

OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO EM CORRENTE RICA DE H₂ UTILIZANDO ÓXIDOS
MISTOS PROMOVIDOS COM PLATINA

Carolina Cazelato Gaioto

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro
Março de 2012

OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO EM CORRENTE RICA DE H₂ UTILIZANDO ÓXIDOS
MISTOS PROMOVIDOS COM PLATINA

Carolina Cazelato Gaioto

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, D.Ing.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.

Prof^a. Nadia Regina Camargo Fernandes Machado, D. Sc.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

Prof. André Luis Alberton, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Gaioto, Carolina Cazelato

Oxidação Seletiva de CO em Corrente Rica de H₂
Utilizando Óxidos Mistos Promovidos Com Platina/
Carolina Cazelato Gaioto. – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2012.

XIV, 94 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Martin Schmal

José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa
de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 90-94.

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

*Dedico esta dissertação com carinho e gratidão a minha
família.*

A meus pais Gilberto e Izolina.

A minhas irmãs Renata e Fernanda.

A meu namorado Gabriel por seu amor e paciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças nos momentos de fraqueza, por colocar pessoas maravilhosas em minha vida nos momentos de maior dificuldade, por me ensinar as lições da vida sem deixar rancor ou mágoas, proporcionando-me a sabedoria.

Aos meus queridos pais, Gilberto e Izolina, que sempre lutaram e trabalharam arduamente para proporcionar todas as oportunidades a que venho tendo, por me dar todo o amor e coragem de enfrentar o mundo e seus desafios.

Ao meu namorado Gabriel, o qual não existe palavras para agradecer e dimensionar todo o cuidado, amizade, amor, confiança, companheirismo e apoio.

Aos meus orientadores, Martin Schmal e José Carlos, que me proporcionaram além da aprendizagem, o apoio quando necessário, a motivação e a amizade.

Ao Sr. Jorge Jorge e Sr^a. Vânia Jorge pela ajuda ao me estabelecer no Rio, ao carinho e a preocupação o qual foi essencial e de grande importância ao decorrer deste trabalho.

As minhas irmãs Renata e Fernanda, meu orgulho.

Aos funcionários e professores da Universidade Estadual de Maringá (UEM), local em que conheci pessoas que me orientaram, me apoiaram e motivaram a minha vinda para o RJ e que desejo ter sempre como amigos.

Aos amigos feitos no PEQ e na turma de mestrado 2010.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Carolina Cazefato Gaioto

*Nossa maior glória não está em jamais cair,
mas em levantar a cada queda.”*

Confúcio

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

OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO EM CORRENTE RICA DE H₂ UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS PROMOVIDOS COM PLATINA

Carolina Cazelato Gaioto

Março/2012

Orientadores: Martin Schmal

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foram estudados catalisadores a base de óxidos mistos, promovidos e não promovidos com platina, para a oxidação seletiva do CO em corrente enriquecida com H₂. Os catalisadores de óxidos mistos M_zZr_(1-z)O_x para z = 0.25 e M= Fe, Co e Cu, foram preparados pelo método de co-precipitação dos respectivos nitratos. Os catalisadores promovidos com Pt foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido. Análises de DRX mostraram que todos os óxidos mistos não promovidos e o catalisador 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x apresentaram-se amorfos. Dentro dos catalisadores estudados, o óxido misto de Fe/Zr promovido com platina, apresentou maior atividade nas condições investigadas. A análise de TPD do catalisador Fe/Zr promovido e não promovido com platina apresentou dessorção de CO₂ após a adsorção de CO, sugerindo armazenamento de O₂ na rede cristalina do catalisador. Em relação aos sítios existentes, nota-se que, para o óxido misto de Fe/Zr, não há presença de sítios ácidos, no entanto, quando este óxido foi promovido com platina, apresentou predominância dos sítios ácidos Lewis. Os testes catalíticos mostraram que, na temperatura de máxima conversão de CO, ocorreu a conversão total de O₂, mostrando que parte do oxigênio é usado para oxidar CO e que outra parte é usada para oxidar o H₂. A presença de CO₂ na corrente de alimentação afetou a conversão de CO, sendo ocasionado pela competição do CO e do CO₂ na adsorção na superfície catalítica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SELECTIVE OXIDATION OF CO ENRICHED H₂ RICH STREAMS USING
PLATINUM-PROMOTED MIXED OXIDES

Carolina Cazelato Gaioto

March/2012

Advisors: Martin Schmal

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

In the present study, catalysts based of mixed oxides, promoted and not promoted with platinum were studied in the selective oxidation of CO in H₂-enriched streams. The mixed oxides M_zZr_(1-z)O_x where z is 0.25 and M=Fe, Co and Cu, were prepared by the co-precipitation of the respective nitrates. The catalysts promoted with platinum were prepared with the incipient wetness impregnation. XRD analysis showed that all the mixed oxides synthesized and the catalyst 1.5% Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x are amorphous. Within the group of catalysts studied, the mixed oxide of Fe/Zr promoted with platinum showed superior performance, with the lowest temperature of maximum conversion and also the highest TOF. The analysis of TPD of the mixed oxide with Fe/Zr, promoted and not promoted with platinum, showed CO₂ desorption after the adsorption of CO, suggesting O₂ storage in the crystal lattice of the catalyst. It was noted that the mixed oxide of Fe/Zr showed no presence of acid sites, however, when promoted with platinum, the catalysts showed a predominance of Lewis acid sites. The catalytic tests showed that, at the maximum conversion temperature, the O₂ was completely converted. The intrinsic activity (TOF) varied with the type of catalyst and showed maximum activity for the mixed oxide Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x promoted with platinum. The presence of CO₂ in the feed stream affects the CO conversion.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Lista de Figuras | xi |
| Lista de Tabelas | xiv |
| Capítulo 1 | 1 |
| Introdução..... | 1 |
| 1.1 Motivação | 1 |
| 1.2 Organização da Dissertação | 5 |
| Capítulo 2 | 6 |
| Revisão Bibliográfica..... | 6 |
| 2.2 Catalisadores Promovidos com Platina..... | 7 |
| 2.3 Efeito do Suporte | 10 |
| 2.4 O Efeito dos Promotores..... | 11 |
| 2.5 Óxidos Mistos | 13 |
| 2.6 Comentários Finais | 24 |
| Capítulo 3..... | 25 |
| Materiais e Métodos | 25 |
| 3.1 Método de Preparo dos Catalisadores..... | 25 |
| 3.1.1 Preparo dos Óxidos Mistos | 25 |
| 3.1.2 Preparo dos Óxidos Promovidos com Platina | 26 |
| 3.2 Caracterização dos Catalisadores..... | 27 |
| 3.2.1 Fluorescência de Raios-x (FRX) | 27 |
| 3.2.2 Análise Textural (BET)..... | 28 |
| 3.2.3 Difração de Raios-X (DRX) | 29 |
| 3.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)..... | 29 |
| 3.2.5 Quimissorção de CO | 30 |
| 3.2.6 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO)..... | 32 |
| 3.2.7 Oxidação a Temperatura Programada (TPO)..... | 33 |
| 3.2.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO₂)..... | 33 |
| 3.2.9 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS) | 34 |
| 3.2.10 Espectroscopia Raman | 37 |
| 3.3 Testes Catalíticos..... | 37 |

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 4 | 42 |
| Resultados Experimentais | 42 |
| 4.1 Introdução aos Resultados Experimentais | 42 |
| 4.2 Caracterização dos Óxidos Mistos $M_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ e 1.5% Pt/ $M_{0.25}Zr_{0.75}O_x$, (M= Fe, Co e Cu) | 43 |
| 4.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)..... | 43 |
| (%) – base molar..... | 44 |
| 4.2.2 Análise Textural (BET)..... | 44 |
| 4.2.3 Difração de Raios-X (DRX) | 46 |
| 4.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)..... | 51 |
| 4.2.5 Quimissorção de CO | 55 |
| 4.2.6 Testes Catalíticos dos Óxidos Mistos $M_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ (M= Fe, Co e Cu) 56 | 56 |
| 4.3 Caracterizações Complementares do Óxido Misto 1.5%Pt/$Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ | 62 |
| 4.3.1 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO)..... | 62 |
| 4.3.2 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)..... | 67 |
| 4.3.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO₂)..... | 69 |
| 4.3.4 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS) | 70 |
| 4.3.5 Infravermelho de Piridina | 79 |
| 4.3.6 Espectroscopia Raman | 81 |
| 4.3.7 Testes Catalíticos do Catalisador 1.5% Pt/ $Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ | 82 |
| Capítulo 5 | 86 |
| Conclusões Finais e Sugestões | 86 |
| 5.1 Conclusões Finais | 86 |
| 5.2 Sugestões | 89 |
| Capítulo 6 | 90 |
| Referências Bibliográficas | 90 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1: Conversão e seletividade para Pt-zeólitas. A composição de alimentação em base molar de: 72.74% H_2 , 1.25% CO , 26.01% CO_2 , WHSV=2ml.min ⁻¹ mg ⁻¹ e $O_2/CO=2$. Adaptado de SEBASTIAN <i>et al.</i> (2009)..... | 8 |
| Figura 2.2: Conversão do CO para o catalisador Pt-ETS-10. Na composição de alimentação há 72.74% H_2 , 1.25% CO e 26.01% CO_2 para o gás sem H_2O e de 70.63% H_2 , 1.21% CO , 25.25% CO_2 e 2.9% H_2O em base molar úmida: WHSV=2 ml.min ⁻¹ mg ⁻¹ , e $O_2/CO=2$. Adaptado de SEBASTIAN <i>et al.</i> (2009). ... | 9 |
| Figura 2.3: Conversão do CO em função da temperatura. Condições de reação: massa de catalisador é 140 mg, vazão de 80 mL.min ⁻¹ e a composição da alimentação é de 5% $CO/5\%O_2/He$. Adaptado de SOUZA <i>et al.</i> (2007). | 11 |
| Figura 2.4: Oxidação seletiva do CO em catalisadores suportados com Pt e Pt-Cu. (a) conversão de CO e (b) conversão do O_2 . As condições de reação: 30% H_2 , 1% CO , 1% O_2 , 20% CO_2 , 10% H_2O e balanço em He. Vazão total: 100 ml.min ⁻¹ e massa de catalisador de 200mg. Adaptado de MOZER <i>et al.</i> (2011). | 12 |
| Figura 2.5: Efeito da adição do Co no catalisador Cu-Ce na conversão do CO . Condições de reação: 1% CO , 1% O_2 , 60% H_2 e 38% N_2 , com velocidade espacial de 60.000h ⁻¹ . Adaptado de PARK <i>et al.</i> (2005)..... | 13 |
| Figura 2.6: Curva de conversão do catalisador $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$. Para técnica de preparo via sol-gel com tempo de refluxo de 50 h ($x = 0.25$ em (a), 0.53 em (b) e 0.75 em (c)), 120 h (0.25 (d), 0.5 (e) e 0.75 (f)). Temperatura de calcinação de 500 °C. Vazão de 50 ml.min ⁻¹ . Composição da mistura de reação: 1% CO , 1% O_2 e balanço em He. Adaptado de THAMMARCHART <i>et al.</i> (2001). | 15 |
| Figura 2.7: Conversão de CO catalisadores com 1%Pt (A) e com 0.5%Pt (B) em função da temperatura . (Condição de reação: $CO/O_2 = 2/1$ e velocidade espacial de 16800ml.h ⁻¹ .g ⁻¹). Adaptado de ROH <i>et al.</i> (2004). | 16 |
| Figura 2.8: Perfil de conversão do CO em função da temperatura. Composição de alimentação: 1% CO , 1% O_2 e 98% He. Velocidade espacial de 12000h ⁻¹ . Adaptado de AYASTUY <i>et al.</i> (2010a)..... | 18 |
| Figura 2.9: Perfil de conversão de CO (A) e seletividade (B). Relação ($CO/O_2=1$). Composição da alimentação: 1% CO , 1% O_2 , 60% H_2 e 38% He. Vazão de 200 ml.min ⁻¹ . Adaptado de AYASTUY <i>et al.</i> (2012). | 18 |
| Figura 2.10: Difractograma da amostra $Fe_{0.2}Zr_{0.8}O_x$ calcinada a baixa pressão ($\sim 4 \times 10^{-3}$) em T = 500, 700, 800, 900, 1000 e 1200 °C. Adaptada de STEFANIC <i>et al.</i> (2000)..... | 21 |
| Figura 2.11: Difração de Raios-x do catalisador $Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x$. Adaptado de SCHMAL <i>et al.</i> (2011)..... | 22 |
| Figura 2.12: Conversão em função da temperatura para os catalisadores 1%Pt/ Fe_2O_3 , 1%Pt/ $Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x$, 1%Pt/ $Fe_{0.5}Zr_{0.5}O_x$ e 1%Pt/ $Fe_{0.75}Zr_{0.25}O_x$. Relação W/F = 1. Alimentação de 1% CO , 1% O_2 , 60% H_2 e 38% He. Adaptado de SCHMAL <i>et al.</i> (2011) | 23 |
| Figura 3.1: Representação esquemática de uma unidade multipropósito (AMORIM,2005)..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.2 : Esquema da unidade de testes catalíticos..... | 38 |
| Figura 4.1: Difratoograma do suporte ZrO_2 e catalisador 1% Pt/ ZrO_2 . Adaptado de SCHEUNEMAN (2009). | 47 |
| Figura 4.2: DRX das amostras de Fe/Zr preparadas | 48 |
| Figura 4.3: DRX das amostras dos óxidos mistos à base de Co/Zr..... | 49 |
| Figura 4.4: DRX das amostras de CuO , óxido de Cu-Zr e ZrO_2 . Adaptado de KIKUYAMA et al. (2004)..... | 50 |
| Figura 4.5: DRX das amostras dos óxidos mistos a base de Cu/Zr. | 50 |
| Figura 4.6: Perfil de redução do suporte ZrO_2 e catalisador 1% Pt/ ZrO_2 . Adaptado de SCHMAL et al. (2011). | 52 |
| Figura 4.7: Perfil de redução do suporte Fe_2O_3 e catalisador 1% Pt/ Fe_2O_3 . Adaptado de SCHMAL et al. (2011). | 52 |
| Figura 4.8: TPR referente às amostras que contêm óxidos de Fe e Zr..... | 53 |
| Figura 4.9: TPR- H_2 das amostras que contêm óxidos de Co e Zr. | 54 |
| Figura 4.10: TPR referentes aos óxidos que contém Cu e Zr. | 55 |
| Figura 4.11: Perfil de regime cinético relação massa/vazão ($W/F= 1$) para o catalisador $Co_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 57 |
| Figura 4.12: Conversão do CO para todos os catalisadores. Carga reacional (1% CO , 1% O_2 , 60% H_2 , 10% CO_2 e o restante em He), $m_{cat}=100$ mg e $F=120$ mL.min ⁻¹ | 59 |
| Figura 4.13: Conversão de O_2 para todos os catalisadores. Carga reacional (1% CO , | 60 |
| Figura 4.14: Seletividade para os óxidos mistos promovidos e não promovidos com platina..... | 61 |
| Figura 4.15: Dessorção do CO_2 e do CO para o TPD de CO da amostra $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 64 |
| Figura 4.16: Perfil de dessorção de CO_2 , CO e C para o TPD de CO da amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 65 |
| Figura 4.17: Perfil de dessorção de CO_2 relacionando o suporte e o catalisador..... | 66 |
| Figura 4.18: Perfis referentes ao TPO da amostra $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 67 |
| Figura 4.19: Perfis referentes ao TPO da amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 69 |
| Figura 4.20 : Os perfis do suporte e do catalisador na análise de basicidade através do TPD de CO_2 | 70 |
| Figura 4.21: Espectro de absorção de DRIFTS em câmara fechada com a mistura de 1% CO/He para a amostra $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ mistura 1% CO/He | 72 |
| Figura 4.22: Espectro de absorção de DRIFTS em câmara fechada com a mistura de 1% CO/He para a amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 73 |
| Figura 4.23 : Espectro de absorção de DRIFTS sob fluxo da mistura 1% CO/He para a amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 75 |
| Figura 4.24: Espectro de absorção de DRIFTS do óxido misto não suportado em condição de câmara fechada com a mistura de 1% $CO/1\% O_2/He$ | 76 |
| Figura 4.25: Espectro de absorção de DRIFTS sob fluxo da mistura 1% $CO/1\%O_2/He$ para amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 77 |
| Figura 4.26: Espectroscopia de absorbância de DRIFTS do óxido misto sem platina em câmara fechada com a mistura 1% $CO/1\% O_2/60\% H_2/He$ | 78 |
| Figura 4.27: Espectro de absorção de DRIFTS sob fluxo da mistura de 1% $CO/1\%O_2/60\%H_2/He$ para a amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$ | 79 |
| Figura 4.28: Infravermelho de piridina para a amostra 1.5%Pt/ $Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x$... | 80 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.21: Espectroscopia de Raman para a amostra 1.5%Pt/ Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 82 |
| Figura 4.30: Perfil do Regime cinético para o catalisador 1.5% Pt/ Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x em T=100°C. | 83 |
| Figura 4.31: Influência da presença do CO ₂ na alimentação na conversão do CO. | 84 |
| Figura 4.32: Influência da presença do CO ₂ na alimentação na conversão do O ₂ . | 85 |
| Figura 4.33: Seletividade na presença e na ausência do CO ₂ . | 85 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1: Estudo da composição molar do oxido misto $Fe_zZr_{(1-z)}O_x$, onde Z = m-ZrO ₂ e F = α -Fe ₂ O ₃ . Adaptado de POPOVIC <i>et al.</i> (1996). | 20 |
| Tabela 3.1: Nomenclatura e método de preparo utilizado para produzir os catalisadores..... | 27 |
| Tabela 4.1: Composição química para amostras constituídas por óxidos mistos de Fe/Zr..... | 44 |
| Tabela 4.2: Composição química para amostras constituídas por óxidos mistos de Co/Zr..... | 44 |
| Tabela 4.3: Composição química para amostras constituídas por óxidos mistos de Cu/Zr..... | 44 |
| Tabela 4.4: Análise textural dos catalisadores e suportes. | 45 |
| Tabela 4.5: Quimissorção irreversível de CO após redução a 500°C | 56 |
| Tabela 4.6: Atividade Intrínseca (TOF) dos catalisadores promovidos com platina | 62 |
| Tabela 4.7: Análise quantitativa da dessorção das espécies CO e CO ₂ no óxido misto promovido e não promovido com platina. | 67 |
| Tabela 4.8: Análise quantitativa da basicidade do suporte e do catalisador..... | 70 |

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O planeta Terra vem sofrendo modificações climáticas devido à utilização de energias provenientes de fontes não renováveis, sendo os combustíveis fósseis os principais causadores do desequilíbrio ambiental. Com o aumento da utilização dessas fontes e a previsão de uma futura crise energética, a busca por novas alternativas tornou-se imprescindível para o desenvolvimento sustentável. Segundo CLARK *et al.* (2006), com o crescimento da sociedade há necessidade crescente de produzir energia proveniente de fontes renováveis e trabalhar em prol do desenvolvimento de novas tecnologias.

