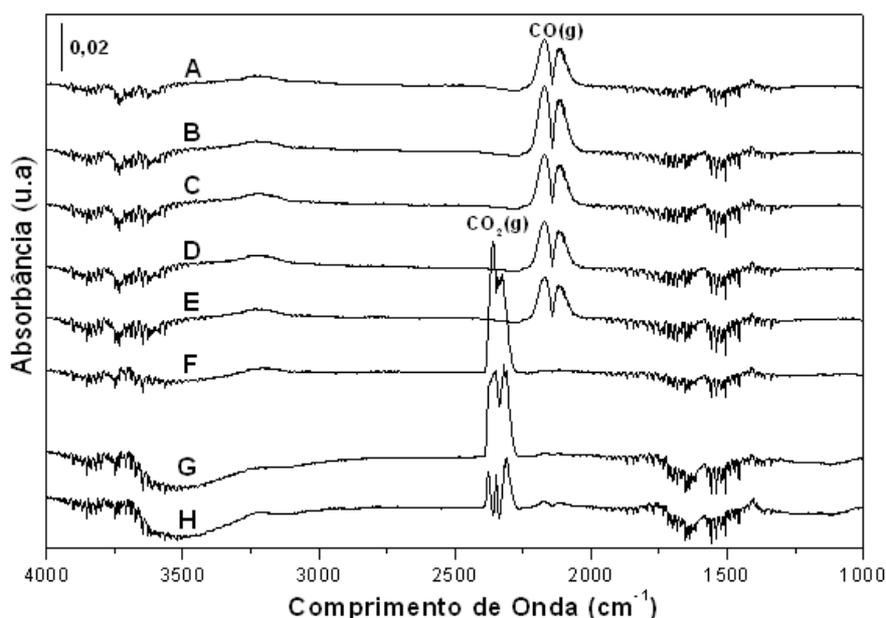


**Figura 4.26** – DRIFTS de CO adsorvido para a amostra 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. (A) fluxo 5% CO/He a 30 °C, (B) câmara fechada a 30 °C, (C) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (D) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (E) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (F) fluxo 5% CO/He a 220 °C.

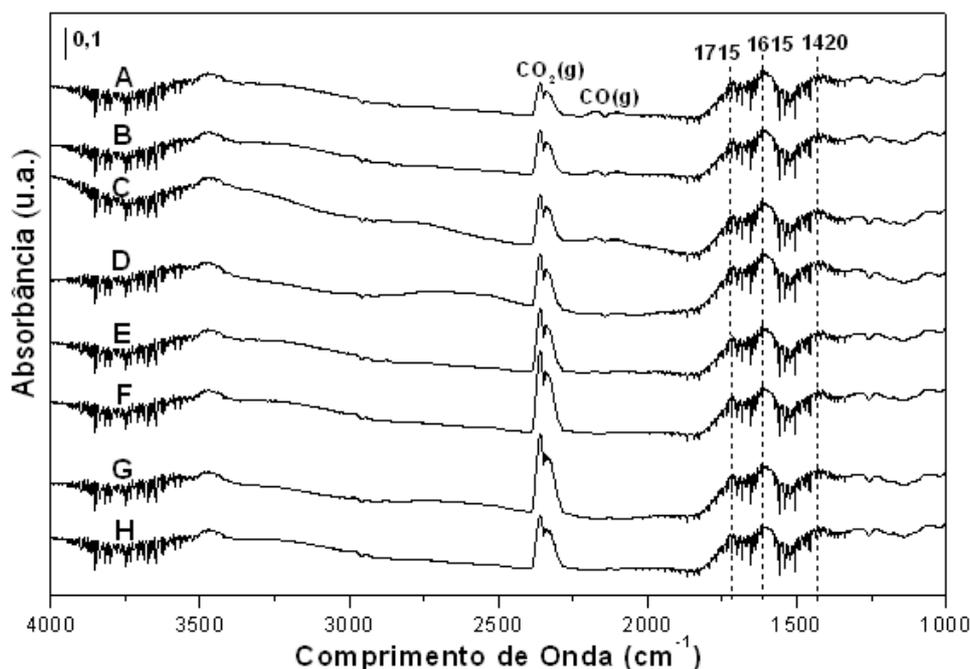
- Adsorção de CO + O<sub>2</sub> + He

As espécies adsorvidas formadas ao passar fluxo de CO + O<sub>2</sub> após tratamento de redução foram avaliadas para os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.27) e 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> (Figura 4.28). A linha A mostra o espectro obtido durante admissão da mistura CO + O<sub>2</sub> + He sobre a superfície dos catalisadores. As bandas em 2169 e 2116 cm<sup>-1</sup> referentes ao CO na fase gasosa foram identificadas (GAO *et al.*, 2008 e SMIT *et al.*, 2006) somente no catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse comportamento foi semelhante à 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> adsorção de CO já descrita anteriormente para este mesmo catalisador. No catalisador ocorreu formação imediata de CO<sub>2</sub> e por isso as bandas de CO não foram identificadas. Observa-se que a admissão da mistura sobre o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> causou o aparecimento de diversas bandas em 1420, 1615 e 1715 cm<sup>-1</sup> localizadas na região entre 1300 – 1700 cm<sup>-1</sup>, correspondentes à formação de diferentes espécies de carbonatos (monodentado, bidentado) e/ou formiatos (HCOO)<sup>-</sup> de acordo com TAKEGUCHI *et al.*, (2005), BOLLINGER *et al.*, (1996), SCHUMACHER *et al.*, (2003) e (2004).

As linhas B, C e D representam o tempo de contato em câmara fechada por 5, 15 e 30 min. na temperatura de 30 °C onde nenhuma alteração com relação às bandas de CO foi observada no catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já no catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> nota-se a presença de CO<sub>2</sub> gasoso devido a reação imediata entre CO com O<sub>2</sub>. As linhas E, F e G representam o aquecimento a 50, 100 e 220 °C em câmara fechada. Durante o aquecimento nas temperaturas de 100 e 220 °C ocorreu o desaparecimento das bandas referentes ao CO gasoso e o aparecimento da banda em 2358 cm<sup>-1</sup> atribuída à formação de CO<sub>2</sub> (BOCUZZI *et al.*, 2001 e RIBEIRO *et al.*, 2008a). Como a câmara estava fechada todo o CO foi consumido em temperatura ambiente e, portanto, não seria possível observar as bandas de CO em temperaturas mais altas. Além disto, a banda de CO<sub>2</sub> também não iria se alterar. A linha H representa o perfil obtido com fluxo da mistura CO + O<sub>2</sub> na temperatura de 220 °C a qual apresenta apenas formação de CO<sub>2</sub> onde todo CO foi consumido e não há mais reação nesta temperatura. Esses resultados quando comparados ao DRIFTS de CO para estes catalisadores mostram claramente que houve uma forte influência do oxigênio durante a formação de CO<sub>2</sub> uma vez que ele consumiu todo CO disponível o que se pode verificar pela ausência das bandas características desse composto durante a reação.



**Figura 4.27** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 30 °C, (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 220 °C.



**Figura 4.28** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 30 °C (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> a 220 °C.

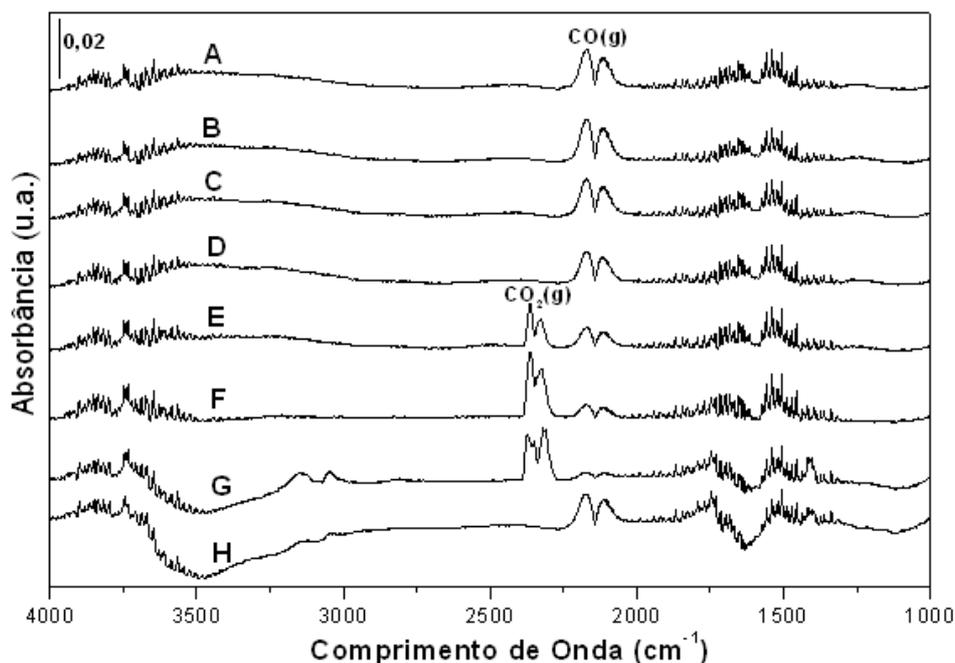
- Adsorção de CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + He

A avaliação das espécies adsorvidas durante a reação de oxidação seletiva do CO foi realizada da temperatura ambiente até 220 °C para os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.29) e 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> (Figura 4.30). A linha A representa o perfil obtido durante admissão da mistura sobre a superfície dos catalisadores onde apenas as bandas em 2169 e 2116 cm<sup>-1</sup> referentes ao CO na fase gasosa foram identificadas (GAO *et al.*, 2008 e SMIT *et al.*, 2006). Observa-se que a admissão da mistura sobre o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> causou apenas o aparecimento de uma banda muito fraca na região entre 1300 – 1700 cm<sup>-1</sup>, correspondente à formação de diferentes formas de carbonatos (monodentado, bidentado) e/ou formiatos (HCOO<sup>-</sup>) conforme TAKEGUCHI *et al.*, (2005), BOLLINGER *et al.*, (1996), SCHUMACHER *et al.*, (2003) e (2004). As linhas B, C e D representam o tempo de contato em câmara fechada por 5, 15 e 30 min. na temperatura de 30 °C onde não ocorre alteração nas bandas de CO gasoso.

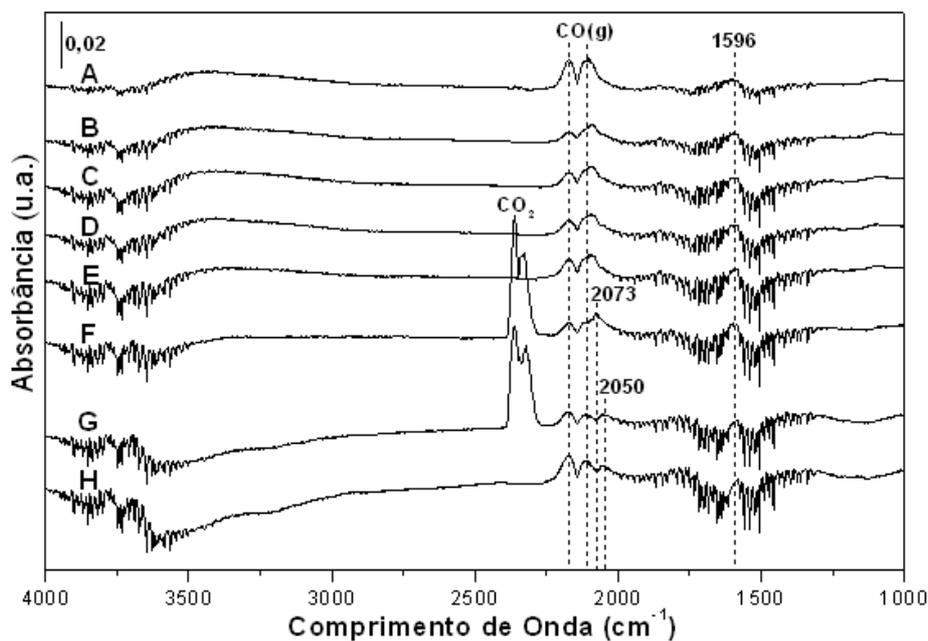
As linhas E, F e G representam o aquecimento a 50, 100 e 220 °C em câmara fechada. O catalisador 1%Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante o aquecimento mostrou que as intensidades referentes às bandas de CO gasoso diminuíram devido à reação do CO com O<sub>2</sub> e a banda 2358 cm<sup>-1</sup> atribuída à formação de CO<sub>2</sub> foi aumentando. Neste caso não ocorreu à completa redução do CO conforme os espectros obtidos. A presença do O<sub>2</sub> na corrente de alimentação teve uma parte destinada à oxidação do CO e outra parte pode ter sido utilizada na oxidação do H<sub>2</sub>. De acordo com os dados de TPD da mistura reacional (Figura 4.13B) este catalisador apresentou um leve pico de dessorção de CO<sub>2</sub> a 200 °C, o qual poderia estar associado à reação de decomposição de CO (*Bouduard*) formando C e CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> formado também pode estar associado à reação de desproporcionamento através de duas moléculas de CO adsorvidas em sítios vizinhos, uma vez que as bandas de CO estão diminuindo conforme procedeu o aumento da temperatura.

O catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub> em 100 °C mostrou a formação de CO<sub>2</sub> (BOCUZZI *et al.*, 2001 e RIBEIRO *et al.*, 2008a), de uma banda em 2169 cm<sup>-1</sup> atribuída ao CO gasoso e uma banda em 2073 cm<sup>-1</sup> identificada como sendo CO adsorvido linearmente sobre as arestas do átomo de Pt de acordo com RASKÓ, (2003) e PILLONEL *et al.*, (2005). Em 220 °C foram identificadas às bandas de formação de CO<sub>2</sub> (2358 cm<sup>-1</sup>), CO gasoso (2169 e 2116 cm<sup>-1</sup>) e CO adsorvido no átomo de Pt (2050 cm<sup>-1</sup>) conforme descrito por RASKÓ, (2003). Esses resultados estão de acordo com o TPD da mistura reacional (Figura 4.15) uma vez que houve um grande pico de formação de CO<sub>2</sub> em 195 °C. Isso mostra que além da decomposição do CO segundo a reação de *Bouduard*, este catalisador apresenta vacâncias com armazenamento de oxigênio da rede que reagem com o CO adsorvido aumentando a quantidade de CO<sub>2</sub>.