Com isso, vêm sendo desenvolvidas novas fontes de energia oriundas da biomassa. Considerando as vantagens de um combustível com grande potencial energético cuja utilização não gere poluentes, pesquisadores reconheceram a potencialidade do hidrogênio como um gerador de energia. Contudo, uma pergunta parece ser pertinente: Por que o hidrogênio?

O hidrogênio pode não somente ser produzido com “emissão zero” a partir de combustíveis fósseis, mas pode também ser obtido a partir de outros recursos, dentre eles a biomassa. A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis deve ser considerada como uma “ponte tecnológica” para novos processos, como processos fotoeletroquímicos, biológicos e nucleares (CONTE *et al.*, 2001). Logo, o hidrogênio tem apresentado um excelente potencial para a geração de energia limpa, tornando-se

assim uma estratégia para possível desenvolvimento de uma trajetória sustentável. A distribuição deste tipo de energia pode ser altamente eficiente e de altíssima qualidade, contribuindo para a redução dos impactos ambientais (BARRETO *et al.*, 2003).

Dentre as inovações tecnológicas, pode-se citar a célula a combustível, que é um equipamento eletroquímico em que a energia química é convertida de forma direta para eletricidade. A célula do tipo membrana polimérica, a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), utiliza como combustível o hidrogênio. A operação ocorre em baixas temperaturas (50-100°C) e a tecnologia pode ser aplicada em fontes estacionárias, móveis e veiculares (SONG, 2002).

Segundo WENDT *et al.* (2000), o esquema simplificado de uma célula a combustível pode ser definido como apresentado na Figura 2.1, constituindo-se basicamente de ânodos e catodos de platina ou platina-rutênio suportados em carbono.

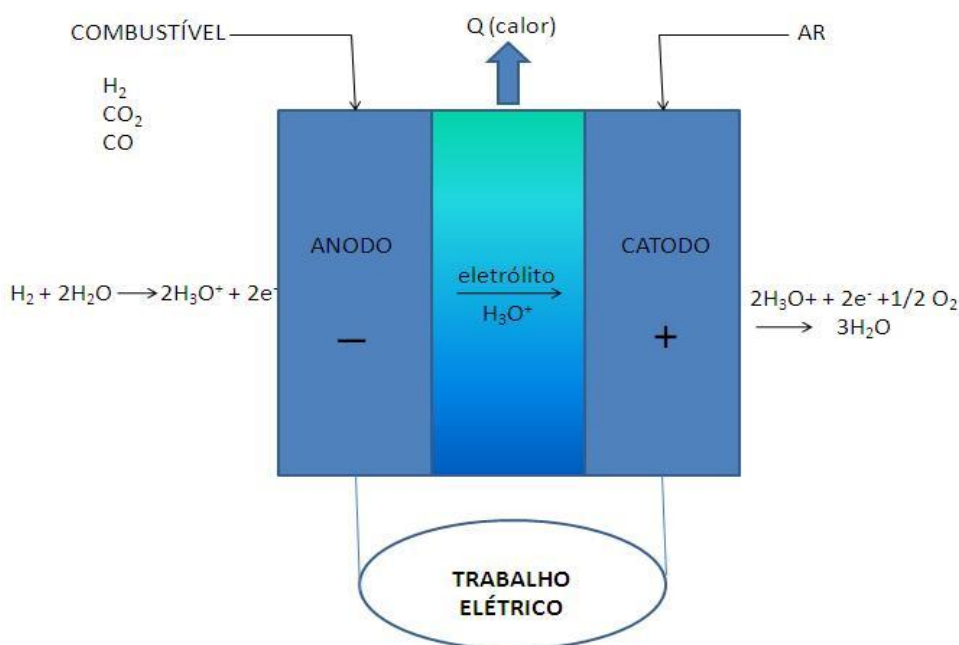
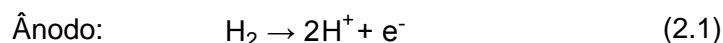
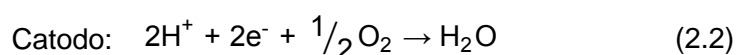


Figura 1.1: Representação esquemática (adaptada) de uma célula a combustível (WENDT *et al.*, 2000).

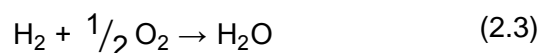
Na célula a combustível, o hidrogênio é oxidado a prótons no anodo, liberando elétrons.



No catodo, considerando-se a membrana da célula como trocadora de prótons, tem-se a seguinte reação:



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



Para muitas aplicações práticas, a célula a combustível H_2/O_2 mais satisfatória é construída ao redor de um polímero sólido, que funciona como eletrólito ácido. Como é muito fino e conduz íons H^+ ou prótons, ele é conhecido como uma membrana de troca de prótons. Cada lado da membrana é ligado ao um eletrodo de carbono poroso impregnado com platina finamente dividida, que funciona como catalisador. Os eletrodos porosos disponibilizam uma área específica muito grande para a reação, favorecendo a difusão do H_2 e O_2 e de vapor d'água na célula (SMITH *et al.*, 2007).

No entanto, um requisito essencial para a utilização do H_2 nestas células à combustível é a remoção do CO, que é um subproduto de reação de reforma. O CO envenena o anodo de platina da célula, reduzindo drasticamente seu desempenho (ZOU *et al.*, 2009). Sendo assim, um dos desafios mais recentes na catálise tem sido o desenvolvimento de catalisadores que sejam capazes de eliminar o CO residual proveniente do processo de produção do H_2 (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Ainda segundo ZOU *et al.* (2009), os métodos químicos de remoção do CO, como na reação SHIFT (tipicamente utilizada na conversão de CO para CO₂), levam a concentrações de 0,5 - 2,0% do CO devido a restrições químicas de equilíbrio.

A reação seletiva do CO (SELOX), também chamada de reação preferencial do CO (PROX), onde a reação que ocorre é a oxidação do CO para formação de CO₂, apresenta vantagem em relação a outros métodos de remoção do CO, devido ao fato da operação ser realizada em baixas temperaturas e em pressão atmosférica (HÖHLEIN *et al.*, 2000).

Segundo WÖRNER *et al.* (2003), as membranas das células combustíveis mais modernas podem tolerar no máximo 50 ppm de CO na corrente de alimentação. Por isso, o hidrogênio rico da mistura gasosa deve ser altamente purificado. Para isso, utiliza-se o princípio da oxidação seletiva do CO, sendo este o método mais adequado na produção em pequenas escalas e aplicações móveis (WÖRNER *et al.*, 2003).

A oxidação seletiva do CO, assim como muitos outros processos catalíticos, tem como desafio fundamental o aumento de atividade e seletividade dos catalisadores PROX/SELOX. O aumento de seletividade é crucial, pois há competição de sítios na adsorção de CO e do H₂, o que pode causar a redução global de eficiência da célula a combustível. Logo, existe a necessidade de desenvolver um catalisador que tenha alta seletividade e atividade em baixas temperaturas; ou seja, dentro da faixa de temperatura característica de funcionamento da célula a combustível (MARQUES *et al.*, 2006).

Existem muitos estudos disponíveis sobre catalisadores à base de óxido misto para reação do tipo SELOX. Devido à existência de vacâncias em sua estrutura, os catalisadores permitem que o oxigênio da rede participe da reação de oxidação (AYASTUY *et al.*, 2010; MAGALHÃES, 2010; RATNASAMY *et al.*, 2004; SCHMAL *et al.*, 2011; SIRICHAIPRASERT *et al.*, 2007; ZOU *et al.*, 2009).

A platina suportada nos catalisadores vem sendo considerada para a eliminação do CO na corrente rica em hidrogênio. Neste caso, o catalisador parece ser mais seletivo para a adsorção do CO ao invés do H₂. (SOUZA *et al.*, 2007)

O objetivo desta dissertação é avaliar catalisadores de óxidos mistos do tipo M_{0.25}Zr_{0.75}O_x e 1.5%Pt/ M_{0.25}Zr_{0.75}O_x (M= Fe, Co e Cu) na oxidação preferencial do CO na mistura reacional composta por uma alimentação rica em H₂, semelhante àquela utilizada na corrente de alimentação das células a combustível. Também foi investigada a influência do CO₂ na corrente de alimentação sobre a atividade e seletividade do catalisador durante a da oxidação seletiva do CO.

1.2 Organização da Dissertação

Esta dissertação apresenta a síntese, a caracterização e a avaliação da atividade catalítica para a reação de oxidação seletiva do CO do catalisador M_{0.25}Zr_{0.75}O_x, com M=Fe, Co e Cu, com e sem promoção com platina. No Capítulo 1 é apresentada a motivação do trabalho e sua organização. No Capítulo 2 é apresentada uma discussão sobre o estado da arte a respeito da reação de oxidação seletiva do CO. No Capítulo 3 apresentam-se os materiais e métodos de análise utilizados, para a síntese, caracterização dos catalisadores e os resultados obtidos. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões a respeito das caracterizações e dos testes catalíticos. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros. No Capítulo 6 são listadas as referências bibliográficas citadas ao longo da dissertação.

Este trabalho foi realizado nos laboratórios do Núcleo de Catálise (NUCAT), pertencente ao Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Oxidação Seletiva do CO

Segundo AYASTUY *et al.* (2007), a reação PROX é um método simples para remoção do CO de correntes ricas em H₂. O método consiste em adicionar o O₂ na corrente de alimentação, de forma que ocorra a reação preferencial com o CO ao invés do H₂. Em outras palavras, visa-se o desenvolvimento de catalisadores altamente ativos para oxidação do CO e que também minimizam o consumo de H₂. As principais reações que ocorrem no sistema são:



A composição do gás de síntese para a reação de deslocamento de água gás a baixa temperatura contém tipicamente de 45 a 75% de H₂, 5 a 25% de CO₂, 0,5 a 2,0% de CO, 5 a 25% de H₂O e certa quantia de N₂ em base molar (AYASTUY *et al.*, 2007). A reação de deslocamento de água-gás e as reações de metanação podem ocorrer simultaneamente como apresentado abaixo:



Os parâmetros operacionais mais significativos para a reação de oxidação seletiva do CO (SELOX) são: a temperatura (25 - 240°C, embora o valor ótimo esteja usualmente entre 25-120 °C; ou seja, na temperatura de funcionamento da célula à combustível), a composição da carga reacional (isto inclui a relação O₂/CO e os teores de H₂O e CO₂, pois estes afetam a seletividade, estabilidade e a atividade catalítica) e a velocidade espacial (2.000-500.000 h⁻¹) (WÖRNER *et al.*, 2003).

2.2 Catalisadores Promovidos com Platina

Na reação de oxidação seletiva do CO, os catalisadores de platina desempenham um papel de grande importância. Como eles foram os primeiros a serem estudados, são considerados catalisadores clássicos quando suportados em óxidos (SCHEUNEMAN, 2009). Nesta seção será apresentada uma síntese sobre o papel da platina em reações SELOX.

Os catalisadores promovidos com metal nobre, como a platina, rutênio e ródio, apresentam bom desempenho nas reações de oxidação seletiva de CO (WÖRNER *et al.*, 2003). A conversão do CO na platina é conhecida por obedecer o modelo cinético de sítio único de Langmuir-Hinshelwood, em que o O₂ e o CO competem pelo mesmo sítio, diminuindo a taxa de reação e aumentando a concentração de CO nas proximidades de razão estequiométrica O₂/CO de 0,5. Quando a platina é adicionada nos catalisadores promovidos com outro metal, geram-se dois sítios ativos que atuam com mecanismos não competitivos. Neste caso, o CO adsorve na platina e o O₂ é adsorvido de forma dissociada no sítio do óxido metálico. Na superfície ocorre a reação do oxigênio e do CO adsorvido em sítios adjacentes, porém diferentes (FARRAUTO *et al.*, 1997; KOROTKIKH *et al.*, 2000).

SEBASTIAN *et al.* (2009) realizaram um trabalho muito interessante sobre zeólitas suportadas com platina para a oxidação seletiva do CO na presença de H₂, CO₂ e H₂O. No estudo, a platina foi suportada nas zeólitas MOR, ZSM-5, FAU e ETS. Os testes catalíticos mostraram que a Pt-FAU e a Pt-ETS foram catalisadores mais ativos e seletivos para a reação SELOX como apresentado na **Figura 2.1**. Eles verificaram também que, na presença de H₂O e CO₂ na corrente de alimentação, ocorreria aumento de atividade, como apresentado na **Figura 2.2**.

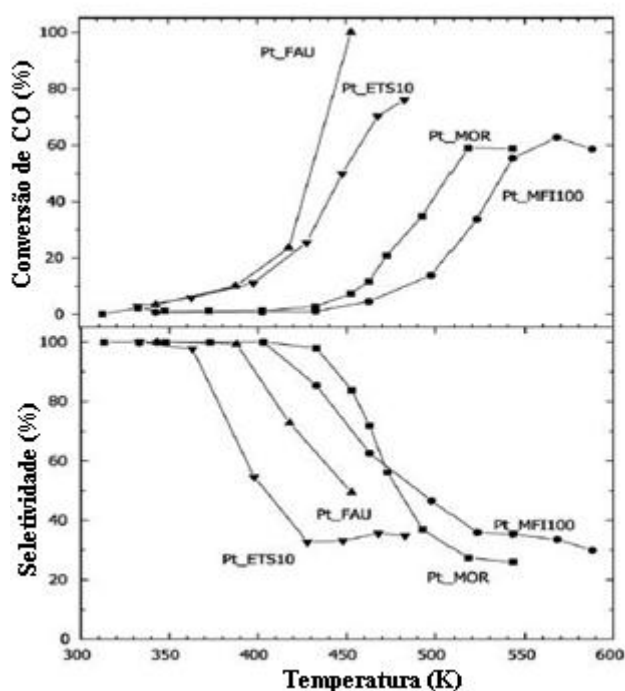


Figura 2.1: Conversão e seletividade para Pt-zeólitas. A composição de alimentação em base molar de: 72.74% H₂, 1.25% CO, 26.01% CO₂, WHSV=2 ml.min⁻¹ mg⁻¹ e O₂/CO= 2. Adaptado de SEBASTIAN *et al.* (2009).

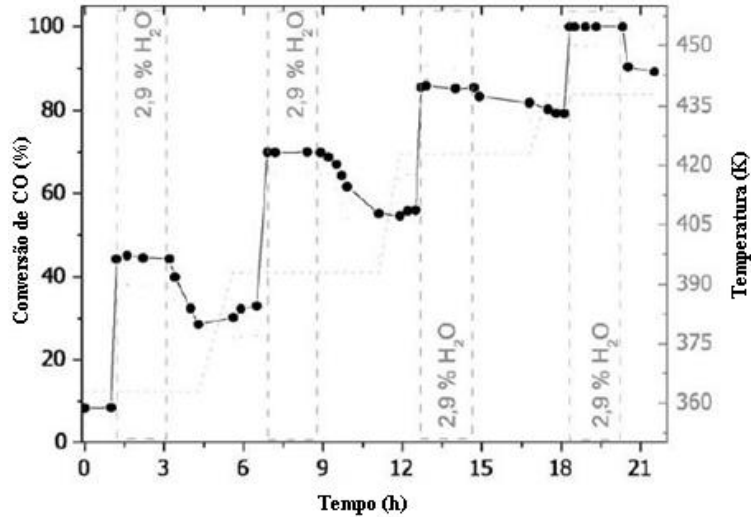


Figura 2.2: Conversão do CO para o catalisador Pt-ETS-10. Na composição de alimentação há 72.74% H_2 , 1.25% CO e 26.01% CO_2 para o gás sem H_2O e de 70.63% H_2 , 1.21% CO , 25.25% CO_2 e 2.9% H_2O em base molar úmida: $WHSV=2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$, e $O_2/CO=2$. Adaptado de SEBASTIAN *et al.* (2009).

MARQUES *et al.* (2006) realizaram um estudo de oxidação seletiva de CO, utilizando catalisadores de Pt e Pt-Sn suportados em nióbia. Os resultados apresentaram alta atividade da nióbia promovida com platina, atingindo a oxidação total do CO em 160 °C. Para outros suportes, como a alumina, a conversão total ocorreria a 230 °C. A nióbia é um suporte redutível, com sítios interfaciais formados no perímetro entre a Pt e o suporte, resultando na formação de sítios duplos em que o CO adsorve na Pt e o oxigênio é ativado no suporte. No entanto, foi relatado que, quando a reação é alimentada por uma vazão rica em H_2 , não ocorre a oxidação total do CO devido ao mecanismo competitivo da oxidação do CO e do H_2 . No estudo não foi verificada a influência do CO_2 e da H_2O na corrente de alimentação sobre conversão de CO.

2.3 Efeito do Suporte

SOUZA *et al.* (2007) estudaram a influência do suporte sobre oxidação seletiva do CO com a adição da platina, para aplicações em células a combustível. Os catalisadores utilizados foram Pt/ZrO₂, Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂. Segundo os testes catalíticos apresentados na **Figura 2.3**, o catalisador de Pt/ZrO₂ resultou no melhor desempenho para oxidação total do CO, com 100% de conversão a 150 °C. A zircônia é um suporte redutível, formando sítios interfaciais ativos na região entre a platina e o suporte. A reação pode ocorrer por mecanismo bifuncional, em que o CO adsorve na Pt e o oxigênio é ativado no suporte. O mesmo mecanismo ocorre no catalisador Pt/CeO₂, mas neste caso a difusão superficial do oxigênio, do catalisador reduzido para a platina, é limitada pelo número superficial de átomos do metal. Os catalisadores de céria e zircônia apresentaram melhor atividade, podendo ocorrer uma forte interação entre o metal e o suporte. No entanto, as conversões de CO foram menores, quando comparadas com as obtidas com os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/Al₂O₃. A redução da oxidação do CO na presença de hidrogênio na corrente de alimentação se dá pelo mecanismo de competição entre o CO e o H₂ pelos sítios de platina.

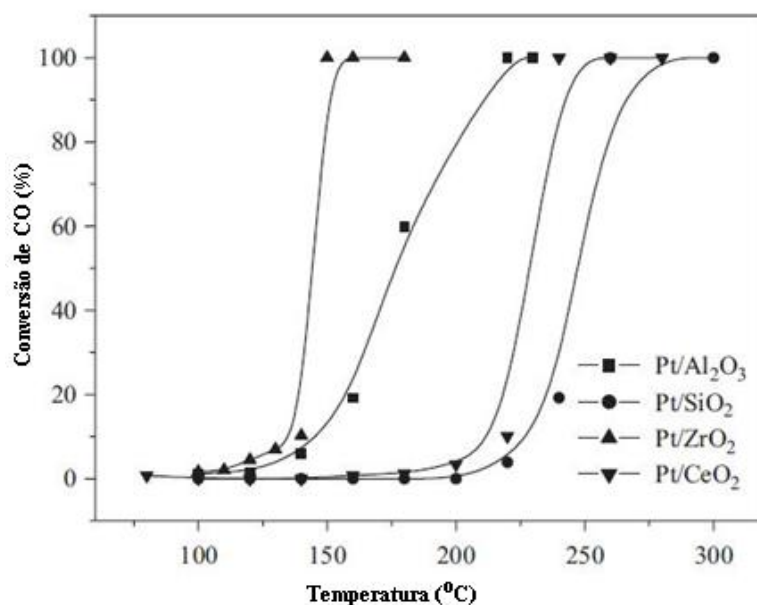


Figura 2.3: Conversão do CO em função da temperatura. Condições de reação: massa de catalisador é 140 mg, vazão de 80 mL.min⁻¹ e a composição da alimentação é de 5%CO/5%O₂/He. Adaptado de SOUZA *et al.* (2007).

Outro trabalho de importância foi o estudo de catalisadores com nanopartículas de ouro suportadas em Al₂O₃, ZrO₂ e em ZrO₂/Al₂O₃ realizado por RIBEIRO *et al.* (2008). Eles verificaram nos catalisadores ZrO₂ e Al₂O₃ a presença de íons Au⁺³ em espécies isoladas. Na ausência do oxigênio, a produção de CO₂ ocorre pelo desproporcionamento do CO e pela reação do CO com o oxigênio da rede cristalina do suporte, com adsorção do CO nos sítios ativos Au⁰ e Au⁺³. No entanto, o catalisador Au/Al₂O₃ apresentou maior atividade nas espécies do ouro metálico do que no catiônico nos testes catalíticos. Nos resultados de isoconversão, o catalisador Au/ZrO₂ resultou no melhor desempenho, sendo mais ativo e seletivo que os demais.

2.4 O Efeito dos Promotores

MOZER *et al.* (2011) realizaram um trabalho que analisou a adição do Cu como promotor nos catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅ para o estudo de reação SELOX. Eles observaram que, quando se promoveu Pt/Al₂O₃ com o Cu, ocorre a redução da

oxidação do CO e aumento de temperatura de oxidação, sugerindo ser devido ao bloqueio dos sítios ativos da Pt ocasionados na adição do Cu. Já para 1%Pt-1%Cu/Nb₂O₅, o resultado da promoção foi positivo, aumentando a oxidação seletiva em temperaturas menores, onde efeitos de geometria e interação bimetálica podem estar envolvidos. Esses resultados estão ilustrados na **Figura 2.4**.

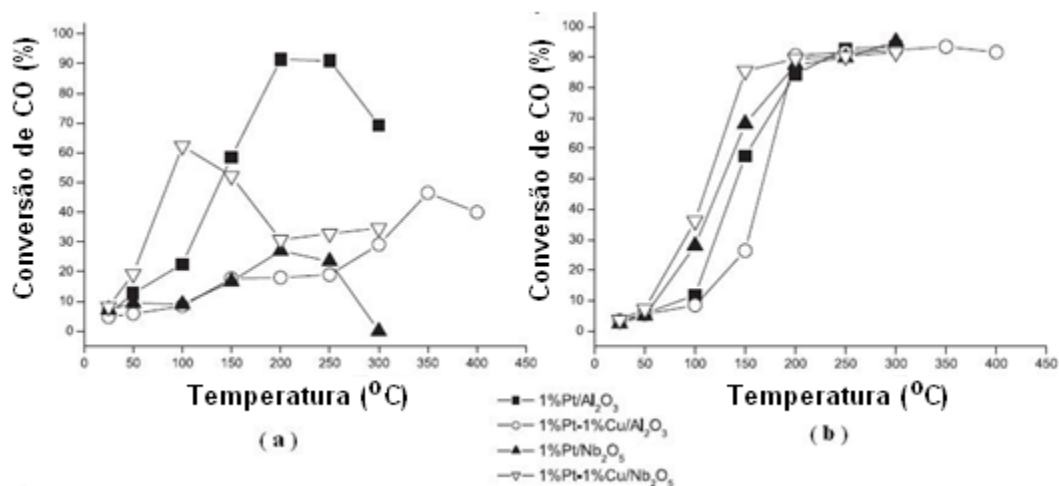


Figura 2.4: Oxidação seletiva do CO em catalisadores suportados com Pt e Pt-Cu. (a) conversão de CO e (b) conversão do O₂. As condições de reação: 30%H₂, 1%CO, 1%O₂, 20%CO₂, 10%H₂O e balanço em He. Vazão total: 100 ml.min⁻¹ e massa de catalisador de 200mg. Adaptado de MOZER *et al.* (2011).

LIU *et al.* (2002) estudaram a oxidação seletiva de CO na presença de hidrogênio, analisando o efeito do catalisador de Pt/alumina promovida com Fe. Os autores verificaram que o óxido de Fe fornece oxigênio para oxidação do CO, aumentando a atividade do catalisador. Através de análises de DRIFITS o estudo mostrou que existe interação entre o óxido de Fe e a Pt na superfície metálica e que há modificação das bandas eletrônicas das partículas de Pt metálica.

PARK *et al.* (2005) verificaram que o Co é ótimo dopante quando adicionado ao catalisador CuCe/ γ -Al₂O₃. Nas condições investigadas pelos autores, o Co reduz a temperatura de conversão de oxidação total do CO de 175 °C para 150 °C, como apresentado na **Figura 2.5**. Os autores também analisaram o efeito da razão CO/O₂,

concluindo que a razão 1/1 apresentou melhor desempenho. Nos testes com adição de CO_2 e H_2O , foi notada a redução do desempenho do catalisador, observando-se uma drástica queda da atividade. Isso se deve ao fato do CO competir na adsorção com o CO_2 , bloqueando os sítios ativos de adsorção da água.

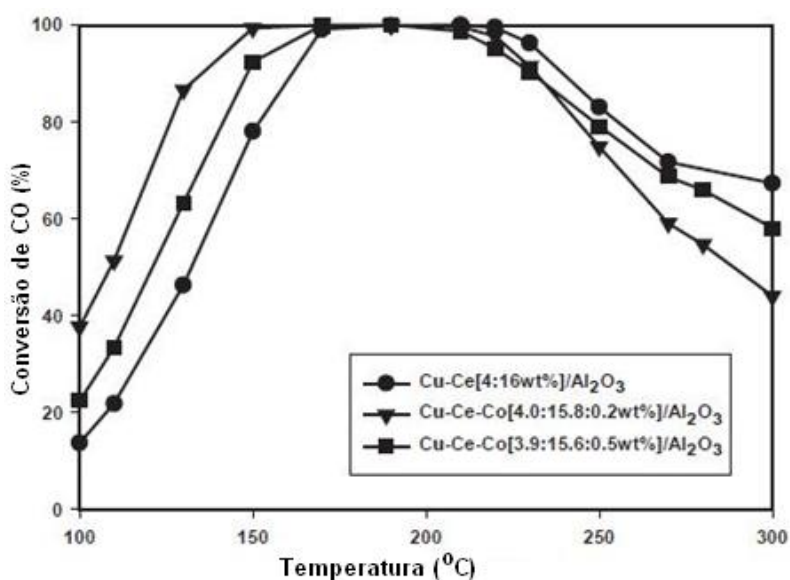


Figura 2.5: Efeito da adição do Co no catalisador Cu-Ce na conversão do CO. Condições de reação: 1% CO, 1%O₂, 60%H₂ e 38% N₂, com velocidade espacial de 60.000h⁻¹. Adaptado de PARK *et al.* (2005).

Um estudo de projeto de catalisadores para oxidação preferencial do CO apresentou semelhanças a respeito do efeito do promotor, utilizando o Fe como promotor no catalisador IrFe/Al₂O₃. Resultados mostraram uma vez mais a bifuncionalidade na reação do tipo SELOX (ZHANG *et al.*, 2008).

2.5 Óxidos Mistos

O uso de óxidos mistos vem sendo muito difundido em trabalhos que tratam da reação SELOX. Esses catalisadores são atraentes por terem baixo custo, podendo ser multimetálicos ou multifuncionais. Tais catalisadores apresentam capacidade de

quimissorver e dessorver diversos compostos gasosos, sendo ativos em reações que envolvam espécies de oxigênio, que são continuamente transferidas da superfície do óxido misto para compostos adsorvidos (GRASSELLI, 2002).

Os óxidos mistos que contêm CeO_2 e ZrO_2 apresentam grande potencial de aplicação como agentes oxidantes, uma vez que a adição de ZrO_2 aumenta a capacidade de estocagem de oxigênio, acentua as propriedades redox, aumenta a resistência térmica e melhora a atividade catalítica em temperaturas mais baixas, alterando as propriedades físicas da estrutura e levando à formação de solução sólida.

ZOU *et al.* (2009) estudaram o uso do óxido misto Cu-Zr-Ce-O para a preparação de catalisadores para a reação de oxidação seletiva. Os autores relataram a importância da capacidade de adsorção do oxigênio e do CO neste tipo de reação em menores temperaturas. O estudo mostrou que a presença de H_2 na alimentação a baixas temperaturas é favorável à reação; No entanto, afeta de forma negativa a oxidação do CO em altas temperaturas. A presença de CO na alimentação e a dopagem de ZrO_2 no óxido misto Cu-Ce-O facilita a redução de espécies Ce^{+4} e a produção de grupos hidroxilas na superfície reduzida de céria. Os sítios ativos deste óxido são devidos principalmente às espécies Cu^+ , sendo que a formação dessas espécies é favorecida na presença de CeO_2 . No entanto, a capacidade redutiva do catalisador é inibida. A presença da ZrO_2 age como dopante no catalisador Cu-Ce-O, aumentando Cu^+ e reduzindo a adsorção de CO_2 na superfície.

Outro trabalho interessante fala do catalisador CuO- CeO_2 - ZrO_2 , em que os autores analisaram a influência da preparação e da composição dos catalisadores sobre o comportamento redutivo e atividade catalítica do CuO suportado em CeO_2 - ZrO_2 na oxidação seletiva do CO com hidrogênio em excesso. A oxidação do CO do CuO em diferentes suportes aumenta na ordem $\text{CuO-ZrO}_2 < \text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2 \leq \text{CuO-CeO}_2$. A alta dispersão facilita a redutibilidade do CuO em CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, sendo

responsável pelas atividade e seletividade superiores, quando comparadas às obtidas com o catalisador CuO-ZrO₂ (RATNASAMY *et al.*, 2004).

THAMMACHART *et al.* (2001) investigaram catalisador Ce_xZr_{1-x}O₂, onde x variou de 0 a 1. Foi relatado que a adição de ZrO₂ retarda o processo de crescimento dos cristais, aumentando a estabilidade térmica dos catalisadores. Os testes catalíticos mostraram a forte dependência da razão Ce/Zr, conforme apresentado na **Figura 2.6**. O catalisador Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ apresentou melhor conversão do CO, fato atribuído pelo autores a sua menor redutibilidade.

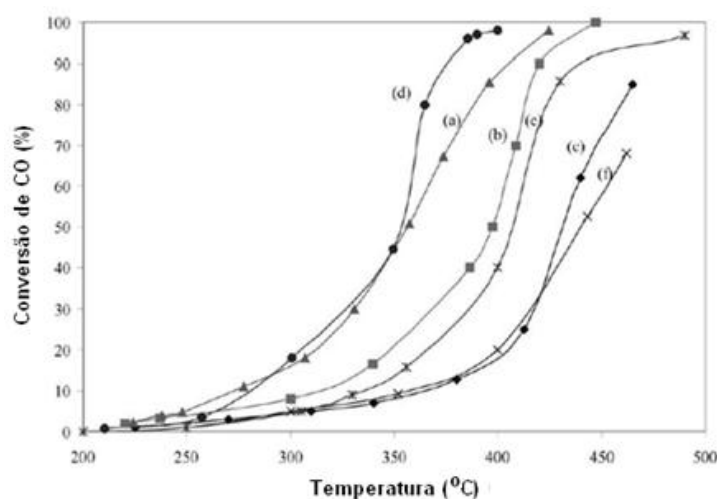


Figura 2.6: Curva de conversão do catalisador Ce_xZr_(1-x)O₂. Para técnica de preparo via sol-gel com tempo de refluxo de 50 h (x = 0.25 em (a), 0.53 em (b) e 0.75 em (c) , 120 h (0.25 (d), 0.5 (e) e 0.75 (f)). Temperatura de calcinação de 500 °C. Vazão de 50 ml.min⁻¹. Composição da mistura de reação: 1%CO,1%O₂ e balanço em He. Adaptado de THAMMARCHART *et al.* (2001).