A linha H representa o fluxo da mistura em 220 °C onde as bandas de CO gasoso apresentam aumento na sua intensidade e a banda no átomo de Pt (2050 cm<sup>-1</sup>) permaneceu constante.



**Figura 4.29** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 30 °C, (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 220 °C.



**Figura 4.30** – DRIFTS de CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> adsorvido para 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. (A) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 30 °C (B) câmara fechada a 30 °C por 5', (C) câmara fechada a 30 °C por 15', (D) câmara fechada a 30 °C por 30', (E) aquecimento em câmara fechada a 50 °C, (F) aquecimento em câmara fechada a 100 °C, (G) aquecimento em câmara fechada a 220 °C e (H) fluxo CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 220 °C.

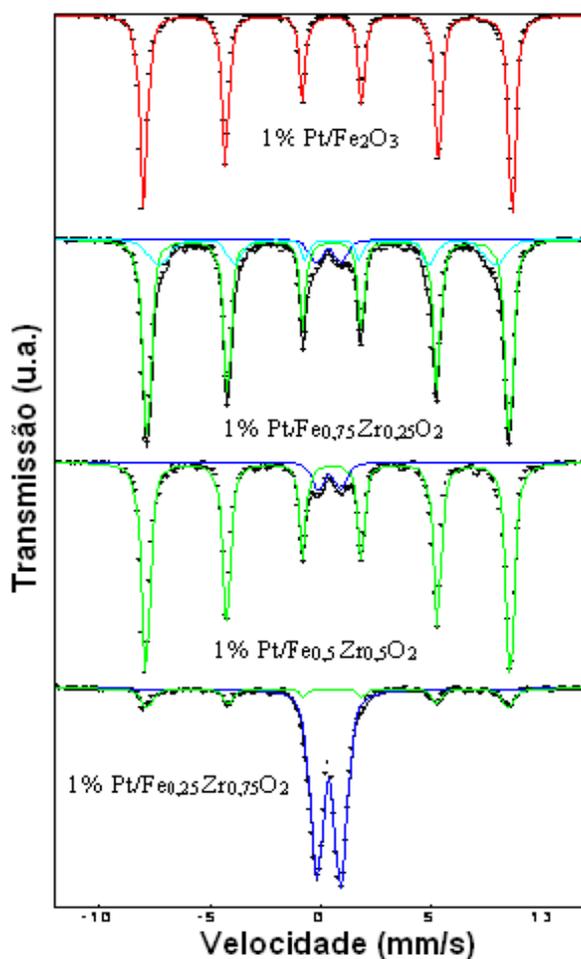
#### 4.1.8 ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios gama, sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. Das análises dos espectros Mössbauer resultam dois principais parâmetros: o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e o desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ). O primeiro,  $\delta$ , origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons  $s$ , cuja probabilidade é finita na região nuclear. A magnitude do deslocamento isomérico depende do total da densidade de elétrons  $s$  ressonante sobre o núcleo do ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons  $s$  está vinculado, por sua vez, com as ligações  $s$  e  $p$  existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes. O desdobramento quadrupolar,  $\Delta$ , mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo (MURAOKA, 2004).

##### 4.1.8.1 ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER SEM REDUÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Figura 4.31 apresentamos os espectros de Mössbauer dos catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>. O sexteto vermelho corresponde ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, o verde para o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com íons Fe<sup>3+</sup> isomorficamente substituído por íons Zr<sup>4+</sup>, o sexteto azul celeste corresponde a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma porcentagem mais elevada de íons Fe<sup>3+</sup> isomorficamente substituído por íons Zr<sup>4+</sup> e o dubleto azul aos íons Fe<sup>3+</sup> paramagnéticos localizados na rede de ZrO<sub>2</sub>.

Os parâmetros de Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os catalisadores não reduzidos estão listados na Tabela 4.9, com as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos ( $H$ ), deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ), interações quadrupolares ( $2\varepsilon$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ). Todos os parâmetros hiperfinos foram obtidos através do método dos mínimos quadrados.



**Figura 4.31** - Espectros de Mössbauer dos catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> sem redução.

**Tabela 4.9** - Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores a 25 °C sem redução.

Espécies	Parâmetros	Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	51,5 ± 0,1	-	-	-
	δ (mm/s)	0,37 ± 0,01	-	-	-
	2ε (mm/s)	-0,22 ± 0,01	-	-	-
	%	100	-	-	-
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com Zr <sup>4+</sup> ou pequenos cristais de α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	-	50,6 ± 0,1	50,9 ± 0,1	50,5 ± 0,2
	δ (mm/s)	-	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,02
	2ε (mm/s)	-	-0,22 ± 0,01	-0,22 ± 0,01	-0,27 ± 0,05
	%	-	74 ± 4	93 ± 1	17 ± 1
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com alta quantidade de Zr <sup>4+</sup>	H (T)	-	47,0 ± 0,8	-	-
	δ (mm/s)	-	0,35 ± 0,02	-	-
	2ε (mm/s)	-	-0,26 ± 0,04	-	-
	%	-	20 ± 4	-	-
Fe <sup>3+</sup> em ZrO <sub>2</sub>	Δ	-	1,12 ± 0,06	1,01 ± 0,06	1,07 ± 0,01
	δ (mm/s)	-	0,34 ± 0,04	0,38 ± 0,04	0,34 ± 0,01
	%	-	6 ± 1	7 ± 1	83 ± 1

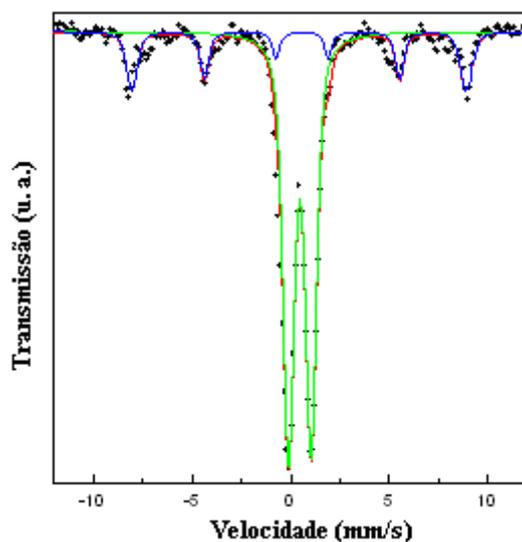
H: campo magnético hiperfino, δ: deslocamento isomérico (todos os isômeros deslocados são referenciados ao α-Fe a 25 °C), 2ε: interações quadrupolares e Δ: desdobramento quadrupolar.

No catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi detectado apenas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em conformidade com os seus parâmetros hiperfinos de acordo com VANDENBERGHE *et al.*, (1990). Já os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> a 25 °C se ajustaram com um dubleto e um sexteto de distribuição dos parâmetros hiperfinos. O sexteto apresenta parâmetros hiperfinos típicos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, os valores do campo magnético hiperfino diminuíram significativamente com relação ao valor da hematita no "bulk": 50,9 e 50,5 vs 51,5. Isto poderia ter duas origens:

- 1) Pode ser que a presença do óxido de zircônio diminua o tamanho dos cristais de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que provocaria uma diminuição no campo magnético hiperfino, devido ao fenômeno de excitações magnéticas coletivas (MORUP e TOPSOE, 1976). Pode ser que a hematita tenha os íons Fe<sup>+3</sup> isomorficamente substituídos por íons Zr<sup>+4</sup>, uma vez que esta substituição também poderia causar uma diminuição do campo magnético hiperfino (STEFANIC *et al.*, 2001).
- 2) O dubleto poderia ser atribuído ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superparamagnético ou aos íons Fe<sup>+3</sup> paramagnéticos localizados na rede de ZrO<sub>2</sub> segregada. Considerando que o valor do desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) é muito alto para tratar-se de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superparamagnético, a segunda hipótese parece ser a mais provável. Além disso, a percentagem deste dubleto aumenta com a diminuição da relação Fe/Zr, indicando que mais ZrO<sub>2</sub> foram segregadas e, por conseguinte, uma maior quantidade de ferro pode estar localizado na rede da zircônia. Esta atribuição concorda com os estudos realizados por STEFANIC *et al.*, (1999) e (2001). Uma melhor confirmação destes resultados pode ser obtida através da medição do espectro em baixa temperatura (30K): se o dubleto desaparecer e a área do sexteto crescer podemos obter a confirmação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superparamagnético. No entanto, se a área do dubleto permanecer constante com a diminuição da temperatura, então, este sinal corresponderá ao íon Fe<sup>+3</sup> paramagnético localizado na rede de ZrO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.32 apresenta-se o novo espectro de mössbauer a 30K para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> com respectivos parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela 4.10. Esta amostra foi selecionada por ter apresentado uma alta área com relação ao seu dubleto (83%) nos testes realizados em temperatura ambiente, conforme dados apresentados na Tabela 4.9. Novamente duas interações foram usadas: um sexteto e um

dubleto, e conforme podemos ver suas porcentagens foram praticamente idênticas aquelas obtidas nos testes realizados em temperatura ambiente. Se tivéssemos a presença de pequenos cristais de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ocorreria um bloqueio magnético parcial ou total a 30K. Em consequência disso, a porcentagem do dubleto diminuiria e a área do sexto aumentaria. Com isso, conclui-se que o sexteto refere-se a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com íons  $\text{Fe}^{3+}$  isomorficamente substituídos por íons  $\text{Zr}^{4+}$  e que esta condição poderia provocar uma diminuição do campo magnético hiperfino (STEFANIC *et al.*, 2001). O dubleto segue mostrando um valor de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) muito elevado para tratar-se de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnético, logo, refere-se a íons  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnéticos localizados nos vértices do  $\text{ZrO}_2$  de acordo com STEFANIC *et al.*, (1999 e 2001).



**Figura 4.32** - Espectros de Mössbauer do catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  sem redução obtido a 30K.

**Tabela 4.10** - Parâmetros de Mössbauer do catalisador 1% Pt/ $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  a 30K.

Espécies	Parâmetros	Pt/ $\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with $\text{Zr}^{4+}$	H (T)	$52.8 \pm 0.2$
	$\delta$ (mm/s)	$0.50 \pm 0.02$
	$2\varepsilon$ (mm/s)	$-0.17 \pm 0.04$
	%	$22 \pm 1$
$\text{Fe}^{3+}$ in $\text{ZrO}_2$	$\Delta$	$1.16 \pm 0.01$
	$\delta$	$0.46 \pm 0.01$
	%	$78 \pm 1$

H: campo magnético hiperfino,  $\delta$ : deslocamento isomérico (todos os isômeros deslocados são referenciados ao  $\alpha\text{-Fe}$  a 25 °C),  $2\varepsilon$ : interações quadrupolares e  $\Delta$ : desdobramento quadrupolar.

Os parâmetros hiperfinos para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> a 25 °C se ajustaram com dois sextetos e um dubleto. A descrição do sexteto com maior campo magnético hiperfino e do dubleto são idênticos as amostras 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. O segundo sexteto apresentou valor de campo magnético hiperfino enormemente reduzido (47,0), com relação à hematita "bulk". Poderíamos pensar que, se os cristais de hematita fossem muito pequenos este sinal é o que corresponderia à superfície destes cristais (MANSILLA *et al.*, 1999). No entanto, esta possibilidade pode ser excluída, pois o valor de 2ε não é igual à zero (valor obtido para a camada superficial de cristais muito pequenos de hematita), mas 2ε = -0,26 mm/s, um valor praticamente idêntico ao de uma hematita "bulk". Por esta razão, é mais provável que seja uma segunda fração de hematita na qual há uma maior porcentagem de íons Fe<sup>+3</sup> isomorficamente substituídos por Zr<sup>4+</sup>.

#### 4.1.8.2 ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER COM REDUÇÃO DAS AMOSTRAS

Os parâmetros de Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os catalisadores reduzidos a 500 °C estão listados na Tabela 4.11, com as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (H), deslocamentos isoméricos (δ), interações quadrupolares (2ε) e desdobramento quadrupolar (Δ). Todos os parâmetros hiperfinos foram obtidos através do método dos mínimos quadrados.