ROH *et al.* (2004) avaliaram o desempenho do catalisador Pt/CeO₂-ZrO₂ na reação de oxidação do CO, para avaliar o efeito da estrutura do suporte e do teor de Pt sobre a reação, conforme apresentado na **Figura 2.7**, onde também são apresentadas as condições reacionais utilizadas pelos autores. O catalisador 1%Pt/CeO₂ apresentou conversão de 30%, enquanto o catalisador 1%Pt/ZrO₂ a conversão foi insignificante. Os autores atribuíam isto ao fato da céria ter maior

capacidade de estocagem de oxigênio em sua estrutura. O catalisador 1%Pt/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂ (fase tetragonal) apresentou baixo desempenho catalítico. Já o catalisador 1%Pt/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (fase cúbica) resultou na conversão de aproximadamente 80%. Em todos os casos, o trabalho ilustrou a alta seletividade destes catalisadores. A alta atividade atribuída aos catalisadores suportados é devida ao processo redox da interface metal/suporte e à presença de vacâncias de oxigênio. Assim como apresentado anteriormente por THAMMACHART *et al.* (2001), a maior atividade dos catalisadores com teores maiores de Ce está relacionada a capacidade de armazenamento de oxigênio.

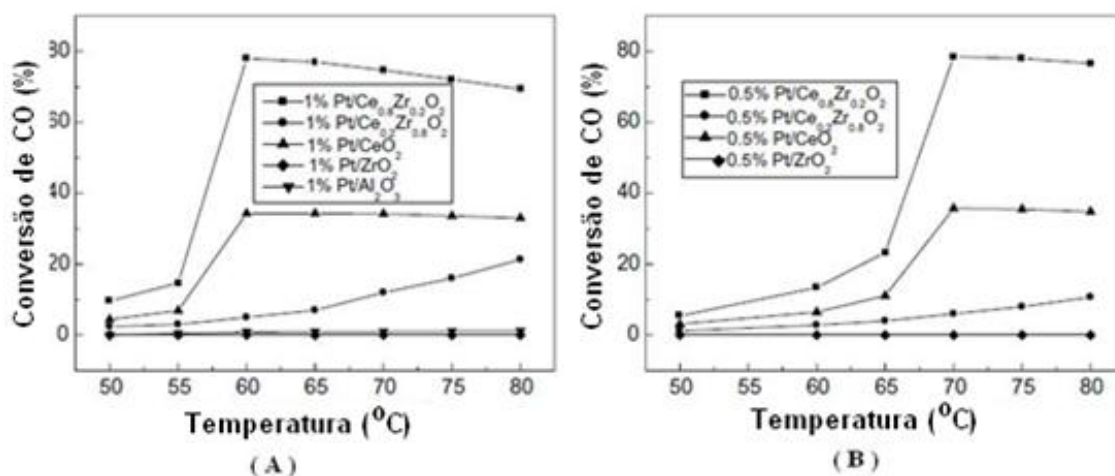


Figura 2.7: Conversão de CO catalisadores com 1%Pt (A) e com 0.5%Pt (B) em função da temperatura. (Condição de reação: CO/O₂ = 2/1 e velocidade espacial de 16800ml.h⁻¹.g⁻¹). Adaptado de ROH *et al.* (2004).

AYASTUY *et al.* (2010b) estudaram o efeito do CuO promovido em óxido Ce_xZr_(1-x)O₂ sobre a reação de oxidação do CO, variando os teores na composição do óxido. Verificaram que o CuO suportado na proporção Ce₁₀₀Zr₀O₂ a apresentou melhor resultado para a oxidação seletiva do CO na ausência de H₂, conforme apresentado na . O CuO, na presença de elevados teores de Ce, resultou em melhor

dispersão. A eficiência catalítica é devida aos sítios ativos presentes na interface Cu-Ce.

Em trabalho posterior AYASTUY *et al.* (2011), analisaram o parâmetro de variação das amostras do catalisador de Ce/Zr foi o teor de Cu, que variou de 7 a 9%. Na reação PROX sem a presença de CO₂ e H₂O, o catalisador com menor teor de Cu apresentou atividade superior. Na presença de 15%CO₂ na corrente de alimentação, a atividade e a seletividade foram afetadas, principalmente no catalisador com menor teor de Cu. Na presença de 10%H₂O na alimentação, ocorreu também a perda de atividade; no entanto, a perda de atividade não foi tão significativa quanto a observada com a adição do CO₂ (AYASTUY *et al.*, 2011).

Em outro estudo, AYASTUY *et al.* (2012) analisaram a atividade desses catalisadores, quando inseriram uma corrente rica em H₂ na alimentação. Os testes foram realizados para diferentes teores de Ce/Zr com CuO suportado, como apresentado na **Figura 2.8**. A conclusão em relação ao melhor catalisador permaneceu a mesma do trabalho anterior; ou seja, os menores teores de Cu favorecem a reação.

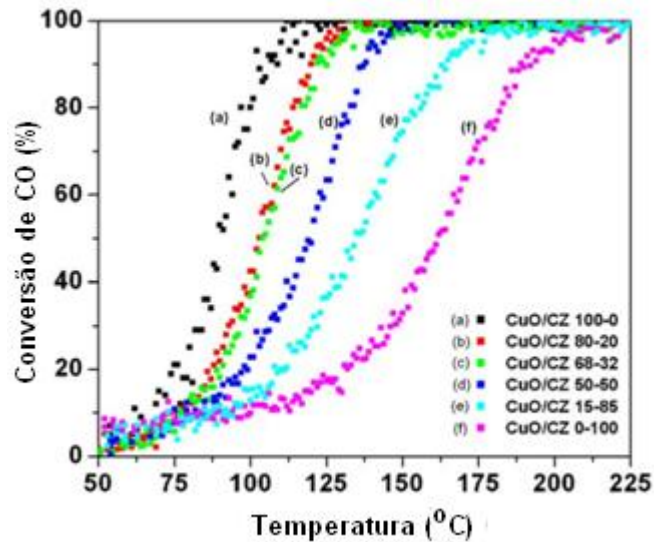


Figura 2.8: Perfil de conversão do CO em função da temperatura. Composição de alimentação: 1% CO, 1% O₂ e 98% He. Velocidade espacial de 12000h⁻¹. Adaptado de AYASTUY *et al.* (2010a).

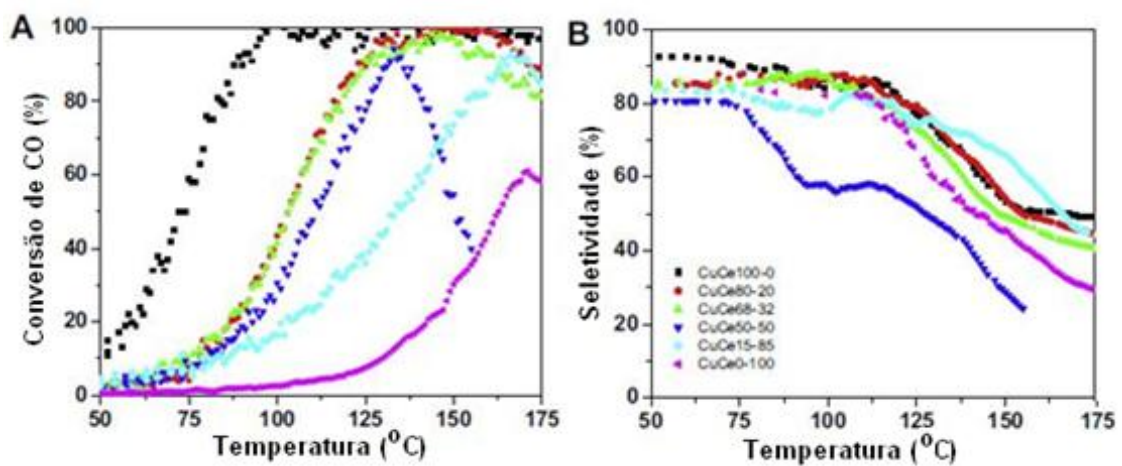


Figura 2.9: Perfil de conversão de CO (A) e seletividade (B). Relação (CO/O₂=1). Composição da alimentação: 1%CO, 1%O₂, 60%H₂ e 38% He. Vazão de 200 ml.min⁻¹. Adaptado de AYASTUY *et al.* (2012).

SCHMAL *et. al.*, (2011) realizaram a síntese, caracterizações e testes de atividade de catalisadores tipo Fe_zZr_(1-z)O_x, sendo os primeiros a testarem estes catalisadores em reações de oxidação seletiva do CO. Catalisadores de óxidos mistos de Fe/Zr encontram importantes aplicações em reações de isomerização de

hidrocarbonetos, hidrogenação do CO, síntese de Fisher-Tropsch e síntese de amônia (POPOVIC *et al.*, 1996). Existem vários trabalhos sobre estes catalisadores, analisando o método de preparo (POPOVIC *et al.*, 1996), o efeito de razão molar de Fe/Zr (STEFANIC *et al.*, 1999), a estrutura cristalina e os efeitos ocasionados pelo tratamento térmico (STEFANIC *et al.*, 2001) no catalisador.

POPOVIC *et al.* (1996) avaliaram a existência de soluções termodinamicamente estáveis de Fe_2O_3 e ZrO_2 , utilizando amostras que foram preparadas pelo método de precipitação dos sais precursores (nitratos de zircônia e ferro) em solução aquosa. Para ocorrer a precipitação, adicionou-se uma solução 25% NH_4OH até atingir o pH 10,4. O precipitado passou por uma centrifuga, seguindo para a etapa de lavagem com água até que a amostra atingisse o pH 7. Em seguida, a amostra foi seca por 12 h na temperatura de 90 °C. As amostras analisadas foram calcinadas nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C por 1h e a 600 °C por 2 h. Foram feitas pastilhas com as amostras em pó, que foram submetidas a um novo tratamento térmico a 900 °C por 2 h, sendo novamente prensadas e aquecidas até 1100 °C por 2 h. Os resultados estão apresentados na **Tabela 2.1**. Os resultados obtidos mostram que, nas frações de Fe_2O_3 que vão de 0 a 0,015, a fase m- ZrO_2 foi dominante. Na região das frações de Fe_2O_3 que vão de 0,03-0,985, ambas as fases (α - Fe_2O_3 e m- ZrO_2) estavam presentes. Finalmente, para frações de Fe_2O_3 entre 0,995 e 1, apenas a fase α - Fe_2O_3 foi identificada.

Tabela 2.1: Estudo da composição molar do óxido misto $Fe_zZr_{(1-z)}O_x$, onde $Z = m\text{-ZrO}_2$ e $F = \alpha\text{-Fe}_2O_3$. Adaptado de POPOVIC *et al.* (1996).

| Amostra | Fração Molar Fe_2O_3 , x | Análise das Fases por DRX |
|---------|----------------------------|---------------------------|
| ZF0 | 0 | m-ZrO ₂ |
| 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 | $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ |

STEFANIC *et al.* (1999) avaliaram a faixa de fração molar de ZrO₂ no preparo do óxido de Fe/Zr na faixa de 0,7 a 0,99 de fração molar de Fe₂O₃. As amostras foram preparadas com os sais precursores, conforme proposto por POPOVIC *et al.* (1996). No entanto, a amostra foi calcinada nas temperaturas de 500, 800 e 1100 °C por 2 h. Os autores verificaram a presença de m-ZrO₂ (monoclínica) e de c-ZrO₂ (cúbica) nas amostras tratadas, sendo verificado também que, ao aumentar o teor de Fe₂O₃, a intensidade de c-ZrO₂ também aumentava na amostra tratada a 500 °C. As amostras tratadas a 800 °C apresentaram o mesmo comportamento da amostra tratada a 500 °C. Nas amostras tratadas a 1100 °C, a m-ZrO₂ apresentou-se como forma dominante.

Em outro estudo, STEFANIC *et al.* (2000) estudaram as fases presentes no sistema ZrO₂-Fe₂O₃ utilizando as mesmas temperaturas de calcinação do trabalho anterior. No entanto, utilizaram baixa pressão durante o processo de preparação. Neste estudo, os autores observaram que as amostras de Fe_{0,2}Zr_{0,8}O_x tratadas a 500

°C eram amorfas, conforme mostra a **Figura 2.10**. STEFANIC *et al.* (2001) também avaliaram o efeito do tratamento térmico sobre as distribuições de fases nas mesmas temperaturas avaliadas anteriormente. Os autores analisaram com o auxílio do método de caracterização de Mössbauer (STEFANIC *et al.*, 2001) a formação de solução sólida, com capacidade de incorporação de Fe^{+3} para o catalisador amorfo com teor de 30% de Fe.

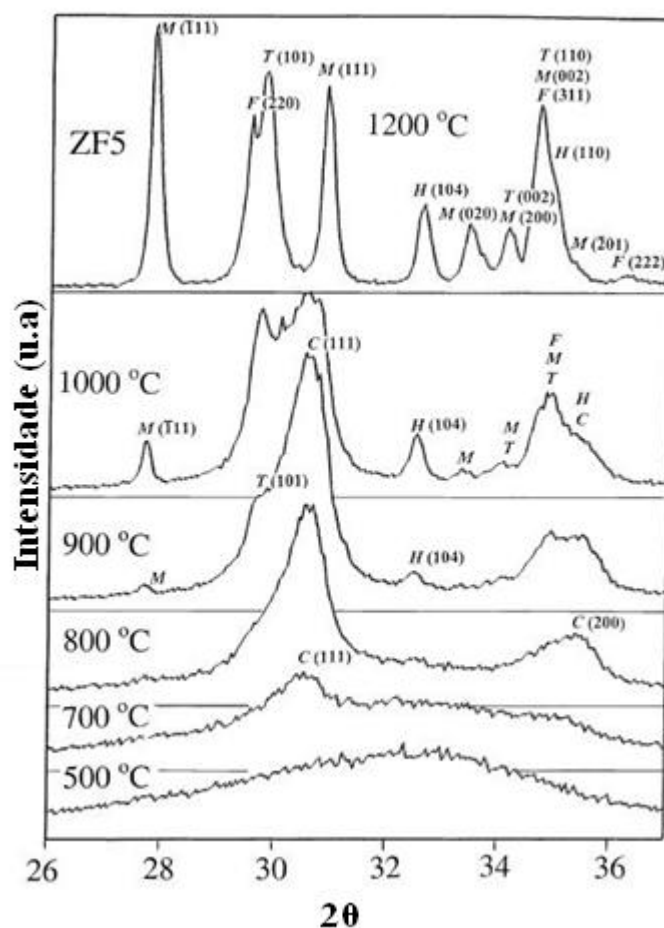


Figura 2.10: Difratograma da amostra $\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_x$ calcinada a baixa pressão ($\sim 4 \times 10^{-3}$) em $T = 500, 700, 800, 900, 1000$ e 1200 °C. Adaptada de STEFANIC *et al.* (2000).

SCHMAL *et al.* (2011) prepararam catalisadores de óxidos mistos de Fe/Zr com teores de 0,25, 0,5 e 0,75 mol de Fe_2O_3 em base molar pelo mesmo método empregado anteriormente por POPOVIC *et al.* (1996), STEFANIC *et al.*

(1999), STEFANIC et al. (2000) e STEFANIC et al. (2001). Baseados nas análises de Difração de Raios-X (DRX), os autores sugeriram a formação de solução sólida no catalisador $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ suportado com 1% de platina, mostrando que a presença da platina não interferiu na estrutura do óxido misto de Fe/Zr, mantendo a estrutura amorfa, como ilustrado na **Figura 2.11**. Esta conclusão é reforçada pela caracterização de Mössbauer, onde foi observada que a formação de óxido misto amorfo e a presença de Fe^{+3} difundida na rede da zircônia.

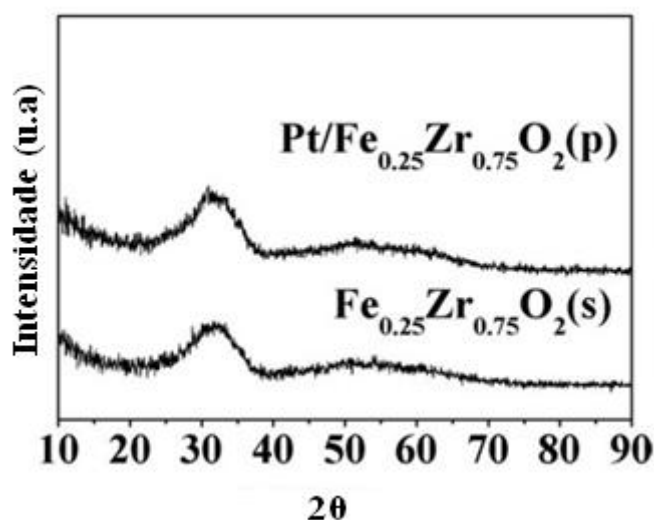


Figura 2.11: Difração de Raios-x do catalisador $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$. Adaptado de SCHMAL et al. (2011).

Baseados em análises de Redução a Temperatura Programada (TPR), SCHMAL et al. (2011) mostraram que a platina suportada no catalisador favorece a redução do Fe_2O_3 em baixas temperaturas. Isto se deve à interação entre o óxido e a superfície da interface metálica. Os autores realizaram testes catalíticos com uma alimentação rica em H_2 e na ausência de CO_2 e H_2O . No teste de oxidação seletiva do CO para os catalisadores 1%Pt/ Fe_2O_3 , 1%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$, 1%Pt/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e 1%Pt/ $\text{Fe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, foram observados máximos de conversão em diferentes temperaturas, como apresentado na **Figura 2.12**. Pode-se observar que o catalisador que mais converte o CO a CO_2 é o 1%Pt/ Fe_2O_3 , seguido do 1%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$. No

entanto, o catalisador com teor molar de 25% de Fe apresenta alta seletividade (56%) a 90 °C, como apresentado na **Figura 2.13**. Os catalisadores apresentaram estabilidade catalítica em testes de 50 h, não apresentando desativação.

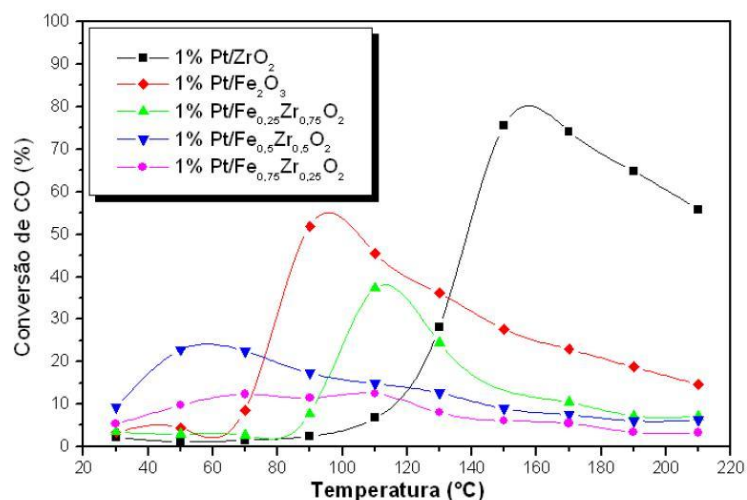


Figura 2.12: Conversão em função da temperatura para os catalisadores 1%Pt/Fe₂O₃, 1%Pt/Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x, 1%Pt/Fe_{0,5}Zr_{0,5}O_x e 1%Pt/Fe_{0,75}Zr_{0,25}O_x. Relação W/F = 1. Alimentação de 1% CO, 1%O₂, 60% H₂ e 38% He. Adaptado de SCHMAL *et al.* (2011).

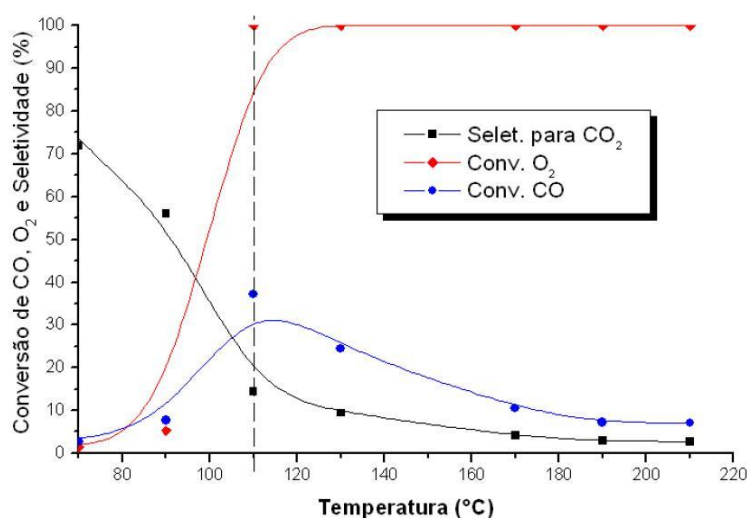


Figura 2.13: Conversão de CO, conversão de O₂ e Seletividade em função da temperatura para o catalisador 1%Pt/Fe_{0,25}Zr_{0,75}O_x. Relação W/F = 1. Alimentação de 1% CO, 1%O₂, 60% H₂ e 38% He. Adaptado de SCHMAL *et al.* (2011).

2.6 Comentários Finais

Os resultados da literatura mostraram que catalisadores à base de óxidos mistos são promissores para a oxidação seletiva do CO na presença de altos teores de H₂, devido à alta capacidade de armazenamento de oxigênio em baixas temperaturas. Os trabalhos mostraram que as propriedades superficiais exercem influência significativa sobre o desempenho do catalisador quanto a atividade e seletividade. As caracterizações desses materiais, bem como os efeitos sobre a atividade e seletividade, não foram ainda suficientemente exploradas. Por essa razão, conclui-se sobre a necessidade de estudar esses catalisadores, executar as caracterizações e interpretar mecanismos superficiais, avaliando-se também a influência da presença do CO₂ na corrente de alimentação.

Os metais escolhidos para a síntese dos óxidos metálicos, ou seja, a escolha do Fe, Co e Cu se justificam por terem raios iônicos muito próximos facilitando a substituição dentro da rede cristalográfica. Podendo assim, realizar um estudo comparativo de desempenho entre os óxidos sintetizados.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Método de Preparo dos Catalisadores

Uma das etapas de maior importância na catálise é a preparação dos catalisadores. Neste trabalho, foram desenvolvidos seis catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos e óxidos metálicos pela técnica de co-precipitação dos sais de nitrato. Esta técnica foi escolhida baseada em trabalhos da literatura, que reporta a técnica como para formação de soluções sólidas termodinamicamente estáveis (POPOVIC *et al.*, 1996). O grupo de pesquisa do Núcleo de Catálise (NUCAT) tem sido bem sucedido na utilização deste método de preparo, obtendo resultados concordantes com a literatura (SCHMAL *et al.*, 2011).

3.1.1 Preparo dos Óxidos Mistos

Óxido misto ($\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_x$): O óxido misto foi preparado a partir dos sais precursores $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em água destilada e misturados. A precipitação foi realizada com a adição de uma solução contendo 25% mol de NH_4OH , até atingir o pH de 10,4. Após a precipitação, foi realizada a lavagem com água destilada, até a obtenção do pH 7,0. A amostra obtida foi seca a 90 °C, por 12 horas e calcinada a 500 °C, usando-se uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ numa mufla programável por 2 horas (POPOVIC *et al.*, 1996).

Pelas razões expostas no estudo da literatura, foi realizada a diluição na proporção molar de 0,25 de Fe para 0,75 de Zr.

Óxido misto ($\text{Co}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_x$): Na elaboração deste óxido misto, utilizaram-se os sais de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com diluição na proporção de 0,25 mol de

Co para 0,75 mol de Zr, para que fosse possível realizar um estudo comparativo com o óxido misto Fe/Zr e analisar o efeito da substituição do metal no suporte e no catalisador. A precipitação foi realizada com uma solução contendo 25% mol de NH_4OH até um pH de 9,0, mesmo valor utilizado por CHEN *et al.* (2010) para o preparo de catalisadores de Co-Ni.

Após a etapa de precipitação, realizou-se a lavagem com água destilada até pH 7,0 pois, além da água neutralizar serve para retirar espécies geradas na precipitação, nesse caso NH_4NO_3 . A amostra obtida foi seca a 90 °C por 12 horas e calcinada a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ na mufla programável por 2 horas.

Óxido misto ($\text{Cu}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_x$): Assim como na elaboração dos óxidos anteriores, os sais foram diluídos em proporções molares de 0,25 e 0,75 os sais de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de forma que fosse possível realizar a comparação com os óxidos mistos de Fe e Co e analisar o efeito do metal. A precipitação foi realizada com uma solução contendo 25% mol de NH_4OH , até atingir o pH 7,0, de forma que não ocorresse a solubilização do Cu na solução. Pelo fato do pH ser neutro, não se realizou a lavagem da amostra. A amostra obtida foi seca a 90 °C, por 12 horas e calcinada a 500 °C, usando-se um taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ em uma mufla programável por 2 horas.

3.1.2 Preparo dos Óxidos Promovidos com Platina

A adição de Pt sobre os suportes foi realizada pelo método de impregnação ao ponto úmido do volume desejado em várias etapas, com intervalos de 30 min entre adições sucessivas e na temperatura de 90 °C . Após a total impregnação, as amostras permaneceram a 90 °C por 12 horas, sendo em seguida calcinadas numa

taxa de 5 °C.min⁻¹ sob fluxo contínuo de ar de 50 mL.min⁻¹ em calcinador de vidro pirex até 500 °C, onde permaneceu por 2 horas.

Na segunda etapa da dissertação, quando foi escolhido o catalisador com melhor desempenho catalítico na menor temperatura, o método de preparo do suporte permaneceu o mesmo; no entanto, quando se realizou a impregnação ao ponto úmido, a etapa de calcinação foi realizada em mufla, na ausência de fluxo de ar, numa taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 500 °C, onde permaneceu por 2 horas.

A **Tabela 3.1** mostra um resumo do preparo dos catalisadores.

Tabela 3.1: Nomenclatura e método de preparo utilizado para produzir os catalisadores

| CATALISADOR | MÉTODO DE PREPARO DO SUPORTE | MÉTODO DE ADIÇÃO DA PLATINA |
|---|---|---|
| 1% Pt/ Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | Co – Precipitação Zr(NO ₃) ₂ .6H ₂ O / FeN ₃ O ₉ .9H ₂ O | Impregnação Seca H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O |
| 1% Pt/ Co _{0.25} Zr _{0.75} O _x | Co – Precipitação Zr(NO ₃) ₂ .6H ₂ O / Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | Impregnação Seca H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O |
| 1% Pt/ Cu _{0.25} Zr _{0.75} O _x | Co- Precipitação Zr(NO ₃) ₂ .6H ₂ O / Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | Impregnação Seca H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O |

3.2 Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 Fluorescência de Raios-x (FRX)

Para determinação da composição química dos suportes e catalisadores (teor de platina, ferro e zircônia), utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). O equipamento utilizado é da marca Rigaku, modelo RIX 3100. O tubo de Raios-X é de Rh e a aquisição de dados foi realizada em um computador. A amostra foi

apresentada em forma de pastilha com aproximadamente 500 mg e 1,8 cm de diâmetro. As amostras não foram pré-tratadas e a análise foi realizada em vácuo.

Esta análise utiliza uma fonte geradora de raios-x, que possui energia suficiente para expulsar os elétrons dos níveis mais internos do átomo. Quando a radiação é absorvida pela amostra, os elétrons são expulsos dos subníveis mais internos dos átomos, deixando as espécies excitadas. Após um período de tempo, o átomo volta ao estado fundamental, pois um elétron de subnível mais externo ocupa o espaço vazio deixado. O processo de liberação na forma de raios-X ou ejeção de outro elétron é acompanhado por um detector. Cada radiação emitida apresenta os comprimentos de onda característicos dos elementos que compõem a amostra, sendo esta, coletada. A medida do comprimento de onda correspondente é possível, quando a radiação incide sobre um cristal analisador conhecido e são medidos os ângulos de difração. Assim, é possível a identificação e a composição dos elementos presentes na amostra a partir da comparação com padrões apropriados.

3.2.2 Análise Textural (BET)

Os métodos de adsorção são de grande importância para determinação da área específica, área metálica, volume e distribuição de poros em materiais porosos, aplicados ou não na catálise heterogênea na catálise heterogênea (SCHMAL, 2011). Para a determinação da área específica, fez-se uso do método clássico de BET. Para determinação das características texturais dos catalisadores e dos suportes, foram realizadas medidas de fisissorção de N₂ empregando-se o método BET. A metodologia experimental consiste no pré-tratamento das amostras, realizando a secagem a 250 °C sob vácuo de 5x10⁻³ torr, por um período de 24 horas. Em seguida, a análise foi efetuada na temperatura de -196 °C em equipamento ASAP modelo 2020 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 no suporte e nos catalisadores. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação proveniente de um tubo de cobre CuK α (30kV e 15 mA). A aquisição de dados foi realizada no intervalo de $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e um tempo de contagem de 1s por passo. A interpretação dos difratogramas dos materiais foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com dados da literatura.

O valor do tamanho do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer (BOND, 1987).

$$d = \frac{K\lambda}{\cos(\theta)L} \quad \text{EQ.3.1}$$

Onde K é a constante de Scherrer e seu valor para a condição utilizada (largura e meia altura do pico) é de 0.89, λ é o comprimento de onda da radiação incidente que no caso é de 1.548\AA , θ é o ângulo de difração escolhido em radianos e L é a largura do pico na meia altura.

3.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)

A técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR) permite investigar, por meio do perfil de redução, a quantidade de H₂ consumido para redução dos catalisadores. Assim, é possível identificar também as espécies precursoras da fase ativa e a redutibilidade de alguns suportes (SCHMAL, 2011).

A análise foi realizada em uma unidade de Sistema Analítico de Multipropósito, equipada com um detector de condutividade térmica (TCD) e um reator de quartzo aquecido por um forno cerâmico, controlado por um programador linear de

temperatura Therma TH 90 DP 202-000. Inicialmente, uma massa próxima a 150 mg de amostra foi tratada, utilizando Argônio (Ar) puro numa vazão de 30 mL.min⁻¹, sendo aquecida numa taxa de 10 °C.min⁻¹ até 250 °C, permanecendo nesta temperatura por um período de 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada até atingir a temperatura ambiente sob fluxo de Ar. Então, o reator foi colocado em posição de *by-pass* para realizar a calibração e a estabilização do inerte (Ar), utilizado como referência, e da mistura composta por 1,52% H₂/Ar (v/v), posteriormente utilizada na redução. Após a estabilização, as amostras foram submetidas ao fluxo de uma mistura de H₂/Ar numa vazão de 30 mL.min⁻¹ e aquecidas numa taxa de 10 °C.min⁻¹ até atingir 1000 °C. A variação de H₂ foi monitorada por intermédio da medida de condutividade térmica com um sistema de aquisição de dados que registra o sinal (mV) em função do tempo. O consumo total de H₂ foi calculado pela integração da área da curva de vazão em função do tempo, na forma (SCHMAL, 2011):

$$n_{H_2} = \frac{v \left(\frac{mL}{min} \right) \cdot t(s) \cdot y_{H_2} \cdot \left(\frac{1}{60} \right)}{R \cdot T} \quad \text{EQ.3.2}$$

onde R= 82,05 atm.mL.mol⁻¹.K⁻¹, T= 298 K, y_{H₂} é a fração molar de hidrogênio, nH₂ é o número de mols de H₂, v é a vazão do H₂ e t é o tempo, dado pela equação 3.3:

$$t(s) = \frac{(area\ da\ curva\ de\ consumo\ de\ H_2) \cdot (mV \cdot s)}{\left(sinal\ da\ mistura\ \frac{H_2}{Ar} \right) - (sinal\ de\ Ar) (mV)} \quad \text{EQ. 3.3}$$

3.2.5 Quimissorção de CO

As medidas de Quimissorção de CO permitem avaliar a capacidade de adsorção dos catalisadores, fornecendo ainda o número de sítios ativos presentes no catalisador (SCHMAL, 2011). A quimissorção das amostras foi realizada no

equipamento ASAP 2020 Q Micromeritics. O experimento consistiu em três etapas consecutivas: tratamento, redução e análise.

A massa de amostra utilizada foi sempre de aproximadamente 500 mg. Na etapa de tratamento, realizou-se primeiro a secagem do material a 250 °C por 30 min, seguindo-se a aplicação de vácuo a 4.10⁻⁶mmHg. A etapa de redução ocorreu sob fluxo de 10% H₂/Ar, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 500 °C, onde permaneceu por 30 min. Ainda em 500 °C, foi realizado vácuo por 1h. A isoterma de CO foi obtida na temperatura ambiente, variando-se a pressão de 50 a 500 mHg.