**Tabela 4.11** – Parâmetros de Mössbauer dos catalisadores a 25 °C com redução.

Espécies	Parâmetros	Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>
Fe <sup>3+</sup> em sítios tetraédricos (A) de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H (T)	49,0 ± 0,1	49,0 ± 0,1	49,0 ± 0,1	-
	δ (mm/s)	0,27 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,01	-
	2ε (mm/s)	-0,01 ± 0,01	-0,02 ± 0,02	0,06 ± 0,02	-
	%	37 ± 1	36 ± 2	32 ± 2	-
Fe <sup>2.5+</sup> em sítios octaédricos (B) de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H (T)	46,0 ± 0,1	45,6 ± 0,1	45,8 ± 0,1	-
	δ (mm/s)	0,67 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,65 ± 0,01	-
	2ε (mm/s)	-0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	-0,02 ± 0,02	-
	%	63 ± 1	54 ± 2	46 ± 3	-
Fe <sup>2+</sup> em ZrO <sub>2</sub>	Δ	-	-	1,93 ± 0,08	-
	δ	-	-	1,14 ± 0,04	-
	%	-	-	14 ± 2	-
Fe <sup>3+</sup> em ZrO <sub>2</sub>	Δ	-	1,01 ± 0,09	1,0 ± 0,1	1,04 ± 0,01
	δ	-	0,34 ± 0,05	0,35 ± 0,08	0,38 ± 0,01
	%	-	10 ± 1	8 ± 2	100

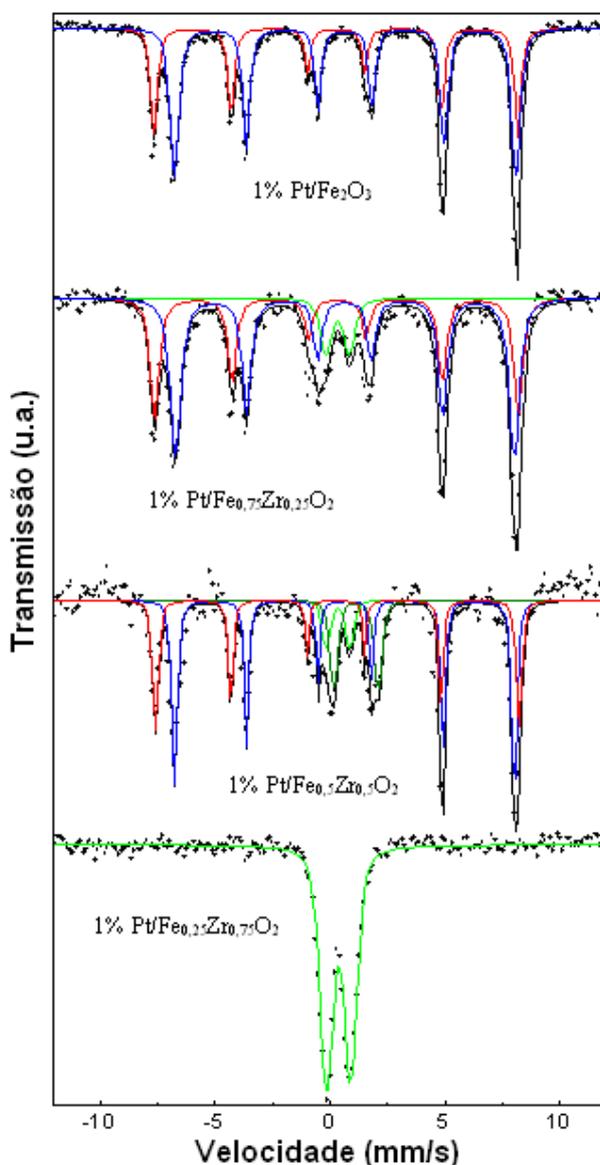
H: campo magnético hiperfino, δ: deslocamento isomérico (todos os isômeros deslocados são referenciados ao α-Fe a 25 °C), 2ε: interações quadrupolares e Δ: desdobramento quadrupolar.

Os tratamentos foram realizados em uma célula especialmente projetada a qual permite a aquisição dos espectros na atmosfera do tratamento sem que as amostras entrem em contato com o ar a qualquer momento. Com exceção da amostra 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, as outras três apresentaram dois sextetos hiperfinos cujos parâmetros são atribuídos ao íon Fe<sup>3+</sup> localizado em sítios tetraédricos (sítios A – linha vermelha) e Fe<sup>“2,5+”</sup> localizados em sítios octaédricos (sítios B – linha azul) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (VANDENBERGHE *et al.*, 1990). À medida que o conteúdo de zircônia aumentou ocorreram dois fenômenos com o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

A quantidade total de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi diminuindo: 100% para 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 90% para 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, 78% para 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e 0% para 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é cada vez menos estequiométrico: a relação das populações de sítio B/sítio A muda de 1,7 para 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,5 para 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> e 1,4 para 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. O valor desta relação determinado por Mössbauer para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico é de 1,8. Isso significa que o catalisador sem zircônia obtém-se um Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico, porém quando o teor de Zr aumenta observa-se um Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cada vez mais oxidado (maior percentual de íons Fe<sup>3+</sup> com relação à composição estequiométrica). Por outro lado, na amostra 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> um dubleto pode ser atribuído igual ao seu precursor sem redução como sendo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superparamagnético ou a íons Fe<sup>3+</sup> paramagnéticos localizados na rede do ZrO<sub>2</sub> (linha verde claro). Considerando que o valor do desdobramento quadrupolar é muito alto para ser  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superparamagnético, a segunda hipótese parece mais provável. Esta atribuição concorda com o relatado por STEFANIC *et al.* (1999) e (2001). O percentual detectado é praticamente idêntico ao valor encontrado para o seu precursor e, portanto, estes íons Fe<sup>3+</sup> difundidos na rede de ZrO<sub>2</sub> não poderiam ser reduzidos.

No catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> aparecem dois dubletos: um de acordo com os parâmetros característicos de Fe<sup>3+</sup> tem a mesma origem como no caso anterior, mas o segundo tem parâmetros característicos de Fe<sup>2+</sup> (linha verde escuro). Além disso, a porcentagem dessas duas espécies supera o valor de Fe<sup>3+</sup> que estava difundido no interior da ZrO<sub>2</sub> no seu precursor sem redução. Por outro lado, pode-se concluir que esta fração de Fe<sup>2+</sup> ingressou na rede de ZrO<sub>2</sub> durante as etapas de redução e que está localizada em uma região mais superficial acessível ao H<sub>2</sub> podendo reduzi-lo parcialmente.

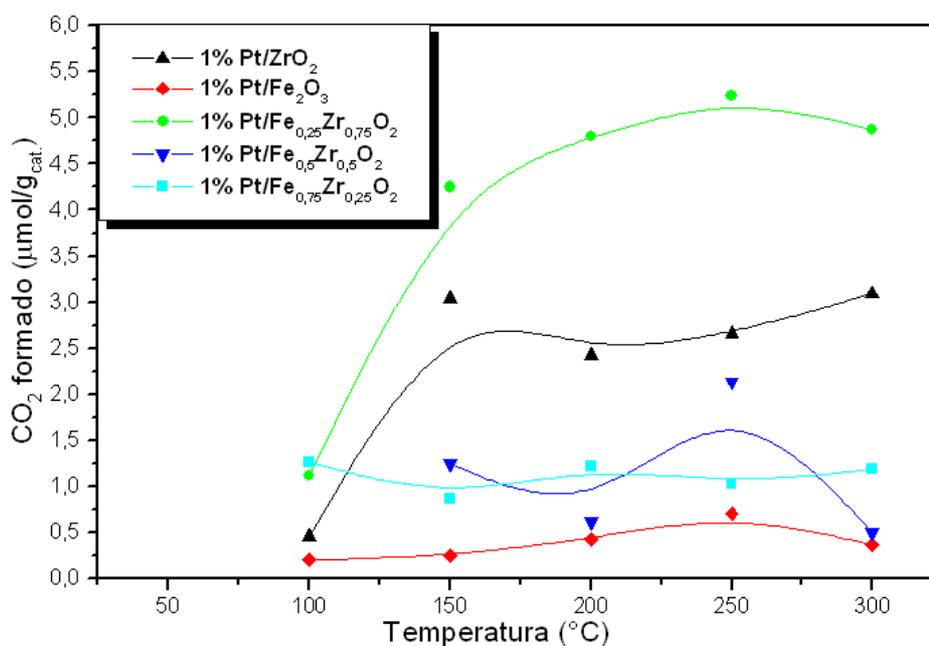
Finalmente na amostra 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> somente detectou-se o dupletto Fe<sup>3+</sup> localizado na rede de ZrO<sub>2</sub> (linha verde claro). Aqui, é interessante recordar que o correspondente precursor sem redução tinha 83% de Fe<sup>3+</sup> situado na rede de ZrO<sub>2</sub> e os restantes 17% correspondiam à hematita. Como não foi detectado qualquer tipo de redução pode-se especular que, durante o processo de tratamento térmico de redução, a velocidade de difusão de Fe<sup>3+</sup> dentro da zircônia superou a velocidade de redução e, portanto, os átomos de ferro foram mantidos no interior da rede da zircônia sem a possibilidade de redução. Na Figura 4.33 são apresentados os perfis dos espectros de Mössbauer obtidos para estes catalisadores de platina suportados em óxidos mistos na forma reduzida.



**Figura 4.33** - Espectros de Mössbauer dos catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> reduzidos.

#### 4.1.9 REAÇÃO SUPERFICIAL com PULSOS da MISTURA REACIONAL

Os dados obtidos durante reação superficial para os catalisadores 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> e 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentados na Figura 4.34, onde nota-se um aumento da formação do CO<sub>2</sub> com a temperatura, apresentando um máximo em 150 °C para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> e a 250 °C para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decrescendo posteriormente. O melhor desempenho foi com o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> seguido do 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. Os demais catalisadores foram bem menos ativos. Nota-se que o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o menos ativo na oxidação seletiva por pulso. O comportamento da curva decrescente entre 150 °C e 200 °C pode ser explicado por uma reação secundária, provavelmente devido à decomposição do CO e formação de coque. Com o aumento de temperatura há combustão de carbono superficial, aumentando assim a formação de CO<sub>2</sub>. O catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> apresentou queda de formação de CO<sub>2</sub> acima de 250 °C. Os catalisadores a base de óxidos mistos são influenciados pela relação Fe/Zr, uma vez que o aumento da quantidade de ferro levou a uma menor formação de CO<sub>2</sub>. Esses dados podem ser confirmados com as análises de TPD da mistura reacional discutida no item 4.1.5, onde se pôde constatar que o catalisador com menor teor de ferro (25%) apresentou as melhores condições para o processo de oxidação seletiva do CO.



**Figura 4.34** – Reação superficial com pulsos da mistura reacional. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

A quantificação do CO<sub>2</sub> dessorvido através da injeção dos pulsos da mistura reacional durante a reação superficial é apresentada nas Tabelas 4.12 e 4.13. Observa-se que no catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> a quantidade de CO<sub>2</sub> formada aumentou 6 vezes com o aumento da temperatura de 100 para 150 °C, não variando muito nas demais temperaturas. No entanto, com o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este aumento foi insignificante, porém contínuo, atingindo 3 vezes o maior valor em 250 °C. Isto mostra claramente que a atividade do 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> foi bem superior favorecendo a oxidação do CO, sem afetar a oxidação do H<sub>2</sub> presente, conforme os resultados já observados por TPD da mistura.

**Tabela 4.12** – Quantificação do CO<sub>2</sub> dessorvido para os catalisadores metálicos.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>1% Pt/ZrO<sub>2</sub> (<math>\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}</math>)</b>	<b>1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<math>\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}</math>)</b>
50	-	-
100	0,45	0,19
150	3,04	0,24
200	2,42	0,42
250	2,65	0,70
300	3,09	0,36

Com os catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos (Tabela 4.12) observa-se uma quantidade de CO<sub>2</sub> diferenciada, dependendo da concentração de ferro presente. Comparando com o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> a uma temperatura de 150 °C observa-se um aumento de 1,4 vezes para o catalisador a base de óxido misto que contém 25% de Ferro e 17 vezes maior que o 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado, decresce significativamente para os catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos contendo 50% e 75% de ferro, porém bem superiores ao catalisador de 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

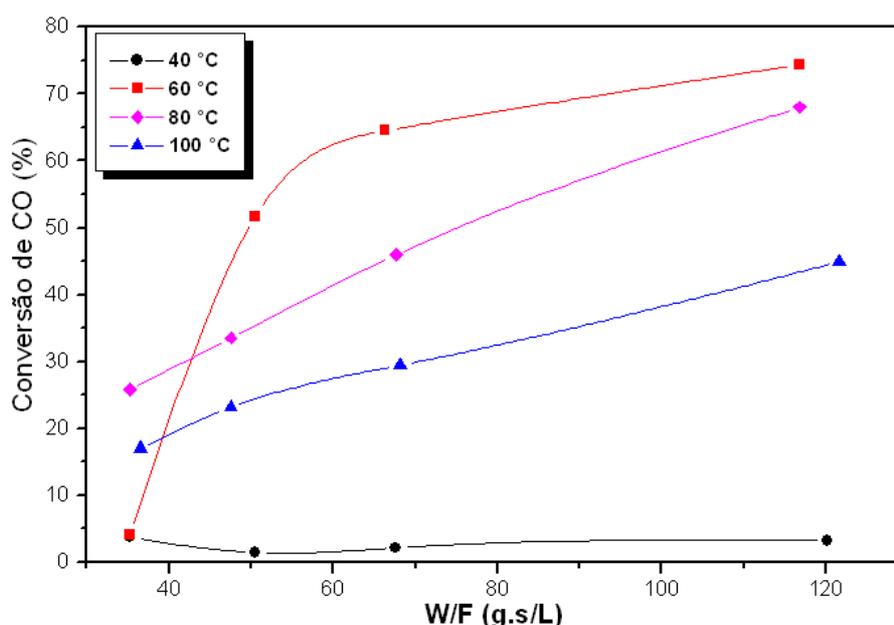
**Tabela 4.13** – Quantificação do CO<sub>2</sub> dessorvido para os catalisadores de óxidos mistos.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>1%Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> (<math>\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}</math>)</b>	<b>1%Pt/Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (<math>\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}</math>)</b>	<b>1%Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (<math>\mu\text{molCO}_2/\text{gcat}</math>)</b>
50	-	-	0,12
100	1,11	-	1,26
150	4,24	1,24	0,85
200	4,79	0,61	1,22
250	5,23	2,13	1,02
300	4,87	0,49	1,18

Estes resultados são muito significativos e estão relacionados com a presença de vacâncias nos óxidos mistos e em acordo com os dados de Difração de Raios-X e de Espectroscopia de Mössbauer para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Na realidade a análise de Mössbauer mostrou a presença de uma fase contendo o cátion Fe<sup>3+</sup> na estrutura do ZrO<sub>2</sub> que deve ser amorfa, o que explicaria a ausência de picos cristalinos no DRX deste catalisador. A substituição de Fe<sup>3+</sup> na estrutura do ZrO<sub>2</sub> poderia criar defeitos que seriam responsáveis pelas vacâncias de oxigênio e, portanto, uma maior redutibilidade deste catalisador em relação aos demais conforme os resultados de TPR. Embora a dispersão da platina tenha ficado na faixa de 1 – 3% em comparação com o 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> esse resultado reforça o papel do suporte neste catalisador, que mostrou alta atividade apesar da baixa dispersão. Nos catalisadores com 50 e 75% de ferro os resultados de Mössbauer e DRX não mostraram a formação de óxidos mistos e sim de fases segregadas de óxidos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> o que contribuiu decisivamente na atividade desses catalisadores durante a reação superficial por pulsos.