Para o cálculo da área metálica, foi utilizada a expressão (SCHMAL, 2011):

$$S'_m = \frac{N_s}{[L]} \quad \text{EQ.3.4}$$

onde [L] é a densidade máxima de sítios, ou o número de átomos metálicos superficiais por m². Para a platina, o valor de [L] é igual a 0,96x10¹⁹ átomos/m² (SCHMAL, 2011), N_s é o número de sítios superficiais; ou seja, o número de moléculas adsorvidas quimicamente. Considerando-se o teor do metal, tem-se:

$$S_m = \frac{N_s}{y \cdot [L]} \quad \text{EQ. 3.5}$$

Para o cálculo da dispersão, considera-se a equação:

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_t} \cdot 100 \quad \text{EQ. 3.6}$$

onde D é a dispersão e N_t é o número total de átomos, dados pela equação a seguir

$$N_t = \frac{y \cdot m_{cat}}{M} \cdot N_A \quad \text{EQ. 3.7}$$

onde N_A é o número de Avogrado, y é a fração do metal suportado e m_{cat} é a massa de catalisador e M é a massa atômica do metal considerado.

3.2.6 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO)

Esta técnica permite a caracterização superficial de catalisadores e serve para determinar qualitativamente e quantitativamente se as moléculas são adsorvidas irreversivelmente sobre os catalisadores (SCHMAL, 2011). A aparelhagem utilizada é a de uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas modelo Balzer QMS 200, como mostrado na **Figura 3.1**.

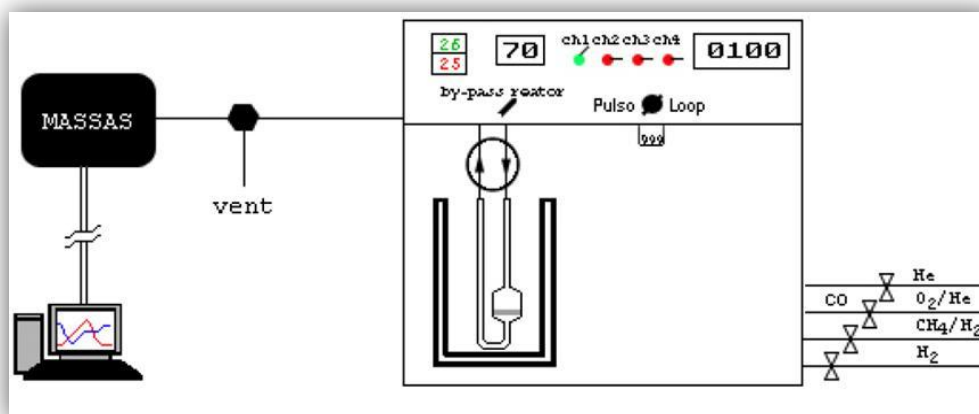


Figura 3.1: Representação esquemática de uma unidade multipropósito (AMORIM, 2005).

O TPD - CO consistiu em cinco etapas:

- Tratamento – secagem das amostras (~100 mg) sob fluxo de He (30 mL.min⁻¹) a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente, permanecendo em 250 °C por 30 min.
- Redução – utilizou-se uma mistura de 10% H₂/Ar (30 mL.min⁻¹), com uma taxa de 10 °C.min⁻¹, a partir de temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo a 500 °C por 30 min. Após os 30 min, foi trocada a mistura da redução por He, mantendo-se o sistema por mais 30 min a 500 °C, seguido de resfriamento até atingir a temperatura ambiente.
- Adsorção – realizou-se a adsorção sob o fluxo constante de 5% CO/He por 30 min na temperatura e pressão ambiente.

- Limpeza – foi necessária a remoção do CO fisissorvido, mantendo-se o fluxo de He por 60 min na temperatura e pressão ambiente.
- Dessorção com o aumento linear da temperatura – finalizou-se então o procedimento, realizando um aumento linear da temperatura a partir da temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Registrou-se, então, a intensidade do pico de dessorção, a temperatura em que a ela ocorria e a quantidade de CO adsorvida.

3.2.7 Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

O objetivo deste método é verificar a formação de carbono após a reação por intermédio da queima (SCHMAL, 2011). A metodologia empregada foi realizada imediatamente após o TPD de CO, na mesma unidade, realizando-se um aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ com um gás contendo 5% O₂/He.

3.2.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

O objetivo desta análise é fazer a avaliação da interação e da força de adsorção entre a molécula e a superfície do catalisador. Nesta análise, o CO₂ é utilizado como molécula sonda para verificar a basicidade do catalisador. O equipamento utilizado foi a unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas da Pfeifer, modelo Balzers QMS 200, descrita anteriormente e usada para conduzir a análise de TPD de CO.

O TPD de CO₂ foi realizado conforme as etapas a seguir:

- Tratamento –secagem das amostras (~100 mg), sob fluxo de He (30 mL.min⁻¹) a 250 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a partir de temperatura ambiente, permanecendo a 250 °C por 30 min.

- Redução – utilizou-se uma mistura de 10% H₂/Ar (30 mL.min⁻¹), com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a partir da temperatura ambiente, até 500 °C permanecendo a 500 °C por 30 min. Após os 30 min, foi trocada a mistura da redução por He, mantendo-se o sistema por mais 30 min a 500 °C, sendo em seguida resfriado até atingir a temperatura ambiente.
- Adsorção – realizou-se a adsorção sob o fluxo de 30 mL.min⁻¹ de CO₂ puro por 30 min na temperatura e pressão ambiente.
- Limpeza – foi necessária a remoção do CO₂ fisissorvido, mantendo-se o fluxo de 30 mL.min⁻¹ de He por 60 min.
- Dessorção com o aumento linear da temperatura – finalizou-se então o procedimento com o aumento linear da temperatura desde a temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.2.9 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Esta técnica possibilita a análise *in situ* de diversos sistemas catalíticos. A partir dela, é possível obter informações a respeito das modificações ocorridas na superfície dos catalisadores, verificando possíveis interações entre os metais e seu suporte (SCHMAL, 2011).

As análises em condição de câmara fechada foram realizadas no equipamento Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4 cm⁻¹ e detector MCT-A), com acessório de reflectância difusa com aquecimento e janelas de ZnSe. A faixa espectral utilizada foi de número de onda de 650 a 4000 cm⁻¹. As análises realizadas sob fluxo de misturas gasosas, foram avaliadas no equipamento da PerkinElmer, modelo Spectrum 100 FT-IR Spectrometer (resolução 4 cm⁻¹ e detector MCT-A), com acessório de reflectância difusa com aquecimento e janelas de ZnSe.

A metodologia utilizada foi dividida em:

- Tratamento –secagem da amostra sob fluxo de He a 250 °C por 30 min, para remoção da umidade. Após o tratamento a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente.
- Redução – foi realizada sob aquecimento a 10 °C.min⁻¹ da amostra com fluxo da mistura 10% H₂/He, a partir da temperatura ambiente, até que se atingisse 500 °C, permanecendo a 500 °C por 30 min.
- Limpeza – ainda a 500 °C, foi realizada limpeza sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de He por 30 min, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente.
- Leitura dos Espectros – as leituras foram realizadas em câmara fechada e sob fluxo.

A primeira leitura foi realizada logo após o resfriamento, sob fluxo de He e na temperatura ambiente. Feito isto, ainda na temperatura ambiente, as amostras foram expostas a um fluxo da mistura de 1% CO/ He por um período de tempo de 2 min, obtendo-se assim um novo espectro. Terminada esta etapa, foram realizados aquecimentos nas temperaturas de 90, 100 e 120 °C para o óxido misto promovido com platina e de 90, 100, 120, 170 e 200 °C para o óxido misto. As amostras permaneceram em cada temperatura, por um período de 10 min, quando estava em câmara fechada, e de 2 min, quando estava sob fluxo. Após este período de tempo, os espectros foram coletados. Após a última temperatura de cada análise com a mistura, realizou-se uma limpeza sob fluxo de He por 15 min.

Este procedimento de análise foi realizado para as misturas de 1% CO/ 1% O₂/ He e com a mistura de 1% CO/ 1% O₂/ 60% H₂/He.

3.2.10 Infravermelho de Piridina

A adsorção de bases é uma forma comum de determinar a acidez de um catalisador sólido. As interações entre os sítios ácidos e básicos podem ser quantificadas de diversas formas, sendo frequente o uso de técnicas de espectroscopia de infravermelho (FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

A acidez de um óxido pode ser avaliada a partir de conceitos clássicos de Brönsted e Lewis; ou seja, pela capacidade de doar um próton e aceitar elétrons respectivamente. Logo, a presença destes sítios nas superfícies dos óxidos pode ser evidenciada por medidas espectroscópicas, a partir da adsorção de moléculas com afinidade pelos sítios ácidos da superfície dos óxidos (SCHMAL, 2011).

Quando se utiliza a piridina, o estudo do espectro nos números de onda entre 1400 a 1600 cm^{-1} informa a existência de três bandas de adsorção, referentes à piridina ligada aos sítios de Brönsted (1540 cm^{-1}), aos centros de Lewis (1450 cm^{-1}) e à soma dos centros de Brönsted e de Lewis (1490 cm^{-1}) (FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

Foi realizado inicialmente o tratamento da amostra sob fluxo de H_2 desde a temperatura ambiente até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo a 500 °C por 30 min. A adsorção da piridina foi então realizada na temperatura de 150 °C, permanecendo a 150 °C por 60 min. Após este tempo, foi coletado o espectro. A dessorção foi realizada nas temperaturas de 250, 350 e 450 °C. A amostra permaneceu por um período de 30 min em cada temperatura, obtendo-se então o espectro ao final de cada condição.

A forma utilizada para calcular a concentração de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis foi realizada com o auxílio da razão dos valores encontrados para cada integração das áreas entre 1420-1470 cm^{-1} (acidez de Lewis) e 1515-1565 cm^{-1} (acidez de Brönsted) (SCHMAL, 2011). O cálculo realizado é descrito a seguir. Os sítios de Lewis podem ser detectados em 1450 cm^{-1} (LAS), enquanto os sítios de Brönsted (BAS) podem ser detectados em 1540 cm^{-1} . A banda em 1490 cm^{-1} é

referente à relação entre os sítios de Lewis e Brønsted e pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\frac{LAS}{LAS + BAS} \quad \text{EQ. 3.8}$$

onde LAS representa o total de sítios ácidos de Lewis, obtidos pela integração da área da banda posicionada em 1450 cm^{-1} , e BAS representa o total de sítios básicos de Brønsted, obtido pela integração da área da banda posicionada em 1540 cm^{-1} .

3.2.10 Espectroscopia Raman

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar depósitos carbonáceos após a reação. Os espectros de Raman foram obtidos na temperatura ambiente, utilizando o equipamento LabRam HR-UV800/Jobin-Yvon, com resolução de $1 \mu\text{m}^3$, equipado com um laser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$), detector de condutividade térmica (operando a $-70 \text{ }^\circ\text{C}$) e microscópio Olympus BX41. Foram utilizadas as lentes objetivas de 50x e 100x.

3.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa foram realizados testes para comparar o desempenho dos catalisadores sob diferentes condições padrões. Com base nos resultados obtidos, selecionou-se o catalisador que apresentou o melhor desempenho na menor temperatura possível de reação. Com este catalisador particular, foram realizados testes específicos para analisar a conversão do CO e oxigênio com e sem a presença do CO_2 na corrente de alimentação; estudar o efeito da concentração de platina; e estudar os possíveis mecanismos superficiais durante na reação de oxidação seletiva do CO por análises de DRIFTS.

Todos os testes catalíticos foram realizados em uma unidade experimental desenvolvida no NUCAT, conforme esquematizado na **Figura 3.2**.

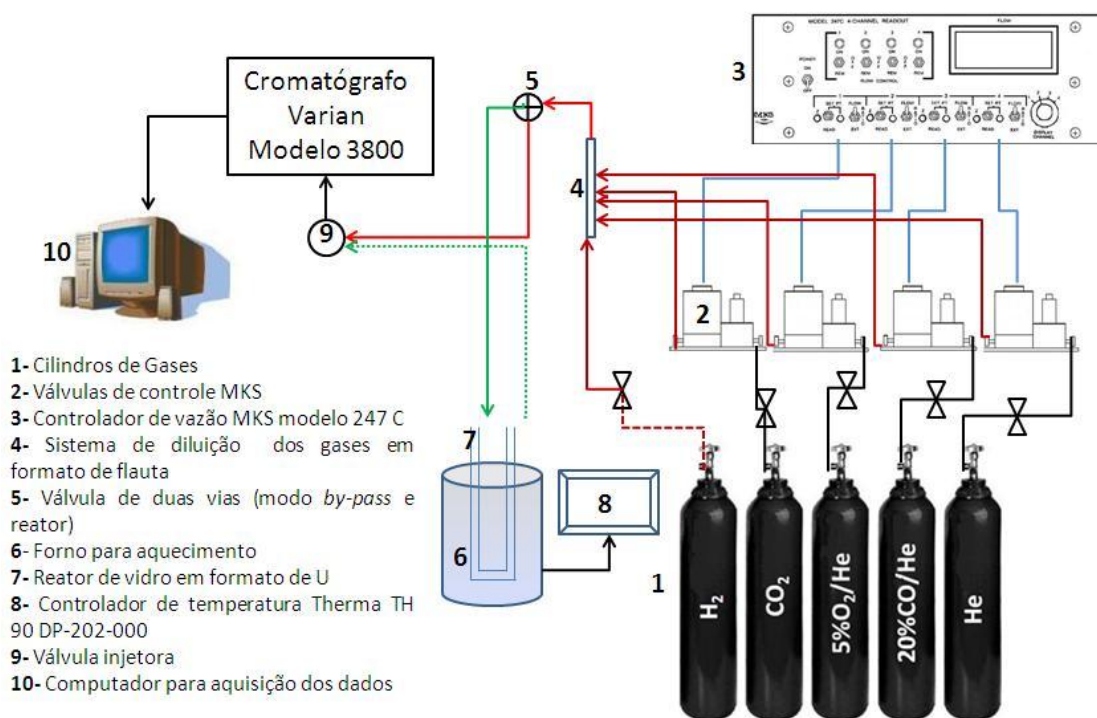


Figura 3.2 : Esquema da unidade de testes catalíticos.

As reações de oxidação seletiva do CO foram realizadas sob pressão atmosférica num reator de vidro em formato de U, em uma unidade acoplada a um cromatógrafo a gás VARIAN CP3800, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID) ligados em série. As colunas poraplot-Q e de peneira molecular (PM) foram conectadas em paralelo para separação dos gases. O método consistiu em executar uma combinação no jogo de válvulas para obter o valor das concentrações de todas as espécies na corrente de saída. O injetor operou sempre a 120 °C. O fluxo de He nas colunas foi mantido constante e igual a 25 mL.min⁻¹. A temperatura do detector TCD foi sempre mantida a 160 °C e a temperatura do filamento foi sempre mantida em 210 °C.

Em todas as reações, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de secagem sob fluxo de He, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, da temperatura

ambiente até 250 °C, permanecendo constante a 250 °C por 30 min para a eliminação da umidade presente. Após a secagem, fez-se o resfriamento até a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada a ativação da amostra sob fluxo de H₂, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo a 500 °C por 30min. Na temperatura de 500 °C, realizou-se a limpeza da amostra com um fluxo de He por mais 30 min, realizando-se então um resfriamento até a temperatura ambiente.

Após a limpeza e o resfriamento, a válvula de gás (que se encontrava na posição reator) era posicionada na posição *by-pass*, para que as linhas de alimentação do controlador de vazão da mistura gasosa fossem abertos, possibilitando os devidos ajustes e estabilização da carga. A massa de catalisador utilizada foi sempre igual a 100 mg. As vazões foram selecionadas após a determinação do regime cinético como descrito no Capítulo 4.

As injeções da carga foram iniciadas durante o período de estabilização da corrente da mistura gasosa. O número de injeções não foi estipulado a priori, sendo este número determinado em função dos resultados observados nos cromatogramas. Após estabilização dos valores da vazão de carga, a válvula de gás foi posicionada para a posição reator, para então serem realizadas as reações. Todas as reações foram realizadas em triplicata, sendo possível avaliar a reprodutibilidade dos testes realizados com os diferentes catalisadores.

Nas análises realizadas na ausência de CO₂, a carga de alimentação possuía 1% CO, 1% O₂ e 60% H₂, sendo o restante completado com He. Nos testes realizados com a presença de CO₂ a mistura de entrada no reator continha de 1% CO, 1% O₂, 10% CO₂ e 60% H₂, sendo o restante completado com He.