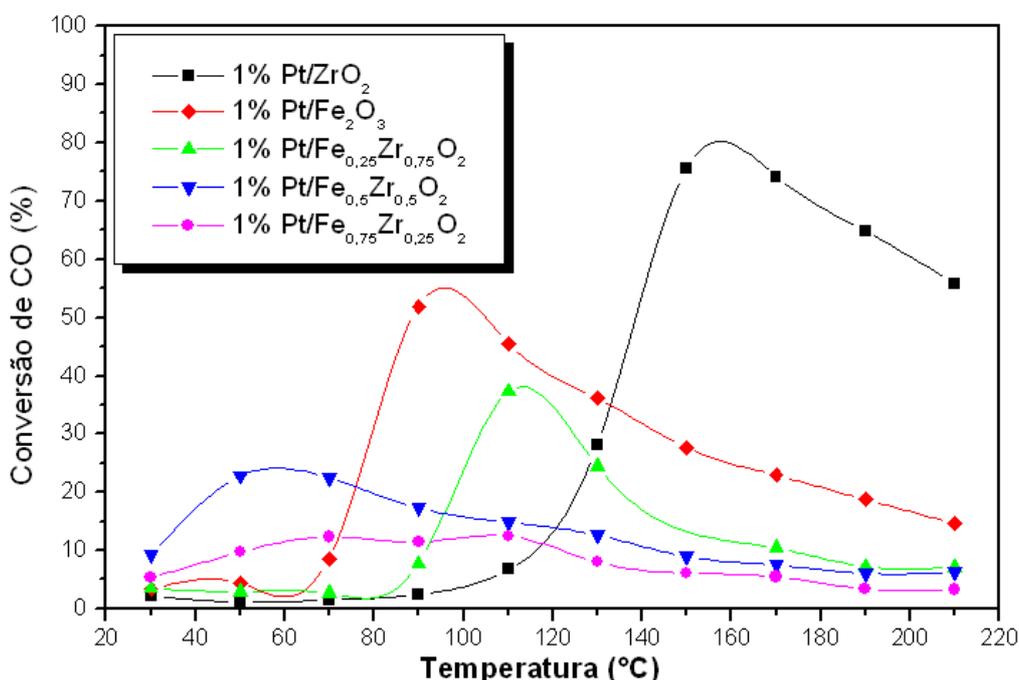
## 4.2 TESTES CATALÍTICOS

A condição de regime cinético foi avaliada através da variação da velocidade espacial. O catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> foi avaliado e seus resultados são apresentados na Figura 4.35. Atinge-se a condição cinética para valores até em torno de W/F = 60 g.s/L. Esta condição foi escolhida para os demais testes cinéticos.

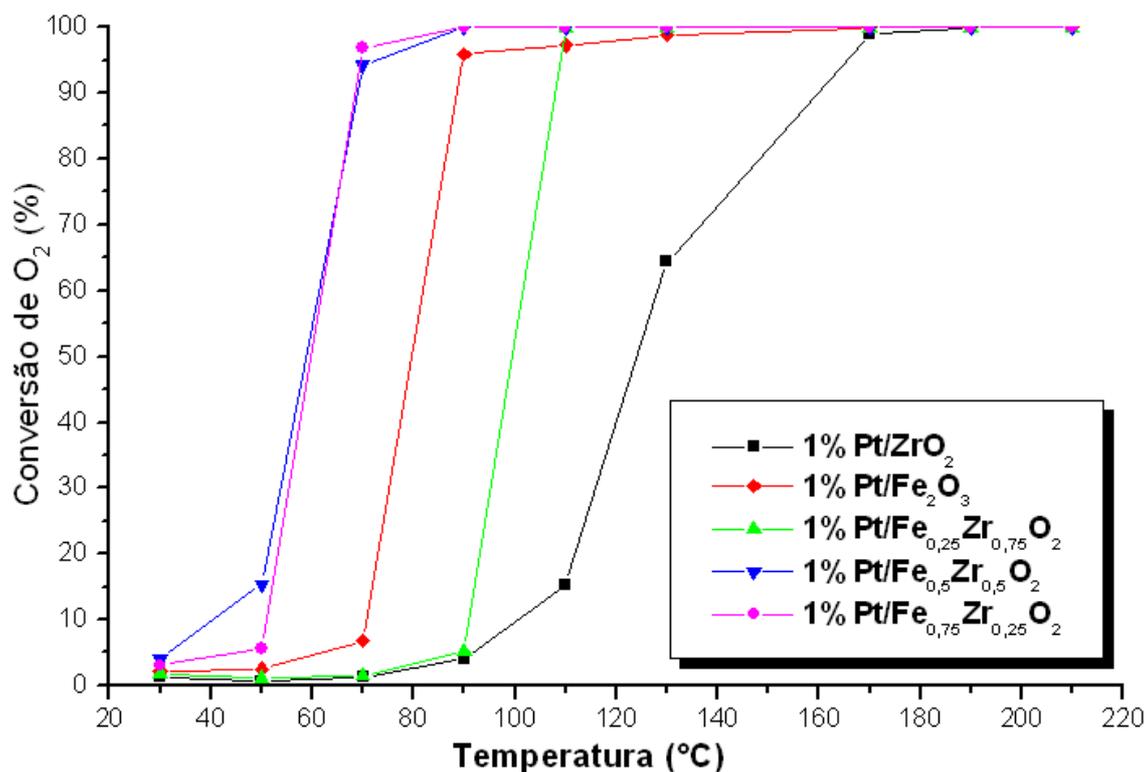


**Figura 4.35** – Variação da Velocidade Espacial para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1 e W = 150 mg.

Na Figura 4.36 apresenta-se a influência da temperatura de reação sobre a conversão de CO para os diferentes catalisadores e na Figura 4.37 são mostradas as curvas de conversão de oxigênio em função da temperatura de reação. Nota-se que todos os catalisadores apresentam um pico de conversão máxima de CO o qual está relacionado à reação seletiva onde o O<sub>2</sub> disponível é usado para converter o CO da corrente de alimentação em CO<sub>2</sub> conforme Figura 4.36. Já na Figura 4.37 a temperatura de conversão máxima de O<sub>2</sub> coincide com a temperatura onde ocorre conversão máxima de CO, confirmando que após essa temperatura uma parte do oxigênio disponível foi usada para oxidar o CO e a outra usada na oxidação do H<sub>2</sub>.

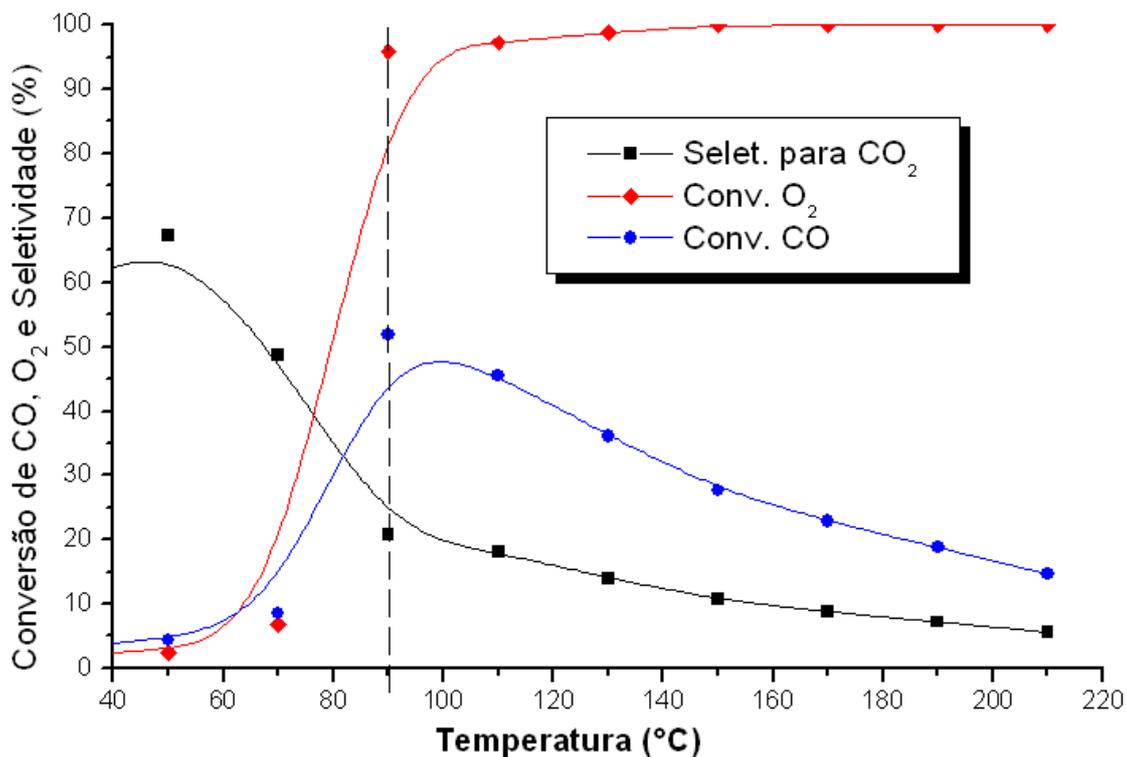


**Figura 4.36** – Conversão de CO para os catalisadores. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.



**Figura 4.37** – Conversão de O<sub>2</sub> para os catalisadores. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

Os perfis de conversão de CO, O<sub>2</sub> e seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.38) mostram que na temperatura de 90 °C a conversão máxima de CO foi de 52 %, enquanto que a conversão de oxigênio foi de 96% e a seletividade para CO<sub>2</sub> em torno de 20%. A partir desta temperatura começou a ocorrer uma competição entre H<sub>2</sub> e CO pelo oxigênio causando com isso uma diminuição na conversão do CO, porém a conversão de oxigênio continuou aumentando até atingir 100% em 150 °C.



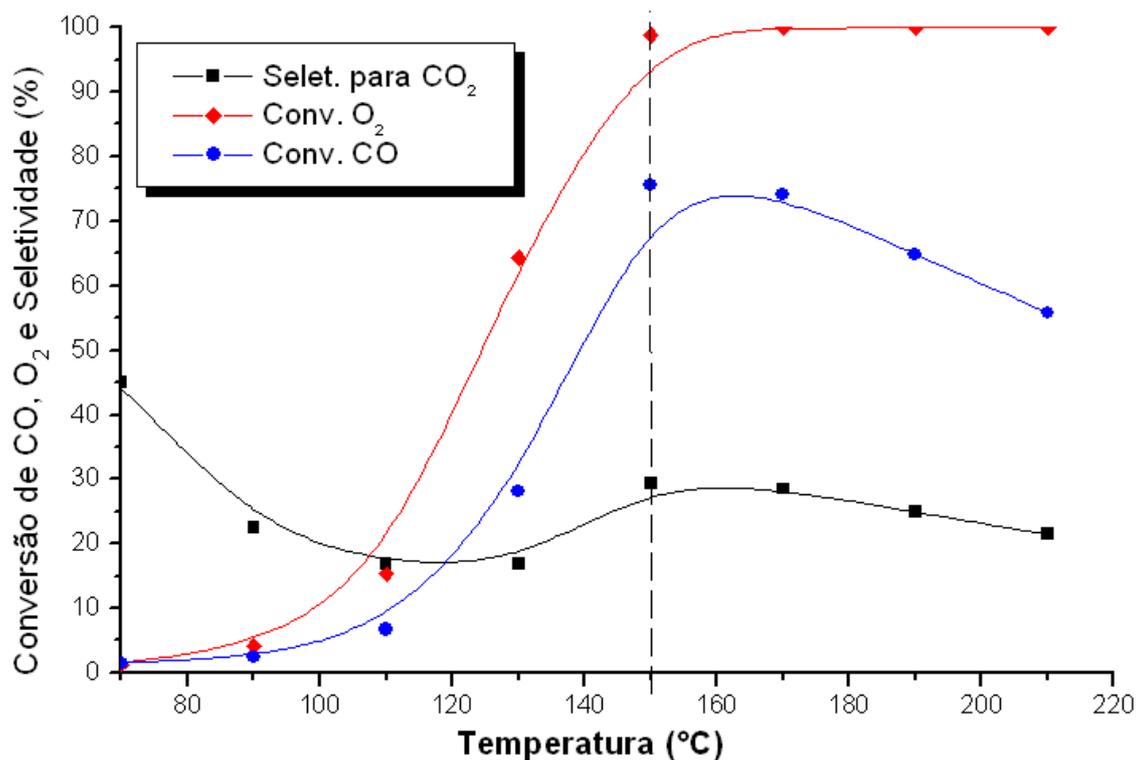
**Figura 4.38** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

Na literatura os trabalhos referentes à aplicação do óxido de ferro na reação de oxidação do CO foram realizados por KHEDR *et al.* (2006), os quais estudaram o efeito da temperatura sobre as partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e constataram que os cristalitos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~78 nm) apresentam eficiência de 90 e 98% nas temperaturas de 400 e 500 °C, respectivamente. Já HALIM *et al.* (2007) estudaram os diferentes fatores que afetam a oxidação do CO sobre partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tais como, tamanho de cristalito e temperatura de reação e verificaram que nas temperaturas de 400 e 500 °C a conversão de CO atingiu valores de 90% e 98%, respectivamente para amostras com tamanho de cristalitos em torno de 75 nm, porém, na temperatura de 400 °C as amostras apresentaram os melhores desempenhos em virtude do fenômeno de sinterização do óxido de ferro em temperaturas relativamente altas.

SCIRÈ *et al.* (2008) estudaram o catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e compararam seus resultados com um catalisador comercial (AuRef). Todas as amostras calcinadas a 200 °C e reduzidas em atmosfera de H<sub>2</sub> a 150 °C apresentaram aumento na conversão de CO com o aumento da temperatura de reação, atingindo um máximo respectivamente de

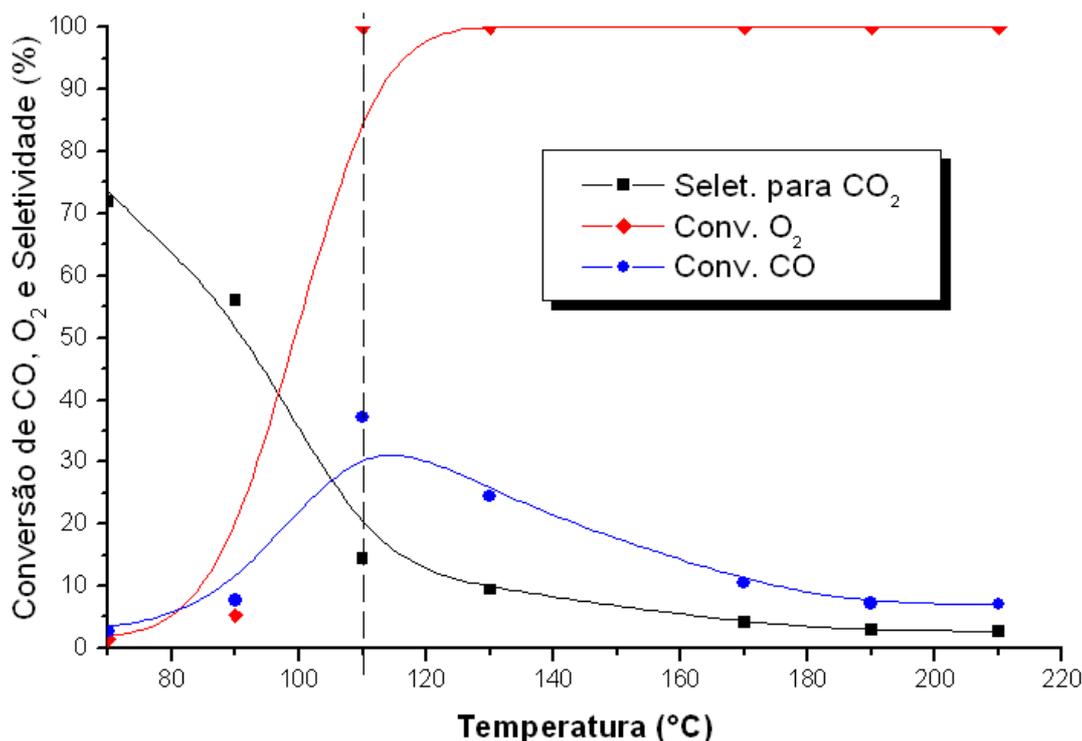
95% para Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DP) a 70 °C, 80% para AuRef a 90 °C e 45% para Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CP) a 140 °C, vindo a diminuir com o aumento da temperatura. Com relação ao mecanismo de reação, todos os estudos mostraram que a reação de oxidação seletiva é de primeira ordem com relação ao CO. Estes resultados mostram que o óxido de ferro sem a presença de um metal nobre como agente ativo apresenta altos valores de conversão de CO, porém numa faixa de temperatura muito elevada. Assim pode-se concluir que a presença de um metal sobre a superfície desse óxido diminui de maneira significativa a temperatura em que ocorre a oxidação seletiva do CO.

Na Figura 4.39 apresenta-se os perfis de conversão de CO, O<sub>2</sub> e seletividade para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. A máxima conversão de CO foi 75%, conversão de O<sub>2</sub> 98% e seletividade para CO<sub>2</sub> de 29% na temperatura de 150 °C. Já nas temperaturas maiores ocorreu o mesmo processo de competição entre H<sub>2</sub> e CO levando a uma diminuição na conversão de CO sendo que a conversão de oxigênio permaneceu constante (100%). RIBEIRO *et al.* (2008a) estudaram catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub> obtendo 96% de conversão de CO já na temperatura de 50 °C. Da mesma maneira ROSSIGNOL *et al.* (2005), mostraram que a conversão máxima de CO foi de 55% com seletividade de 40%, porém na temperatura de 172 °C. Por outro lado, SOUZA *et al.* (2007) estudaram a oxidação seletiva de CO com o catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub> e obtiveram conversão de CO de 62% a 130 °C. A atividade dos catalisadores suportados em óxidos redutíveis em baixas temperaturas pode estar relacionada à interação entre metal/suporte, devido à formação de sítios ativos para adsorção de CO na interface Pt-Zr observado por análise de infravermelho no trabalho de SOUZA *et al.*, (2001) aumentando assim a atividade catalítica para a reação de oxidação do CO. Este resultado é consistente com os dados encontrados de conversão de CO para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 4.39** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

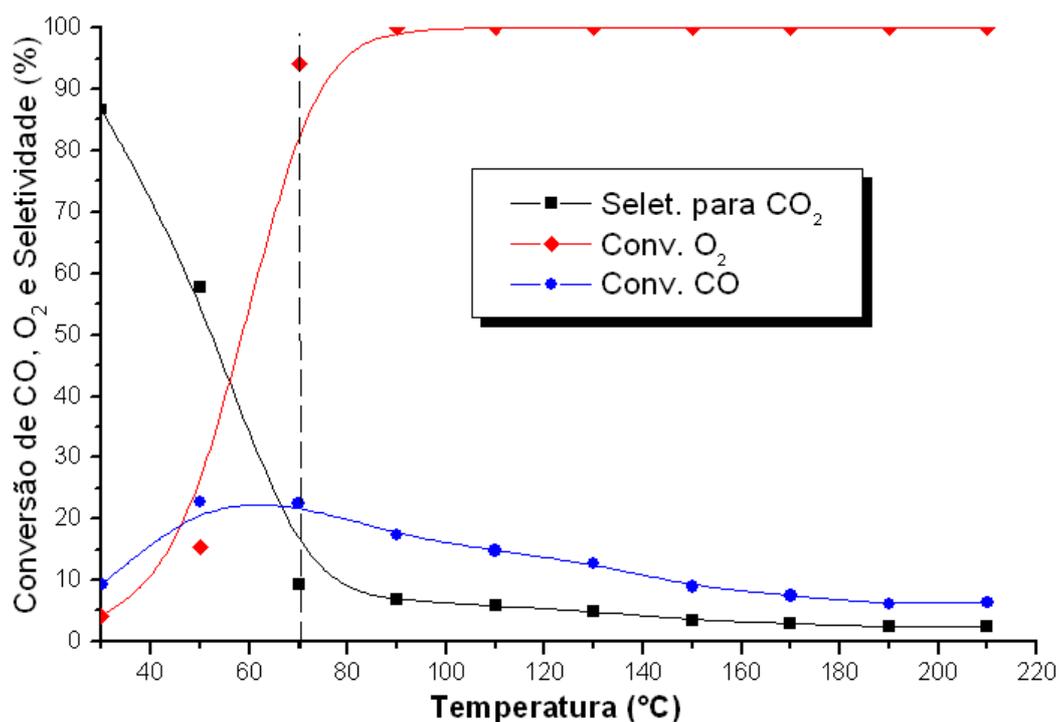
O catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentou o mesmo comportamento, porém a conversão máxima de CO foi de 37%, a conversão de O<sub>2</sub> 100% e a seletividade para CO<sub>2</sub> 14%, na temperatura de 110 °C. Na Figura 4.40 nota-se que todo O<sub>2</sub> atingiu conversão de 100 % na mesma temperatura do pico de máxima conversão de CO, mas com o aumento da temperatura favoreceu-se a reação de oxidação de H<sub>2</sub>. Os estudos realizados na literatura utilizando catalisadores de platina suportados em óxidos mistos do tipo Pt/Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> mostraram que a conversão de CO foi de 57% e a seletividade de 58% na temperatura de 100 °C de acordo com WOOTSCH *et al.* (2004). No mesmo contexto, AYASTUY *et al.* (2006) encontraram valores para conversão de CO e seletividade na ordem de 69,1% na temperatura de 90 °C. Segundo os autores, a maior atividade e seletividade atribuída aos catalisadores suportados em óxidos redutíveis ocorrem devido ao processo redox na interface metal/suporte e a presença de vacâncias de oxigênio.



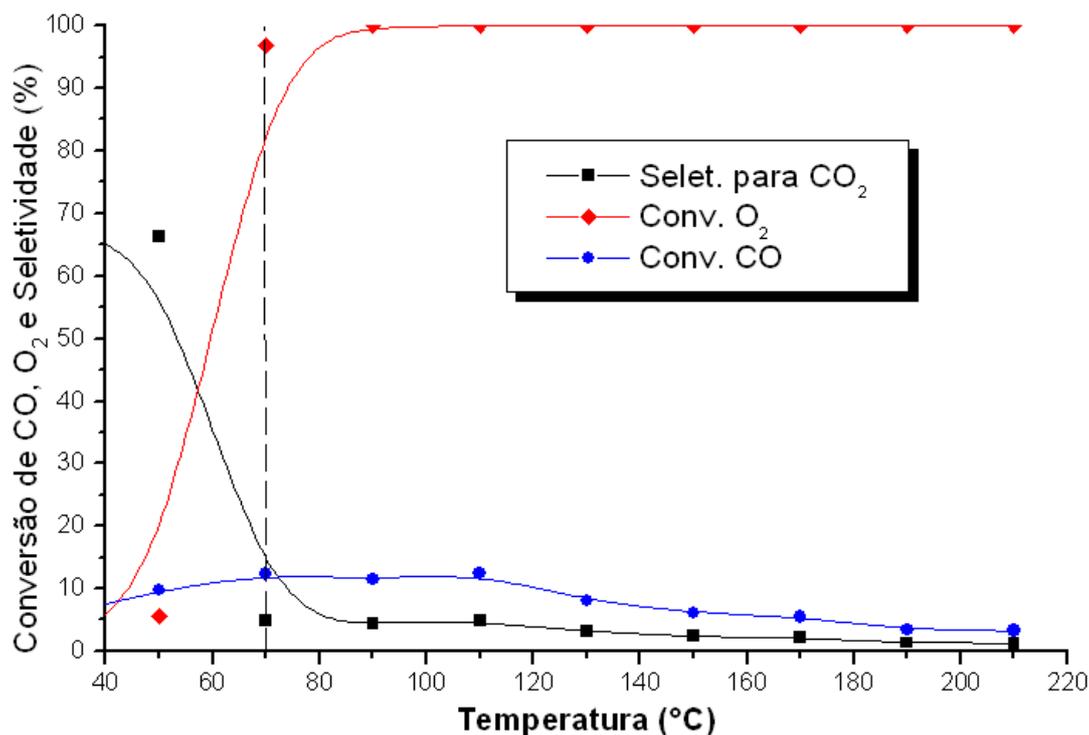
**Figura 4.40** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

Os catalisadores de Pt a base de óxidos mistos com diferentes razões Fe/Zr, ou seja, do tipo Pt/Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> variando a composição molar de ferro de 50% e 75% apresentaram conversões muito baixas de CO. O catalisador com 50% de ferro (Figura 4.41) apresentou conversão máxima de CO em torno de 23%, conversão de O<sub>2</sub> de 94% e seletividade para CO<sub>2</sub> na ordem de 10% na temperatura de 70 °C. Já o catalisador com 75% de ferro (Figura 4.42) apresentou máxima conversão de CO de 12%, conversão de O<sub>2</sub> de 97% e seletividade para CO<sub>2</sub> de 5% a 70 °C. Pode-se notar que o aumento da temperatura favoreceu a reação paralela de oxidação do H<sub>2</sub> observado pela queda na conversão de CO e aumento na conversão de O<sub>2</sub>. Este processo ocorreu devido à troca das moléculas de CO adsorvido por moléculas de H<sub>2</sub>, tendo como consequência um decaimento na conversão de CO e um aumento da conversão de H<sub>2</sub>. Dessa forma nota-se que o aumento da razão molar de ferro não favoreceu a oxidação do CO, uma vez que a conversão diminuiu.

WOOTSCH *et al.* (2004) estudaram o catalisador  $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  com diferentes razões molares de Ce/Zr e concluíram que o catalisador  $\text{Pt/Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$  apresentou os melhores resultados. A conversão de CO foi de 74%, com conversão de  $\text{O}_2$  de 93% e seletividade para  $\text{CO}_2$  de 79% na temperatura de 100 °C utilizando uma razão  $\text{O}_2/\text{CO} = 1$ . O catalisador  $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  apresentou conversão de CO de 69%, com conversão de  $\text{O}_2$  de 99% e seletividade de 70% na temperatura de 100 °C, utilizando a mesma razão estequiométrica. Da mesma forma AYASTUY *et al.* (2006) encontraram valores para conversão de CO e seletividade na ordem de 77,3% na temperatura de 71 °C para o catalisador  $\text{Pt/Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ . Já ROH *et al.* (2004) estudaram a mesma reação com o catalisador  $\text{Pt/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  e obtiveram conversão de 78% de CO e seletividade de 96% a uma temperatura de 60 °C. Conclui-se então que o aumento da concentração de cério neste caso favoreceu a oxidação do CO em baixas temperaturas.



**Figura 4.41** – Conversão de CO,  $\text{O}_2$  e Seletividade para o catalisador 1%  $\text{Pt/Fe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Carga reacional (1%CO, 1% $\text{O}_2$ , 60% $\text{H}_2$  e balanço He),  $\text{O}_2/\text{CO} = 1$ ,  $W = 100$  mg e  $F = 100$  mL/min.



**Figura 4.42** – Conversão de CO, O<sub>2</sub> e Seletividade para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

Na Tabela 4.14 apresenta-se os dados de conversão de CO e seletividade para CO<sub>2</sub> dos catalisadores de platina com base na conversão completa de oxigênio (100%). Os resultados encontrados mostram que os catalisadores 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>, 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentam as maiores conversão de CO quando o oxigênio foi totalmente consumido convertendo o CO em CO<sub>2</sub>. Nota-se também que o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentou conversão de 37% na temperatura de 110 °C, a qual está na faixa de operação da reação de oxidação seletiva conforme WÖRNER *et al.*, (2003).