Para a análise dos dados, foi utilizada a metodologia sugerida para os balanços de massa para reatores diferenciais de leito fixo, que admite baixas conversões e taxa constante ao longo do reator.

$$F_{A0} - F_{AS} + r_A \Delta W = 0 \quad \text{EQ. 3.9}$$

onde F_{A0} e F_{AS} são as vazões molares do componente A na entrada e na saída do reator, respectivamente. Logo:

$$(-r_A) = \frac{F_{A0} - F_{AS}}{\Delta W} \quad \text{EQ. 3.10}$$

Se a reação ocorre sem a variação do número de mols:

$$(-r_A) = \frac{(C_{A0} - C_{AS})}{\Delta W} v_0 \quad \text{EQ. 3.11}$$

onde v_0 é a vazão volumétrica de alimentação. A hipótese de não variação do número de mols com a reação é válida para altos graus de diluição usados em todos os testes que minimizam os efeitos de variação de volume pela cinética.

Como:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad \text{EQ. 3.12}$$

então:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_{AS}}{F_{A0}} \quad \text{EQ. 3.13}$$

ou ainda :

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_{AS}}{C_{A0}} \quad \text{EQ. 3.14}$$

Assim, considerando o alto grau de diluição e baixas conversões a conversão de CO (xCO), conversão de O₂ (xO₂) e a seletividade (SCO₂) podem ser calculadas como:

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{saida}}{[CO]_{entrada}} \times 100 \quad \text{EQ. 3.18}$$

$$X_{O_2} (\%) = \frac{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{saída}}{[O_2]_{entrada}} \times 100 \quad \text{EQ. 3.19}$$

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{0.5([CO]_{entrada} - [CO]_{saída})}{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{saída}} \times 100 \quad \text{EQ. 3.20}$$

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Introdução aos Resultados Experimentais

Neste Capítulo, são discutidos os resultados de caracterizações dos óxidos mistos. A Seção 4.2 apresenta o estudo dos óxidos $M_{0.25}Zr_{0.75}O_x$, para $M = Fe, Co$ e Cu , promovidos ou não com platina. São analisados os resultados das caracterizações por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), fisissorção de N_2 , redução por Redução a Temperatura Programada (TPR). A natureza dos sítios ativos de Pt é estudado por quimissorção de CO e quimissorção. Também nesta seção são apresentados os testes catalíticos para investigação do efeito do metal, a partir dos quais foi escolhido um catalisador para uma investigação mais detalhada. Os testes catalíticos foram realizados na presença de 10% de CO_2 na corrente de alimentação, contendo também 60% de H_2 , 1% de CO, 1% O_2 e o restante em He. Com base nos testes catalíticos, foi selecionado o catalisador com melhor desempenho para um estudar as propriedades superficiais, armazenamento de oxigênio e os efeitos a sobre a oxidação seletiva do CO.

A Seção 4.3 contém caracterizações por: dessorção a Temperatura Programada de CO (TPD-CO), Oxidação a Temperatura Programada (TPO), espectroscopia de Reflectância Difusa de Raios-X (DRIFTS), TPD de CO_2 e Infravermelho de Piridina para o catalisador escolhido a partir dos resultados da Seção 4.2.

4.2 Caracterização dos Óxidos Mistos $M_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ e 1.5% Pt/ $M_{0.25}Zr_{0.75}O_x$, (M= Fe, Co e Cu)

4.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química dos óxidos mistos foi determinada por FRX. Os resultados estão expostos nas **Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3** para as amostras constituídas por óxidos de Fe/Zr, Co/Zr e Cu/Zr respectivamente.

Para o óxido de Cu/Zr o método de preparo mostrou-se efetivo, já que o teor real ficou próximo ao nominal. No caso dos óxidos Co/Zr e Fe/Zr o valor analisado obteve um teor inferior de Co e Fe respectivamente na composição.

As discrepâncias de valores ocorrem, devido ao fato de haver perda de massa no preparo, principalmente nas etapas de lavagem, filtração, ajuste do pH bem como erros no preparo das soluções dos sais precursores. A variação do valor teórico também é atribuído a presença de HfO_2 no precursor, composto que foi identificado e quantificado quimicamente em valor próximo a 2% em todas as amostras. A presença de HfO_2 foi evidenciada anteriormente na literatura por SCHEUNEMAN (2010) para o mesmo método de preparo dos catalisadores.

O método utilizado para a adição de platina mostrou-se eficaz, pois os valores reais ficaram próximo aos valores teóricos desejados. Nota-se também, a presença de cloro residual proveniente do precursor de platina utilizado.

Tabela 4.1: Composição química para amostras constituídas por óxidos mistos de Fe/Zr

| Amostras | Teor nominal (%) | | | Teor real (%) | | | |
|--|------------------|------------------|--------------------------------|---------------|------------------|--------------------------------|-----------------|
| | Pt | ZrO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Pt | ZrO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Cl ⁻ |
| Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | - | 75 | 25 | - | 76 | 20 | - |
| 1.5%Pt/ Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 1.5 | 98.5 | | 1.7 | 73 | 19 | 2.1 |

(%) – base molar.

Tabela 4.2: Composição química para amostras constituídas por óxidos mistos de Co/Zr

| Amostras | Teor nominal (%) | | | Teor real (%) | | | |
|--|------------------|------------------|-----|---------------|------------------|-----|-----------------|
| | Pt | ZrO ₂ | CoO | Pt | ZrO ₂ | CoO | Cl ⁻ |
| Co _{0.25} Zr _{0.75} O _x | - | 75 | 25 | - | 79 | 17 | - |
| 1.5%Pt/ Co _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 1.5 | 98.5 | | 1.8 | 76 | 16 | 2.2 |

(%) – base molar.

Tabela 4.3: Composição química para amostras constituídas por óxidos mistos de Cu/Zr

| Amostras | Teor nominal (%) | | | Teor real (%) | | | |
|--|------------------|------------------|-----|---------------|------------------|-----|-----------------|
| | Pt | ZrO ₂ | CoO | Pt | ZrO ₂ | CuO | Cl ⁻ |
| Cu _{0.25} Zr _{0.75} O _x | - | 75 | 25 | - | 73 | 23 | - |
| 1.5%Pt/ Cu _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 1.5 | 98.5 | | 1.7 | 70 | 22 | 2.3 |

(%) – base molar.

4.2.2 Análise Textural (BET)

A análise textural dos diferentes óxidos mistos com e sem platina realizada por meio dos ensaios de fisissorção com N₂ é apresentada na **Tabela 4.4**

Tabela 4.4: Análise textural dos catalisadores e suportes.

| CATALISADOR | AREA ESPECÍFICA (m ² /g) | DIÂMETRO DE PORO (Å) |
|---|-------------------------------------|----------------------|
| Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 156 | 47,73 |
| 1.5%Pt/Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 136 | 52,48 |
| Co _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 95 | 66,82 |
| 1.5%Pt/Co _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 70 | 77,10 |
| Cu _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 118 | 27,42 |
| 1.5%Pt/Cu _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 31 | 58,64 |

Comparando-se os resultados obtidos para os óxidos mistos com e sem platina, observa-se significativa redução da área específica e significativo aumento do diâmetro de poro após a impregnação de platina. As áreas específicas encontradas para o óxido misto promovido e não promovido com platina a base de Fe/Zr estão de acordo com dados da literatura (SCHEUNEMAN, 2009), sendo que Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x apresentou área específica de 185 m²/g_{cat}. A área específica reportada para a amostra 1%Pt/ Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x foi igual a 164m²/g_{cat}, muito maior que o valor obtido no presente trabalho. O menor valor de área específica encontrado para os óxidos promovidos com platina preparados neste trabalho possivelmente se deve ao fato do teor de platina ser 50% maior do que o valor utilizado no estudo anterior (SCHEUNEMAN, 2009).

Para os suportes e catalisadores à base de Co/Zr pode ser feita uma comparação direta com dados publicados na literatura. Sabe-se que a área específica para o óxido de cobalto é de 59 m²/g_{cat} para a forma CoOOH, de 55 m²/g_{cat} para a forma Co₃O₄ e de 5 m²/g_{cat} para a forma CoO (TANG *et al.*, 2008a). Já a área específica da ZrO₂ obtida pelo método de decomposição térmica do hidróxido de

zircônio a 600 °C por 2 h foi igual a 62 m²/g_{cat} (SOUZA *et al.*, 2001) sendo o mesmo valor encontrado por SCHEUNEMAN (2009) ao calcinar nitrato de zircônia 500 °C por 2 h sob fluxo de ar. Verifica-se, assim, que o óxido misto preparado no presente trabalho apresenta área específica muito superior à área específica dos óxidos preparados em separados, mesmo após a promoção com platina.

Os valores das áreas específicas obtidos para os catalisadores à base de Cu/Zr mostraram-se, também, coerentes, com os valores reportados na literatura. Para uma relação de CuO₂ de 55% e de ZrO₂ de 44%, verificou-se uma área específica de 101 m²/g_{cat} (SILVEIRA, 2006), enquanto para catalisadores com razão Cu/Zr 1:1, a área específica foi de 96 m²/g_{cat} (KIKUYAMA *et al.*, 2004). Ambos os catalisadores foram preparados pelo método de co-precipitação dos nitratos dos respectivos metais e precipitados com solução de amônia 25% até o pH 7,0.

A redução da área específica dos catalisadores após a impregnação da platina deve-se ao fato que parte da platina fica depositada nos poros da estrutura porosa do suporte. Simultaneamente, esse fenômeno contribui com o aumento do tamanho médio dos poros porque os poros de menor diâmetro são mais facilmente bloqueados pelas partículas de platina formadas. Esse resultado tem sido observado de forma consistente na literatura para grande parte de catalisadores produzidos por impregnação.

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-x é de grande importância para a caracterização de óxidos mistos, pois a técnica permite verificar o fenômeno de segregação de fases e comprovar a obtenção (ou não) de uma solução sólida.

A **Figura 4.1** apresenta difratogramas referente ao suporte (ZrO₂) e ao catalisador (1% Pt/ ZrO₂) apresentados na literatura (SCHEUNEMAN, 2009).

Observa-se uma estrutura cristalina bem definida, formada por células monoclinicas e cúbicas que são pouco afetadas pela promoção com platina.

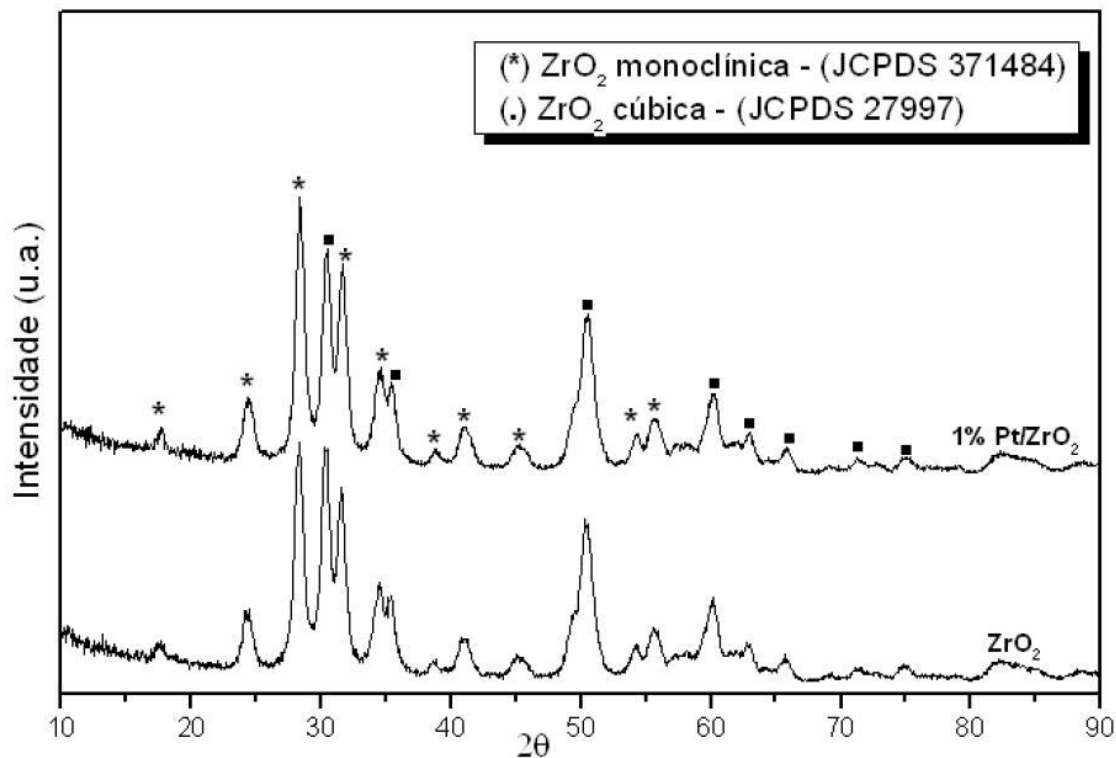


Figura 4.1: Difractograma do suporte ZrO₂ e catalisador 1% Pt/ZrO₂. Adaptado de SCHEUNEMAN (2009).

Os dados experimentais obtidos no presente trabalho e referentes ao óxido misto de Fe/Zr para o suporte e para o catalisador são apresentados na **Figura 4.2**. Nem o suporte nem o catalisador de platina apresentaram picos, indicando que o sistema é amorfo. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que o tamanho médio das partículas cristalinas é muito pequeno, não sendo detectadas no equipamento, ou que a mistura metálica desorganiza a estrutura cristalina do material. Esses dados concordam com os resultados apresentados na literatura para suportes similares contendo 25% Fe (SCHEUNEMAN, 2009) e frações molares superiores a de 20% e inferiores a 30% de Fe (STEFANIC *et al.*, 2001) mostraram a possível formação de solução sólida, apresentando em análises de DRX estrutura amorfa.

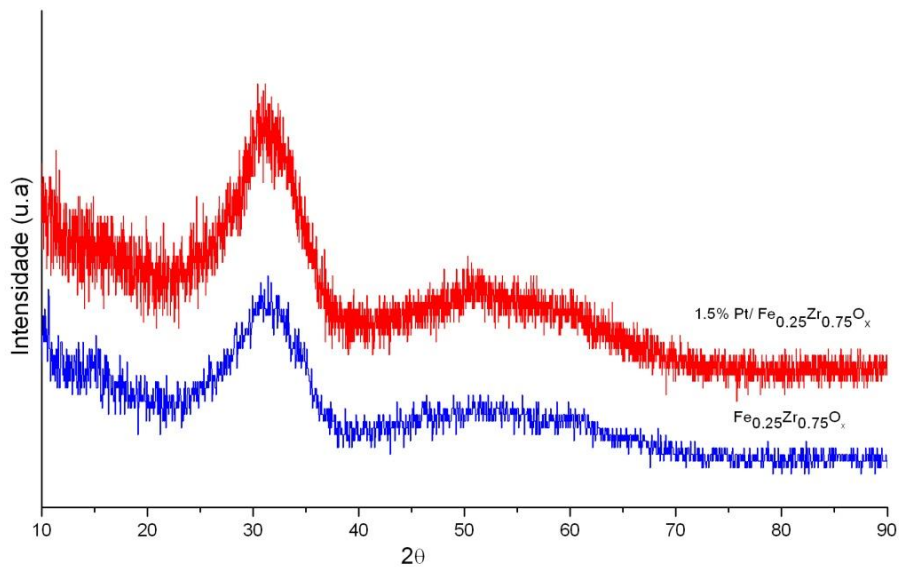


Figura 4.2: DRX das amostras de Fe/Zr preparadas .

Para o óxido misto e óxido misto promovido com platina de Co/Zr, os difratogramas obtidos no presente trabalho são apresentados na **Figura 4.3**. Para o suporte, como no caso do suporte à base de Fe/Zr, verifica-se a ausência de picos, indicando uma estrutura amorfa, resultante do tamanho de partículas pequeno ou desorganização da estrutura cristalina. Verificou - se também, que ao adicionar a platina e submeter a amostra a um novo tratamento, ocorreu a segregação de cristais de ZrO_2 com a forma cúbica, com os principais picos posicionados em $(30.48^\circ, 36.87^\circ, 50.85^\circ, 60.44^\circ, 63.43^\circ)$, e com forma monoclinica de acordo com pico posicionado em 35.31° . Essa alteração na estrutura cristalina esta compatível com a redução da área superficial com a promoção com a platina. A presença da platina desfaz pelo menos parte da solução sólida.