**Tabela 4.14** – Comparação de catalisadores para uma conversão máxima de O<sub>2</sub>.

Catalisadores	T (°C)	X <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)
1% Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	52	10
1% Pt/ZrO <sub>2</sub>	150	75	28
1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	110	37	14
1% Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	70	23	10
1% Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	70	12	5

#### 4.2.1 ATIVIDADE INTRÍNSECA (TOF)

Com os dados de quimissorção total e taxa de reação foram calculados os valores para atividade intrínseca (TOF) apresentados na Tabela 4.15 para os diferentes catalisadores na temperatura de 90 °C. Nota-se através destes valores que a atividade é distinta. Na literatura KURIYAMA *et al.* (2007) estudaram o catalisador K-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtendo um valor de TOF a 90 °C igual a 0,032 s<sup>-1</sup> para uma carga reacional de 0,2% CO, 0,2% O<sub>2</sub> e 75% H<sub>2</sub>, portanto, uma carga bastante diluída com conversão de CO igual a 88%. No nosso caso, a carga utilizada foi de 1% CO, 1% O<sub>2</sub> e 60% H<sub>2</sub> sendo quase 10 vezes mais concentrada. O TOF para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não pode ser calculado na mesma temperatura dos demais, pois a conversão já era muito alta e o reator neste caso não poderia ser considerado diferencial. Com isso, este catalisador já demonstra alta atividade para remoção de CO em baixas temperaturas de acordo com o valor encontrado para o TOF.

**Tabela 4.15** – Conversão de CO e TOF para os catalisadores a 90 °C.

Catalisadores	90 °C	
	X <sub>CO</sub> (%)	TOF <sup>a</sup> (min <sup>-1</sup> )
1% Pt/ZrO <sub>2</sub>	2,4	0,56 <sup>a</sup>
1% Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6 <sup>b</sup>	8,75 <sup>b,c</sup>
1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	7,6	0,5 <sup>c</sup>
1% Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	17,3	1,55 <sup>c</sup>
1% Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	11,4	1,98 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> calculado com base no CO irreversível após redução a 500 °C, <sup>b</sup> calculado a 70 °C e <sup>c</sup> calculado com base no CO total após redução a 500°C.

#### 4.2.2 SELETIVIDADE

Os resultados apresentados na Tabela 4.16 mostram que a seletividade com relação ao CO<sub>2</sub> para todos os catalisadores diminui como o aumento da temperatura. Isso ocorre devido à troca das moléculas de CO adsorvido por moléculas de H<sub>2</sub>, causando aumento na conversão de oxigênio em favor da oxidação do H<sub>2</sub> afetando diretamente a conversão de CO. De um modo geral, o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentou a maior seletividade em relação ao CO<sub>2</sub> na temperatura de 90 °C. O

catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou seletividade semelhante para todas as temperaturas e conversões diferentes. Nota-se que para conversões mais altas, onde efetivamente ocorre maior consumo de oxigênio, a seletividade para CO<sub>2</sub> diminui, favorecendo a oxidação de H<sub>2</sub>. Neste sentido os catalisadores de Pt/Fe<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> foram os que mais favoreceram a oxidação do CO em temperaturas mais baixas e conversões significativas.

**Tabela 4.16** – Seletividade e conversão de CO para os catalisadores.

Catalisadores	90 °C		110 °C		130 °C	
	S <sub>CO2</sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%)
1% Pt/ZrO <sub>2</sub>	22,5	2,4	16,8	6,6	16,7	28,1
1% Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8	51,8	18	45,5	14	36,1
1% Pt/Fe <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	55,9	7,6	14,3	37,2	9,4	24,4
1% Pt/Fe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	6,7	17,3	5,7	14,8	4,9	12,6
1% Pt/Fe <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	4,3	11,4	4,7	12,4	3,1	8

A literatura apresenta resultados de seletividade para catalisadores de Pt sobre diferentes óxidos mistos do tipo Ce-Zr e com diferentes concentrações de oxigênio. A influência da concentração de O<sub>2</sub> foi importante, sendo que a razão O<sub>2</sub>/CO = 1 foi a mais significativa. Segundo WOOTSCH *et al.* (2004) essa diferença de seletividade é atribuída a competitividade de CO com os sítios metálicos e ao spillover de H<sub>2</sub> nos suportes. Não mostraram evidências claras do fenômeno de spillover, mas de acordo com os valores de quimissorção encontrados foram diferentes para Pt em óxidos mistos. No nosso caso, as dispersões sobre os óxidos mistos foram muito baixas. Devido à formação de partículas grandes o CO adsorvido é reversível. Nesse caso, pode-se admitir que o O<sub>2</sub> é preferencialmente adsorvido sobre o metal e que o CO reage na fase gasosa, sugerindo uma cinética do tipo Eley-Rideal. Diferentemente dos óxidos mistos propostos por WOOTSCH *et al.* (2004) há participação principal do metal ativo sobre a superfície, dependendo da sua dispersão.

A seletividade do catalisador sobre o óxido misto contendo 25% de ferro foi significativa ou maior que os suportes óxidos de ferro e zircônio, indicando que além da fase metálica, a interação do metal com o suporte pode influenciar sobre a adsorção de

O<sub>2</sub> e CO, facilitando o spillover de H<sub>2</sub> no suporte, em acordo com os resultados apresentados por WOOTSCH *et al.* (2004).

RIBERIO *et al.* (2008a) mostraram que a dependência do diâmetro de partícula e as vacâncias de oxigênio no suporte são fundamentais para a adsorção seletiva de CO, H<sub>2</sub> e a migração de O<sub>2</sub> nas vacâncias do suporte. Estes resultados confirmam os dados de DRIFTS e TPD no presente caso, reforçando a prevalência dos sítios metálicos superficiais na reação seletiva de CO.

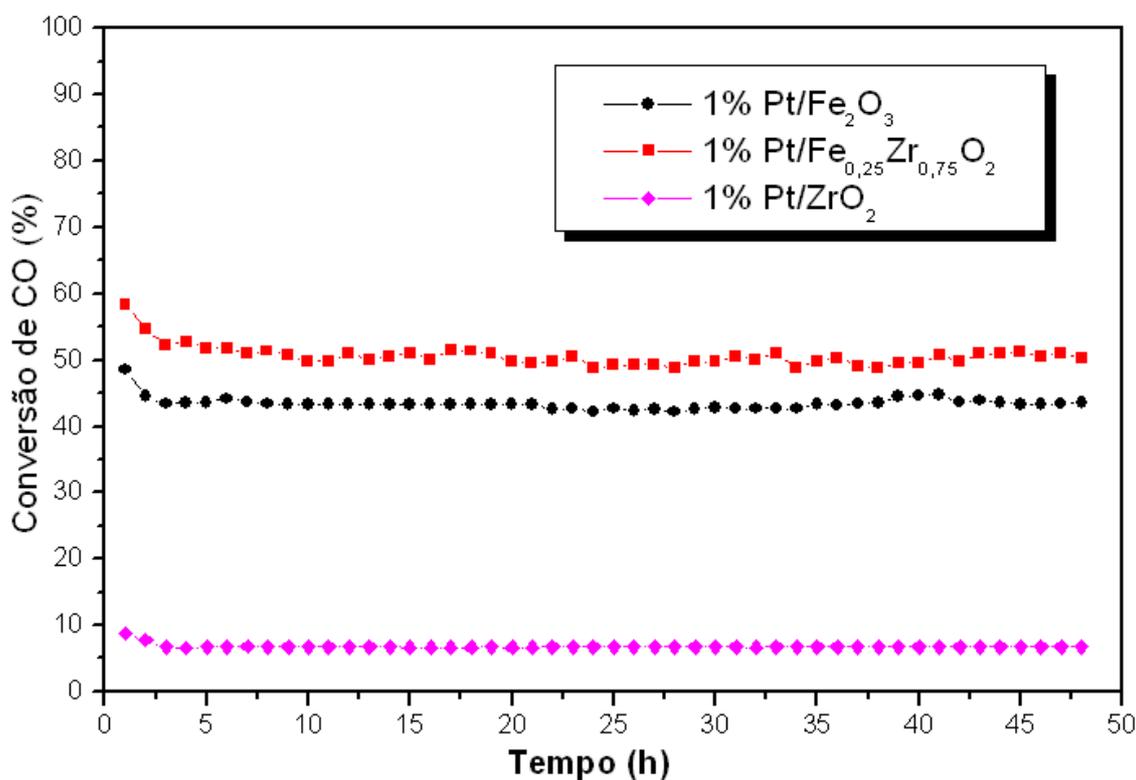
Com base nestas hipóteses o modelo de Eley-Rideal é o mais apropriado, independente do suporte. Este modelo está de acordo com os resultados de KURIYAMA *et al.* (2007) que através de diferentes análises superficiais observaram que na reação SELOX o CO é fracamente adsorvido. Sugerem ainda que a reação SELOX em baixas temperaturas indica menor adsorção de CO e que as espécies originadas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (grupos <sup>-</sup>OH) presentes na superfície podem promover a oxidação do CO estando em acordo com os resultados discutidos por SMIT *et al.* (2006).

As análises de DRIFTS, TPD, TOF e Seletividade sugerem os seguintes mecanismos.

- a) Adsorção competitiva de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre o metal, independente do suporte.
- b) Adsorção fraca de CO sobre o metal constituído de grandes partículas nos óxidos mistos e sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- c) Migração de O<sub>2</sub> nas vacâncias dos óxidos mistos, facilitando a oxidação de CO em baixas temperaturas e H<sub>2</sub> em altas temperaturas.
- d) Spillover de H<sub>2</sub> no óxido misto que depende da concentração de ferro.

### 4.2.3 ESTABILIDADE CATALÍTICA

Um dos parâmetros mais importantes para avaliar a estabilidade dos catalisadores de platina é o teste de estabilidade catalítica o qual foi realizado em função do tempo de reação após 48h de reação na temperatura de 110 °C. Os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/ZrO<sub>2</sub> foram avaliados e pôde-se mostrar que os mesmos não sofreram processo de desativação durante reação seletiva conforme os perfis apresentados na Figura 4.43.



**Figura 4.43** – Estabilidade Catalítica para 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>. Carga reacional (1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub> e balanço He), O<sub>2</sub>/CO = 1, W = 100 mg e F = 100 mL/min.

# CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES e SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, as principais conclusões deste trabalho são:

- O método utilizado no preparo dos suportes e catalisadores foi eficaz para os óxidos metálicos e óxidos mistos sendo confirmados por fluorescência de raios-X;
- Pelas análises de DRX o óxido de ferro é formado por uma mistura de estruturas cristalinas, sendo composto pelas fases cúbica e hexagonal. O óxido de zircônio é formado pelas fases cristalinas monoclinica e cúbica. Os óxidos mistos apresentaram a formação de uma solução sólida Fe/Zr no caso do catalisador com 25% de ferro e os demais com 50 e 75% apresentaram uma mistura de óxidos em sua estrutura;
- A adição de platina favoreceu a redução das espécies de ferro em temperaturas mais baixas, provavelmente devido a uma possível interação entre o metal e o suporte;
- O TPD de CO e da mistura mostram que o CO<sub>2</sub> formado para os diferentes catalisadores pode ser proveniente de diversas formas, tais como a reação de deslocamento gás-água modificada onde o grupo (OH) faz o papel da água. O CO<sub>2</sub> formado poderia estar associado à reação de decomposição de CO (*Boudouard*) formando C e CO<sub>2</sub> e também pela interação entre CO com o oxigênio presente na rede cristalina do suporte levando a formação de CO<sub>2</sub> e vacâncias de oxigênio;
- A quimissorção mostrou que os catalisadores de platina com ferro na estrutura do suporte apresentam dispersão e quimissorção irreversível de CO muito baixa. Os resultados evidenciam forte influência do suporte sobre a dispersão quando reduzido a 500 °C. Estes resultados foram confirmados pelo TPD de CO nos diferentes catalisadores, indicando que o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praticamente não dessorveu CO em toda a faixa de temperatura mostrando que a adsorção é totalmente reversível;
- A análise de DRIFTS de CO mostra um mecanismo do tipo Eley-Rideal para o catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentou formação de CO<sub>2</sub> oriundo da interação entre CO e os grupos <sup>-</sup>OH levando a formação de espécies

formiatos reativas as quais podem ser facilmente oxidadas pelo oxigênio adsorvido nas partículas de platina e parcialmente pelo oxigênio do suporte formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O;

- O DRIFTS *in situ* confirmou que o CO<sub>2</sub> formado também pode estar associado à reação de desproporcionamento através de duas moléculas de CO adsorvidas em sítios vizinhos, uma vez que as bandas de CO estão diminuindo conforme se procedeu o aumento da temperatura, além das hipóteses descritas no TPD de CO;
- Os resultados de espectroscopia de Mössbauer mostraram que há presença de Fe<sup>3+</sup> difundido na rede da zircônia no catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> evidenciando a formação de um óxido misto;
- Os catalisadores 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e 1%Pt/ZrO<sub>2</sub> foram os mais ativos durante Reação Superficial através da injeção de pulsos;
- Pela análise dos testes catalíticos todos os catalisadores apresentam um pico de conversão máxima de CO o qual está relacionado à reação seletiva onde todo O<sub>2</sub> disponível é usado para converter o CO da corrente de alimentação em CO<sub>2</sub>. Os catalisadores 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>, 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentaram as maiores conversões de CO;
- Com os dados de quimissorção e taxa de reação foram calculados os valores para atividade intrínseca (TOF) para os diferentes catalisadores onde se pode mostrar que catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mais ativo em relação aos demais já em baixas temperaturas;
- A seletividade com relação ao CO<sub>2</sub> para todos os catalisadores diminui conforme o aumento da temperatura. De um modo geral o catalisador 1% Pt/Fe<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> apresentou a maior seletividade em relação ao CO<sub>2</sub> na temperatura de 110 °C. Com o aumento do teor de ferro nos óxidos mistos verifica-se maior capacidade de oxidação do hidrogênio, diminuindo a oxidação seletiva do CO. O catalisador 1% Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi bastante seletivo comparado com o 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

## 5.2 SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se propor:

- Determinação do tamanho de partículas dos catalisadores utilizando a técnica de MET;
- A avaliação da influência de diferentes pressões parciais de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na corrente reacional acompanhado a reação utilizando as técnicas de DRIFTS e XPS *in situ*, que possibilitaria o conhecimento das espécies adsorvidas;
- Verificar o efeito da temperatura sobre a atividade para oxidação de CO e seletividade para CO<sub>2</sub> na presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e ainda o efeito destes componentes nos testes de longa duração;
- Desenvolver um mecanismo reacional na presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na corrente reacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M., “Ligand and geometric effects on Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Pt-Sn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis*, v. 171, pp. 398-407, 1997.
- ARMOR, J.N., “The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>” *Applied Catalysis A: General*, v.176, pp. 159-176, 1999.
- ATALIK, B. e UNER, D., “Structure sensitivity of selective CO oxidation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Catalysis*, v. 241, pp. 268-275, 2006.
- AYASTUY, J. L., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., GIL-RODRÍGUEZ, A., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. e GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A., “Selective CO oxidation over Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> supported Pt catalysts”, *Catalysis Today*, v. 116, pp. 391-399, 2006.
- BARTON, D. G., e PODKOLZIN, S. G., “Kinetic Study of a Direct Water Synthesis over Silica-Supported Gold Nanoparticles”, *Journal Physics and Chemistry B*, v. 109, pp. 2262-2274, 2005.
- BOCCUZZI, F., CHIORINO, A., MANZOLI, M., LU, P., AKITA, T. ICHIKAWA, S. e HARUTA, M., “Au/TiO<sub>2</sub> nanosized samples: a catalytic, TEM and FTIR study of the effect of calcinations temperature on the CO oxidation”, *Journal of Catalysis*, v. 202, pp. 256-257, 2001.
- BOLLINGER, M.A., e VANNICE, M.A., “A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO<sub>2</sub> catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 8, pp. 417-443, 1996.
- BOZO, C., GUILHAUME, N., GARBOWISK, E., e PRIMET, M., “Combustion of methane on CeO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> based catalysts”, *Catalysis Today*, v.59, n°1, pp. 33-45, 2000.
- BERGELD, J., KASEMO, B. e CHAKAROV, D. V., “CO oxidation on Pt(111) promoted by coadsorbed H<sub>2</sub>O”, *Surface Science*, v. 495, pp. L815-L820, 2001.
- CAO, J-L., WANG, Y., ZHABG, T-Y., WU, S-H., e YUAN, Z-Y., “Preparation, characterization and catalytic behavior of nanostructured mesoporous CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 78, pp. 120-128, 2007.

- CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A. e STIMMING, U., "Fuel Cells - Fundamentals and Applications", *Fuel Cells*, v. 1, n° 1, pp. 5-39, 2001.
- CHANG, L-H., SASIREKHA, N., RAJESH, B., e CHEN, Y-W., "CO oxidation on ceria and manganese oxide supported gold catalysts", *Separation and Purification Technology*, v. 58, pp. 211-218, 2007.
- CHENG, T., FANG, Z., HU, Q., HAN, K., YANG, X., e ZHANG, Y., "Low-temperature CO oxidation over CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Catalysis Communications*, v. 8, pp. 1167-1171, 2007.
- CHEN, K., FAN, Y., HU, Z., HAN, K., e YAN, Q., "Study on the Reduction Behavior of Zirconia Supported Iron Oxide Catalysts by Temperature-Programmed Reduction Combined with *in Situ* Mo<sup>5+</sup> ssbauer Spectroscopy", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 121, pp. 240-246, 1996.
- CONTE, M., IACOBAZZI, A., M. RONCHETTI, M., e VELLONE, R., "Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives", *Journal of Power Sources*, v.100, pp. 171-187, 2001.
- DENKWITZ, Y., SCHUMACHER, B., KUCEROVÁ, G., e BEHM, J., "Activity, stability, and deactivation behavior of supported Au/TiO<sub>2</sub> catalysts in the CO oxidation and preferential CO oxidation reaction at elevated temperatures", *Journal of Catalysis*, v. 267, pp. 78-88, 2009.
- DONG, W. -S., ROH, H. -S., JUN, K. -W., PARK, S. -E., e OH, Y. -S., "Methane reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts: effect of nickel content", *Applied Catalysis A: General*, n° 226, pp. 63-72, 2002.
- FU, Q., KUDRIAVTSEVA, S., SALTSBURG, H., e FLYTZANISTEPHANOPOULOS, M., "Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction", *Chemical Engineering Journal*, v. 93, pp. 41-53, 2003.
- GAO, H., XU, W., HE, H., SHI, X., ZHANG, X., e TANAKA, K-I., "DRIFTS investigation and DFT calculation of the adsorption of CO on Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> and FeO<sub>x</sub>/Pt/CeO<sub>2</sub>", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 71, pp. 1193-1198, 2008.
- HALIM, K. S. A., KHEDR, M. H., NASR, M. I., e EL-MANSY, A. M., "Factors affecting CO oxidation over nanosized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Materials Research Bulletin*, v. 42, pp.731-741, 2007.

- HARUTA, M., UEDA, A., TSUBOTA, S., e TORRES SANCHEZ, R. M., “Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts”, *Catalysis Today*, v. 29, pp. 443-447, 1996.
- HASEGAWA, Y., SOTOWA, K., KUSAKABE, K., e MOROOKA, S., “Selective oxidation of CO in H<sub>2</sub> by permeation through catalytically active zeolite membranes”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 35, pp. 1244-1251, 2002.
- HEIDRBRECHT, P., GALVITA, V. e SUNDMACHER, K., “An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data”, *Chemical Engineering Science*, v.63, pp. 4776-4788, 2008.
- HOANG, D.L., BERNDT, H. e LIESKE, H., “Hydrogen spillover phenomena on Pt/ZrO<sub>2</sub>”, *Catalysis Letters*, v. 31, n° 2-3, 1995.
- HÖHLEIN, B., VON ANDRIAN, S., GRUBE, Th., e MENZER, R., “Critical assessment of power trains with fuel-cell systems and different fuels”, *Journal of Power Sources*, v. 86, pp. 243-249, 2000.
- HUANG, C-Y., CHEN, Y-Y., *et al.*, “The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co, and Fe in PROX reaction”, *Journal of Power Sources*, v. 32(16), pp. 3873-3880, 2007.
- HUTCHINGS, G. J., HALL, M. S., CARLEY, A. F., LANDON, P., SOLSONA, B. E., e KIELY, C. J., “Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold”, *Journal of Catalysis*, v. 81, pp. 71-81, 2006.
- INWANG, I. B., CHYAD, F. e McCOLM, I. J., “Crystallisation of Iron(III)-Zirconia co-gels”, *Journal of Materials Chemical*, v. 5(8), pp. 1209-1213, 1995.
- JOSWIAK, W. K., KACZMAREK, E., MANIECKI, T. P., IGNACZAK, W., e MANIUKIEWICZ, W., “Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres”, *Applied Catalysis A: General*, v. 326, pp. 17-27, 2007.
- KAHLICH, M. J., GASTEIGNER, H. A., e BEHM, R. J., “Kinetics of the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Catalysis*, v. 171, pp. 93-105, 1997.

- KHEDR, M. H., HALIM, K. S. A., NASR, M. I., e EL-MANSY, A. M., “Effect of temperature on the catalytic oxidation of CO over nano-sized iron oxide”, *Materials Science and Engineering A*, v. 430, pp. 40-45, 2006.
- KHOUDIAKOV, M., GUPTA, M.C. e DEEVI, S., “Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition-precipitation and coprecipitation techniques”, *Applied Catalysis A: General*, v. 291, pp. 151-161, 2005.
- KIM, Y. H., PARK, E. D., LEE, H. C., LEE, D., e LEE, K. H., “Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts”, *Catalysis Today*, v. 146, pp. 253-259, 2009.
- KONOVA, P., NAYDENOV, A., TABAKOVA, T., e MEHANDJIEV, D., “Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation”, *Catalysis Communications*, v. 5, pp. 537-542, 2004a.
- KONOVA, P., NAYDENOV, A., VENKOV, CV., MEHANDJIEV, D., ANDREEVA, D., e TABAKOVA, T., “Activity and deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 213, pp. 235-240, 2004b.
- KOTOBUKI, M., WATANABE, A., UCHIDA, H., YAMASHITA, H., e WATANABE, M., “Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, e Pt-Fe/mordenita catalysis”, *Journal of Catalysis*, v. 236, pp. 262-269, 2005.
- KUDO, S., MAKI, T., YAMADA, M., e MAE, K., “A new preparation method of Au/ferric oxide catalysts for low temperature”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 214-219, 2009.
- KURYAMA, M., TANAKA, H., ITO, S-I., KUBOTA, T., MIYAO, T., NAITO, S., TOMISHIGE, K., e KUNIMORI, K., “Promoting mechanism of potassium in preferential CO oxidation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Catalysis*, v.0, pp.1-10, 2007.
- LAGAREC, K., RANCOURT, D. G., “Mossbauer spectral analysis software”. Version 1.0. Dep. of Phys. University of Ottawa (1998).
- LI P., MISER, D. E., RABIEI, S., YADAV, R. T., e HAJALIGOL, M. R., “The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, pp. 151-162, 2003.

- LIN, H-Y., CHEN, Y-W. e LI, C., RABIEI, S., YADAV, R. T., e HAJALIGOL, M. R., “The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen”, *Thermochimica Acta*, v. 400, pp. 61-67, 2003.
- LIU, H., MA, L., SHAO, S., LI, Z., WANG, A., HUANG, Y., e ZHANG, T., “Preferential CO oxidation on Ce-Promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under H<sub>2</sub>-rich atmosphere”, *China Journal of Catalysis*, v. 28(12), pp. 1077-1082, 2007.
- LIU, X., KOROTKIKH, O. e FARRAUTO, R., “Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 226 pp. 293-303, 2002.
- LUNSFORD, J. H., “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century”, *Catalysis Today*, v.63, pp.165-174, 2000.
- MANASILP, A. e GULARI, E., “Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.37, pp.17-25, 2002.
- MANSILLA, M. V., ZYSLER, R. D., ARCIPRETE, C., DIMITRIJEVITS, M. I., SARAGOVI, C., e GRENECHE, J. M., “Magnetic interaction evidence in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by magnetization and Mössbauer measurements”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 204, n° 1, pp. 29-35, 1999.
- MARCHETTI, S. G., BENGUA, J. F., CAGNOLI, M.V., ALVAREZ, A. M., GALLEGOS, N. G., YERAMIÁN, A.A., e MERCADER, R. C., *Measurement Science and Technology*, vol. 7 pp. 758-762, 1996.
- MARQUES, P., RIBEIRO, N. F. P., SCHMAL, M., ARANDA, D. A. G., e SOUZA, M. M. V. M. “Selective CO oxidation in the presence of H<sub>2</sub> over Pt and Pt-Sn catalysis supported on niobia”, *Journal of Power Sources*, v. 158, pp. 504-508, 2006.
- MARTINS, R. L., SOUZA, M.M.V.M., ARANDA, D. A., e SCHMAL, M., “FTIR evidences of the reactivity of spilt-over stored hydrogen: Transformation of Lewis acid sites into Brönsted sites on Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.138, pp. 77-84, 2001.
- MENEZES, A. S., REMÉDIOS, C. M. R., SASAKI, J. M., DA SILVA, L. R. D., GÓES, J. C., JARDIM, P. M., e MIRANDA, M. A. R., “Sintering of

- nanoparticles of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using gelatin”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, pp.1091-1094, 2007.
- MINEMURA, Y., ITO, S., MIYAO, T., NAITO, S., TOMISHIGE, K., e KUNIMORI, K., “Preferential CO oxidation promoted by the presence of H<sub>2</sub> over K-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Chemical Communications*, v. 2005, pp. 1429-1431, 2005.
- MORUP, S. e TOPSOE, H., “Mössbauer studies of thermal excitations in magnetically ordered microcrystals”, *Applied Physics*, v. 11, pp.63-66, 1976.
- MURAOKA, T. K., ZUTIN, K., ANANIAS, S. R., MAURO, A. E., NOGUEIRA, V. M., e RECHENBERG, H. R., “Investigação por Espectroscopia Mössbauer de compostos de Fe(0) contendo dissulfeto de carbono”, *Eclética Química*, v. 29, n° 2, 2004.
- NAKNAM, P., LUENGNARUEMITCHAI, A, e WONGKASEMJIT, S., “Preferential CO oxidation over Au/ZnO and Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by photodeposition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 9838-9846, 2009.
- PARK, E. D., LEE, D., e LEE, H. C., “Recent Progress in Selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream”, *Catalysis Today*, v. 139, pp. 280-290, 2009.
- PETTERSSON, L. J., e WESTERHOLM, R., “State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, pp. 243-264, 2001.
- PILLONEL, P., DERROUCHE, S., BOURANE, A., GAILLARD, F., VERNOUX, P., e BIANCHI, D., “Impact of the support on the heat of adsorption of the linear CO species on Pt-containing catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 278, pp. 223–231, 2005.
- POPOVIC, S., GRZETA, B., STEFANIC, G., CZSKO-NAGY, I., e MUSIC, S., “Structural properties of the system ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 241, pp. 10-15, 1996.
- QIU, J., YANG, R. LI, M., e JIANG, N., “Preparation and characterization of porous ultrafine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles” *Materials Research Bulletin*, v. 40, pp. 1968-1975, 2005.
- QUERINO, P. S., BISPO, J. R. C. e RANGEL, M. C., “The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysis in the WGS”, *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 920-925, 2005.

- QUINET, E., PICCOLO, L., MORFIN, F., AVENIER, P., DIEHL, F., CAPS, V., e ROUSSET, J-L., "On the mechanism of hydrogen-promoted gold-catalyzed CO oxidation", *Journal of Catalysis*, v. 268, pp. 384-389, 2009.
- RAJARAM, R. R. e HAYES, J. W., "US 5993762", 1999.
- RASKO, J., "CO-induced surface structural changes of Pt on oxide-supported Pt catalysts studied by DRIFTS", *Journal of Catalysis*, v. 217, n°2, pp. 478-486, 2003.
- REN, S. e HONG, X., "CO selective oxidation in hydrogen-rich gas over platinum catalysts", *Fuel Processing Technology*, v. 88, pp. 383-386, 2007.
- RIBEIRO, N. F. P., MENDES, F. M. T., PEREZ, C. A. C., SOUZA, M. M. V. M., e SCHMAL, M., "Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis A: General*, v. 347, pp. 62-71, 2008a.
- RIBEIRO, N. F. P., SOUZA, M. M. V. M. e SCHMAL, M., "Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation", *Journal of Power Sources*, v. 179, pp. 329-334, 2008b.
- ROH, H-S., POTDAR, H. S., JUN, K-W., HAN, S. Y., e KIM, J-W., "Low temperature selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts", *Catalysis Letters*, v. 93, N° 3-4, pp. 203-207, 2004.
- ROSSIGNOL, C., ARRIL, S., MORFIN, F., PICCOLO, L., CAPS, V., e ROUSSET, J-L., "Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H<sub>2</sub>", *Journal of Catalysis*, v. 230, pp. 476-483, 2005.
- SANGEETHA, P., e CHEN, Y-W., "Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> stream on Au/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 7342-7247, 2009.
- SCHUBERT, M. M., VENUGOPAL, A., KAHLICH, M. J., PLZAK, V., e BEHM, R. J., "Influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Journal of Catalysis*, v. 222, pp. 32-40, 2004.
- SCHUMACHER, B., PLZAK, V., KINNE, M. e BEHM, R. J., "Highly active Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability", *Catalysis Letters*, v. 89, pp. 109-114, 2003.
- SCHUMACHER, B., DENKWITZ, Y., PLZAK, V., KINNE, M. e BEHM, R. J., "Kinetics, mechanism, and influence of H<sub>2</sub> on the CO oxidation reaction on a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 224, pp. 449-462, 2004.

- SCIRÈ, S., CRISAFULLI, C., MINICÒ, S., CONDORELLI, G. G., e DI MAURO, A., “Selective oxidation CO in H<sub>2</sub>-rich stream over gold/iron oxide: An insight on the effect of catalyst pretreatment”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 284, pp. 24-32, 2008.
- SEBASTIAN, V., IRUSTA, S., MALLADA, R., e SANTAMARÍA, J., “Selective oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, on different zeolite-supported Pt catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 366, pp. 242-251, 2009.
- SHAHEEN, W. M., “Effects of thermal treatment and doping with cobalt and manganese oxides on surface and catalytic properties of ferric oxide”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 101, pp. 182-190, 2007.
- SIRIJARUPHAN, A., GOODWIN Jr., J. G., RICE, R. W., WEI, D., BUTCHER, K. R., ROBERTS, G. W., e SPIVEY, J. J., “Effect of metal foam supports on the selective oxidation of CO on Fe-promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Applied Catalysis A: General*, v. 281, pp. 11-18, 2005.
- SIRIJARUPHAN, A., GOODWIN Jr., J. G., e RICE, R. W., “Investigation of the initial rapid deactivation of platinum catalysts during the selective oxidation of carbon monoxide”, *Journal of Catalysis*, v. 221, pp. 288-293, 2004.
- SMIT, G., STRUKAN, N., CRAJÉ, M. W. J., e LÁZÁR, K., “A comparative study of CO adsorption and oxidation on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by FT-IR and in situ DRIFTS spectroscopies”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 252, pp. 163-170, 2006.
- SNYTIKOV, P.V., SOBYANIN, V.A., BELYAEV, V. D., TSYRULNIKOV, P. G., SHITOVA, N. B., e SHLYAPIN, D. A., “Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 239, pp. 149-156, 2003.
- SON, I. H., “Study of Ce-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective oxidation of CO in H<sub>2</sub> for application to PEFCs: Effect of gases”, *Journal of Power Sources*, v. 159, pp. 1266-1273, 2006.

- SON, I. H., SHAMSUZZOHA, M., e LANE, A. M., "Promotion of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by new pretreatment for low-temperature preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> for PEM fuel cells", *Journal of Catalysis*, v. 210, pp. 460-465, 2002.
- SON, I. H. e LANE, A.M., "Promotion of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Ce for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>", *Catalysis Letters*, v. 76, N<sup>o</sup> 3-4, pp. 151-154, 2001.
- SONG, C., "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century", *Catalysis Today*, v. 77, pp. 17-49, 2002.
- SOUZA, M. V. M., RIBEIRO, N. F. P. e SCHMAL, M., "Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 425-429, 2007.
- SOUZA, M. V. M., ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M., "Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 204, pp. 498-511, 2001.
- SOUZA, M. O. G., QUADRO, E. B. e RANGEL, M. C., "Propriedades texturais e catalíticas de óxidos de ferro contendo cromo e cobre", *Química Nova*, v. 21, n<sup>o</sup> 4, pp. 428-433, 1998.
- STEELE, B. C. H., e HEINZEL, A., "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, v. 414, pp. 345-352, 2001.
- STEFANIC, G., GRZETA, B., NOMURA, K., TROJKO, R., e MUSIC, S., "The Influence of the thermal treatment on phase development in ZrO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HFO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 327, pp. 151-160, 2001.
- STEFANIC, G., GRZETA, B. e MUSIC, S., "Influence of oxygen on the thermal behavior of the ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", *Materials Chemistry and Physics*, v. 65, pp. 216-221, 2000.
- STEFANIC, G., MUSIC, S., POPOVIC, S., e NOMURA, K., "A study of the of ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by XRD, <sup>57</sup>Fe Mössbauer and vibrational spectroscopies", *Journal of Molecular Structure*, v. 480-481, pp. 627-631, 1999.
- SUH, D. J., KWAK, C., KIM, J-H., KNOW, S. M., e PARK, T-J., "Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over metal added platinum catalysts", *Journal of Power Sources*, v. 142, pp. 70-74, 2005.

- TAKEGUCHI, T., MANABE, S., KIKUCHI, R., EGUCHI, K., KANAZAWA, T., MATSUMOTO, S., e UEDA, W., “Determination of dispersion of precious metals on CeO<sub>2</sub>-containing supports”, *Applied Catalysis A: General*, v. 293, pp.91-96, 2005.
- TANAKA, K., MORO-OKA, Y., *et al.*, ISHIGURE K., YAJIMA, T., OKABE, Y., KATO, Y., HAMANO, H., SEKIYA, S-I., TANAKA, H., MATSUMOTO, Y., KOINUMA, H., HE, H., ZHANG, C., e FENG,Q., “A new catalyst for selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>: Part 1, activation by depositing a large amount of FeO<sub>x</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 92, N<sup>o</sup> 3-4, pp. 115-121, 2004.
- THAMMACHART, M., MEEYOO, V., RISKSOMBOON, T., e OSUWAN, S., “Catalytic activity of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation”, *Catalysis Today*, v. 68, pp. 53-61, 2001.
- TRIPATHI, A. K., KAMBLE, V. S. e GUPTA, N. M., “Microcalorimetry, Adsorption, and Reaction Studies of CO, O<sub>2</sub>, and CO + O<sub>2</sub> over Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Polycrystalline gold catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 187, pp. 332-342, 1999.
- VANDENBERGHE, R. E., DE GRAVE, E., LANDUYDT, C., e BOWEN, L. H., “Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays”, *Hyperfine Interactions*, v. 53, pp. 175-196, 1990.
- WANG, S-P., WANG, X-Y., HUANG, J., ZHANG, S-M., WANG, S-R., e WU, S-H., “The catalytic activity for CO oxidation of CuO supported on Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> prepared via citrate method”, *Catalysis Communications*, v. 8, pp. 231-236, 2007a.
- WANG, S-P., ZHANG, T-Y., WANG, X-Y., ZHANG, S-M., WANG, S-R., HUANG, W-P., e WU, S-H., “Synthesis, characterization and catalytic activity of Au/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 272, pp. 45-52, 2007b.
- WANG, J. B., LIN S-C., e HUANG, T-J., “Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/Samaria-doped ceria”, *Applied Catalysis A: General*, v. 232, pp. 107-120, 2002.
- WATANABE, H., UCHIDA, H., OHKUBO, K., e IGARASHI, H., “Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/zeolite catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, pp. 595-600, 2003.

- WENDT, H., GÖTZ, M., e LINARDI, M., “Tecnologia de Células a Combustível”, *Química Nova*, v. 24, pp. 538-546, 2000.
- WOOTSCH, A., DESCORME, C., ROUSSELET, S., DUPREZ, D., e TEMPLIER, C., “Carbon monoxide oxidation over well-defined Pt/ZrO<sub>2</sub> model catalysts: Bridging the material gap”, *Applied Surface Science*, v. 253, pp. 1310-1322, 2006.
- WOOTSCH, A., DESCORME, C. e DUPREZ, D., “Preferencial oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 225, pp. 259-266, 2004.
- WÖRNER, A., FRIENDRICH, C. e TAMME, R., “Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gás mixtures”, *Applied Catalysis A: General*, v. 245, pp. 1-14, 2003.
- WU, J-C., LIU, D-S., e KO, A-N., “Dehydrogenation of ethylbenzene over TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 20, pp. 191-201, 1993.
- YAN, J., MA, J., CAO, P., e LI, P., “Preferencial oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases over Co-promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Catalysis Letters*, v. 93, N<sup>o</sup> 1-2, pp. 55-60, 2004.
- ZHU, B., GUO, Q., HUANG, X., WANG, S., ZHANG, S., WU, S., e HUANG, W., “Characterization and catalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes-supported gold and copper particles”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 249, pp. 211-217, 2006.

## APÊNDICE

### 1 - PREPARO DO ÓXIDO MISTO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Exemplo para 15g do suporte Fe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>:

$$MM_{ZrO_2} = 123,22 \text{ e } MM_{Fe_2O_3} = 159,69$$

$$m_{ZrO_2} = 0,5 \times MM_{ZrO_2} = 61,61 \text{ g}$$

$$m_{Fe_2O_3} = 0,5 \times MM_{Fe_2O_3} = 79,84 \text{ g}$$

$$m_{\text{total de suporte}} = m_{Fe_2O_3} + m_{ZrO_2}$$

$$m_{\text{total de suporte}} = 141,45 \text{ g}$$

Para preparar 15 de suporte devemos efetuar os seguintes cálculos:

$$141,45 \text{ g de suporte} \rightarrow 61,61 \text{ g de } ZrO_2$$

$$15 \text{ g} \rightarrow x$$

$$x = 6,53 \text{ g de } ZrO_2$$

$$141,45 \text{ g de suporte} \rightarrow 79,84 \text{ g de } Fe_2O_3$$

$$15 \text{ g} \rightarrow x$$

$$x = 8,47 \text{ g de } Fe_2O_3$$

Quantidade de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

$$1 \text{ mol de } ZrO(NO_3)_2 \rightarrow 1 \text{ mol de } ZrO_2$$

$$231,22 \text{ g/gmol} \rightarrow 123,22 \text{ g/gmol}$$

$$\text{massa de } ZrO(NO_3)_2 \rightarrow 6,53 \text{ g de } ZrO_2$$

$$\text{massa de } ZrO(NO_3)_2 = 12,26 \text{ g}$$

Volume de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

$$V(\text{mL}) = 12,26 / (2,19 \times 231,22)$$

$$V(\text{mL}) = 24,20 \text{ mL}$$

Quantidade de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:

$$1 \text{ mol de } Fe(NO_3)_3 \rightarrow 1 \text{ mol de } Fe_2O_3$$

$$404 \text{ g/gmol} \rightarrow 159,69 \text{ g/gmol}$$

$$\text{massa de } ZrO(NO_3)_2 \rightarrow 8,47 \text{ g de } Fe_2O_3$$

$$\text{massa de } ZrO(NO_3)_2 = 21,42 \text{ g}$$

Volume de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:

$$V(\text{mL}) = 21,42 / (0,2 \times 404)$$

$$V(\text{mL}) = 265,1 \text{ mL}$$

## 2 - TPR de H<sub>2</sub>:

### **Cálculo do consumo de H<sub>2</sub> experimental:**

$$\Delta H = (\text{sinal do H}_2/\text{Ar})mV - (\text{sinal do Ar})mV$$

$$\text{Tempo de consumo} = (\text{Área do gráfico}) / (\Delta H)$$

$$\text{Volume de H}_2 \text{ consumido (mL)} = Q * \text{Tempo} * (\text{conc. H}_2) / 60$$

$$\text{Número de mols de H}_2 \text{ consumidos} = p * V / R * T$$

$$\text{Onde } p = 1 \text{ atm; } R = 0,082 \text{ atm.L/mol.K ; } T = 298 \text{ K}$$

## 3 - TPD de CO:

Tabela referente à calibração dos gases utilizados no cálculo das espécies desorvidas.

<b>Calibração dos gases</b>	
Gases	Área Padrão
5% CO/He	3,60133E-10
CO do CO <sub>2</sub>	5,48734E-10
H <sub>2</sub> puro	8,77705E-09
N <sub>2</sub> puro	8,41163E-10
CO <sub>2</sub> puro	5,68357E-09

22,32 μmol → Área padrão

X → Área calculada

**X = quantidade da espécie desorvida no TPD**

## 4 - CÁLCULO do TOF:

Exemplo para X<sub>CO</sub> = 2,4% para o catalisador 1% Pt/ZrO<sub>2</sub>

Reator Diferencial

Massa de catalisador = 0,1096g

CO quimissorvido = 19,9 μmolCO/g<sub>cat</sub>

$$F_{A0} = F_1 * y_{CO} \rightarrow F_{A0} = (100 * 0,01) / 22400 = 4,464 * 10^{-5} \text{ mol/min}$$

$$F_A - F_{A0} = F_{A0} * X_A \rightarrow 4,464 * 10^{-5} * 0,022 = 0,982 \text{ μmoles/min de CO}$$

Taxa = 0,982

0,1009

Taxa = 9,82 μmoles CO/g<sub>cat</sub>.min

$$\text{TOF} = \text{Taxa} / \text{CO}_{\text{quimissorvido}} \rightarrow \text{TOF} = 9,82 / 19,9 = 0,49 \text{ min}^{-1}$$