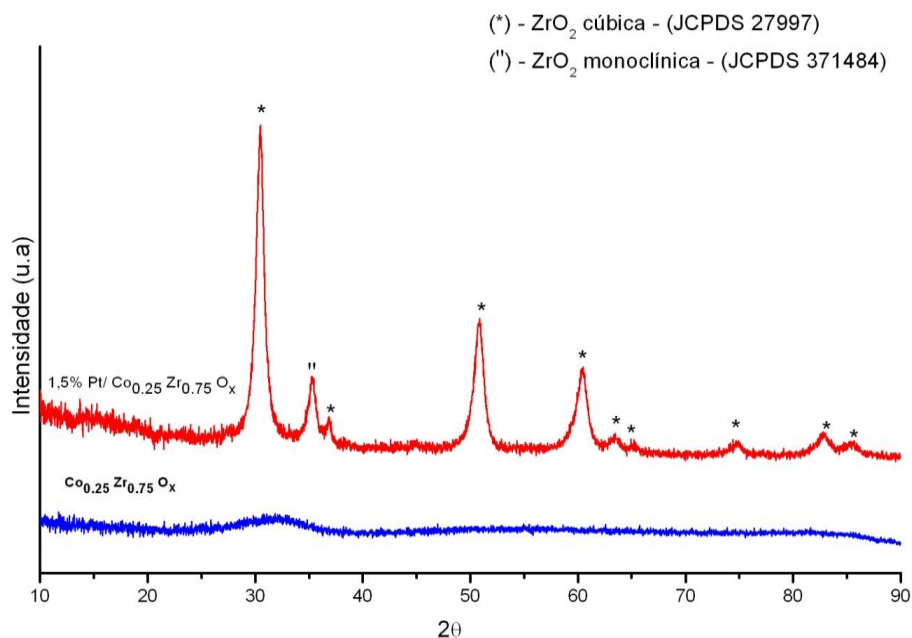


Figura 4.3: DRX das amostras dos óxidos mistos à base de Co/Zr

O suporte e o catalisador à base de óxido misto Co/Zr e o suporte e o catalisador à base do óxido misto Cu/Zr apresentaram comportamentos similares em relação ao DRX. O suporte composto por óxido misto Cu_{0.25}Zr_{0.75}O_x também apresentou estrutura amorfa, por causa do tamanho de partículas muito pequeno ou da desorganização da rede cristalina. Na literatura foi constatado que, para um teor de 50% de Cu, pode ocorrer pequena segregação de CuO, conforme apresentado na **Figura 4.4**, havendo contudo alta dispersão do Cu (KIKUYAMA *et al.*, 2004; SILVEIRA, 2006). O fato de não ocorrer a segregação de CuO no óxido misto Cu/Zr preparado no presente trabalho deve-se, provavelmente, ao teor menor de Cu em relação ao estudo apresentado na literatura, e citado anteriormente. O método de preparo dos suportes foi igual em ambos os trabalhos.

O catalisador preparado com óxido misto de Cu/Zr apresentou os mesmos picos de segregação do catalisador preparado à base do óxido misto Co/Zr, uma vez que os diâmetros do cristalito calculados nos dois casos ficaram bem próximos, sendo de 97.9 Å para o catalisador 1.5% Pt/Cu_{0.25}Zr_{0.75}O_x e de 97.3 Å para o catalisador

1.5% Pt/ $\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$. Pode-se concluir em ambos os casos, que os picos são referentes à segregação do ZrO_2 , apresentada na **Figura 4.5**.

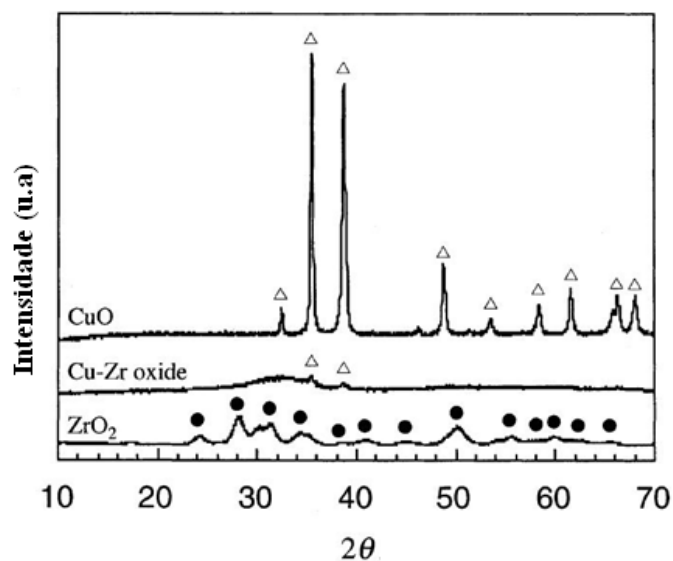


Figura 4.4: DRX das amostras de CuO, óxido de Cu-Zr e ZrO_2 . Adaptado de KIKUYAMA et al. (2004)

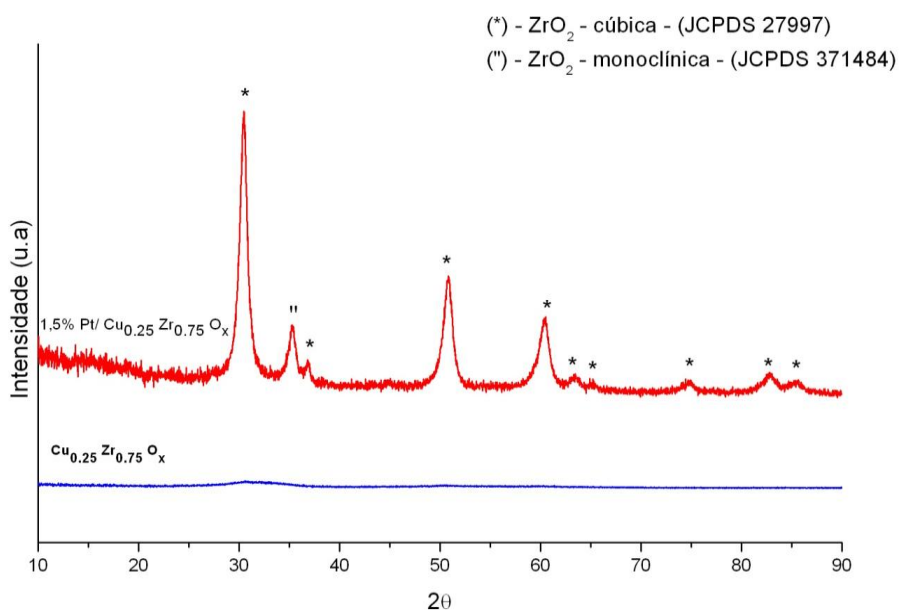


Figura 4.5: DRX das amostras dos óxidos mistos a base de Cu/Zr

4.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂)

Os resultados obtidos com a técnica de TPR – H₂ podem fornecer informações sobre os estados de oxidação dos metais do complexo catalítico, as interações existentes entre o metal e o óxido misto, indicar a formação de ligas em catalisadores bimetalicos e permitir a estimação de parâmetros cinéticos. A interpretação proposta neste trabalho usa a temperatura dos picos de redução, o número de picos observado e o consumo do gás redutor (SCHMAL, 2011).

Resultados de TPR para os catalisadores à base de ZrO₂ e Fe₂O₃ podem ser encontrados na literatura, conforme mostrado na **Figura 4.6** e na **Figura 4.7**. O suporte ZrO₂ apresenta pico pouco pronunciado de redução, quando passa do estado Zr⁺⁴ para o estado Zr⁰ a 738 °C. Quando se adiciona a platina, o perfil de redução apresenta três picos, sendo que o primeiro pico é suficiente para garantir a redução parcial do óxido, já que o H₂ consumido é maior do que o necessário para reduzir a platina (SCHEUNEMAN, 2009; SOUZA *et al.*, 2001).

SOUZA *et al.* (2001) verificaram que o suporte Fe₂O₃ apresentou picos de TPR – H₂ característicos da redução da hematita à magnetita em um 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 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$). A primeira etapa é exotérmica e ocorre a cerca de 300 °C, enquanto a segunda etapa é endotérmica, ocorrendo em temperaturas mais altas.

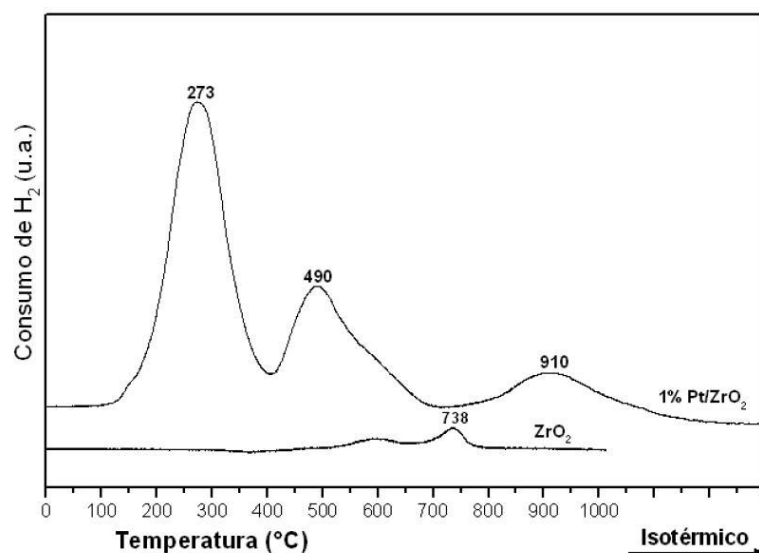


Figura 4.6: Perfil de redução do suporte ZrO_2 e catalisador 1% Pt/ ZrO_2 . Adaptado de SCHMAL *et al.* (2011).

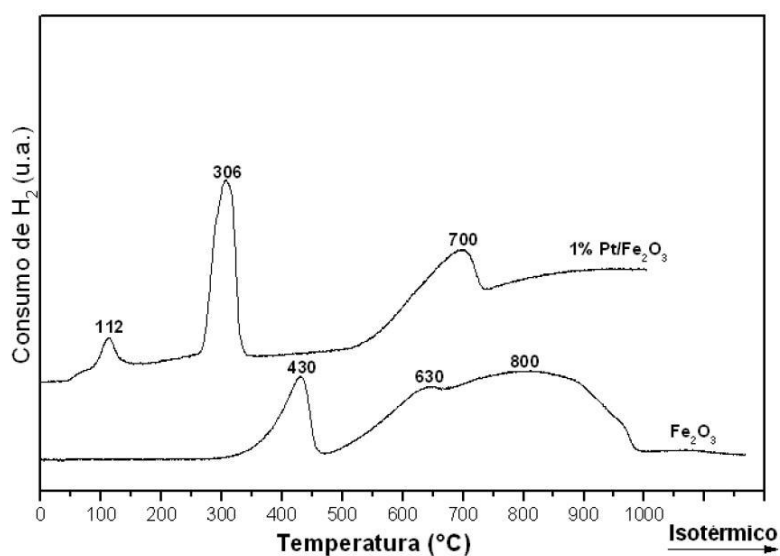


Figura 4.7: Perfil de redução do suporte Fe_2O_3 e catalisador 1% Pt/ Fe_2O_3 . Adaptado de SCHMAL *et al.* (2011).

Os perfis de redução do suporte e do catalisador à base de Fe/Zr estão apresentados na **Figura 4.8**. O perfil do suporte apresentou picos de redução semelhantes ao do Fe_2O_3 , com um pico de redução a $457\text{ }^\circ\text{C}$, referente à redução da hematita para magnetita, e um pico maior, que apresenta a redução do Fe^{+2} para Fe^0 e

a redução do óxido de zircônia. Foi verificado também que, com a adição da platina, houve um deslocamento do pico de redução da hematita. Verificaram-se três picos de redução na região da platina, sendo que o primeiro pico de redução da platina está posicionado a 90 °C. A hipótese é que existe forte interação entre a Pt e o Fe, podendo haver alteração nas propriedades eletrônicas da platina (LIU *et al.*, 2002).

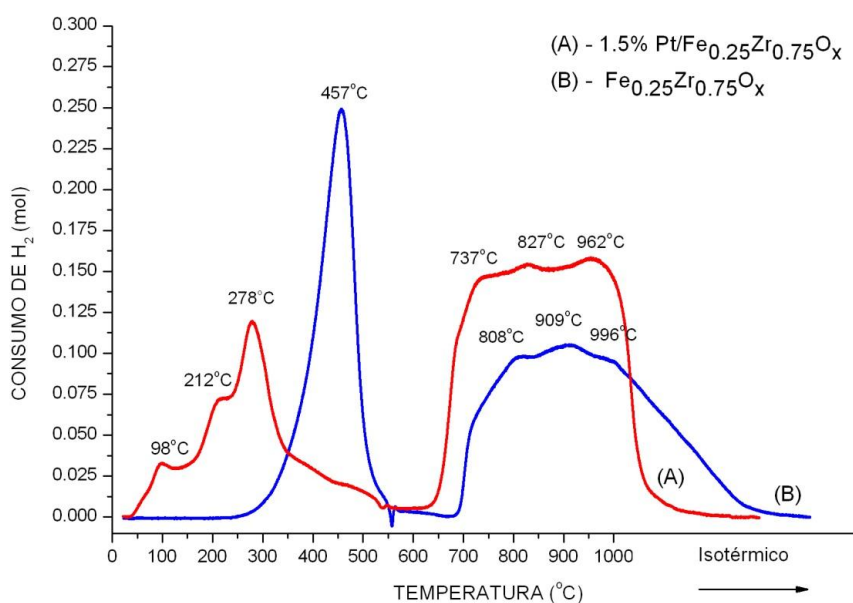


Figura 4.8: TPR referente às amostras que contêm óxidos de Fe e Zr.

Para o catalisador e o suporte à base de óxido misto de Co/Zr, verificou-se que no suporte ocorreu um pico muito intenso na temperatura de 861 °C, sendo difícil observar outros picos com menor intensidade, como pode ser observado na **Figura 4.9**. Sabe-se que óxido de cobalto apresenta três etapas fundamentais de redução: o primeiro pico refere-se à etapa de redução de CoO(OH) para Co₃O₄; o segundo pico é referente à redução de Co₃O₄ para CoO; e o terceiro pico posicionado na temperatura de 861 °C refere-se à decomposição do Co₃O₄ para CoO (TANG *et al.*, 2008b).

A presença da platina facilita a redução do óxido misto. Ela “retira” parte do ZrO₂ da matriz do óxido misto, como verificado por DRX. Nota-se a influência da platina nas etapas de redução do óxido de cobalto, com o aumento da temperatura

de redução, uma vez que o pico originalmente posicionado a 861 °C não foi observado. O pico menor posicionado a 780 °C provavelmente pertence à redução ao óxido de zircônia.

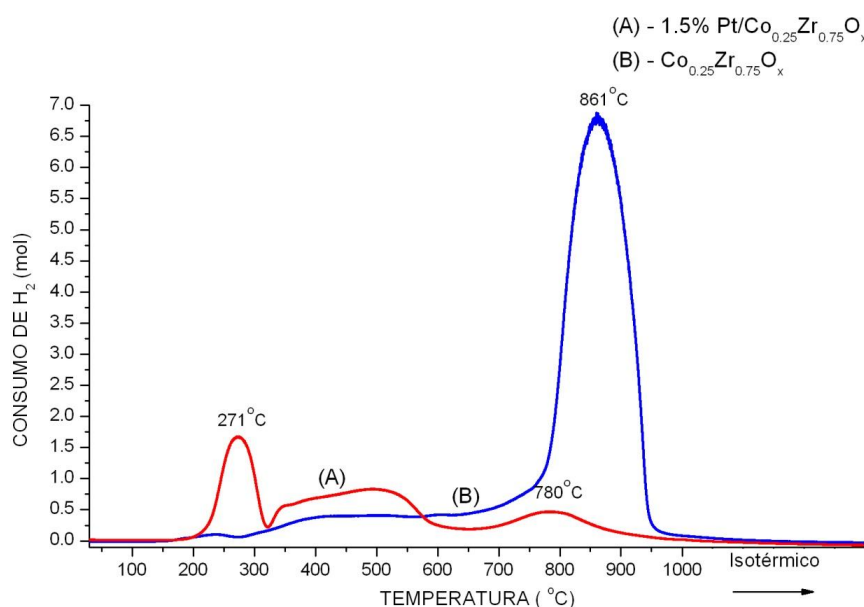


Figura 4.9: TPR-H₂ das amostras que contêm óxidos de Co e Zr.

O perfil de redução do suporte Cu_{0.25}Zr_{0.75}O_x, apresentado na **Figura 4.10**, apresentou dois picos de redução, sendo um mais intenso a 222 °C e outro na forma de ombro a 304 °C. O aparecimento de dois picos do TPR-H₂ para o CuO só acontece se algumas condições forem satisfeitas, como baixa distribuição de tamanho de partículas, alta concentração de H₂, entre outras (WEBB *et al.*, 1997). Com a adição da platina, ocorre assim como foi verificado no óxido misto de Co/Zr que a platina facilita a redução do óxido misto, “retirando” parte da ZrO₂ da matriz do óxido misto, verificado por DRX. Verificou-se também a diminuição do teor de redução da amostra em relação ao suporte.

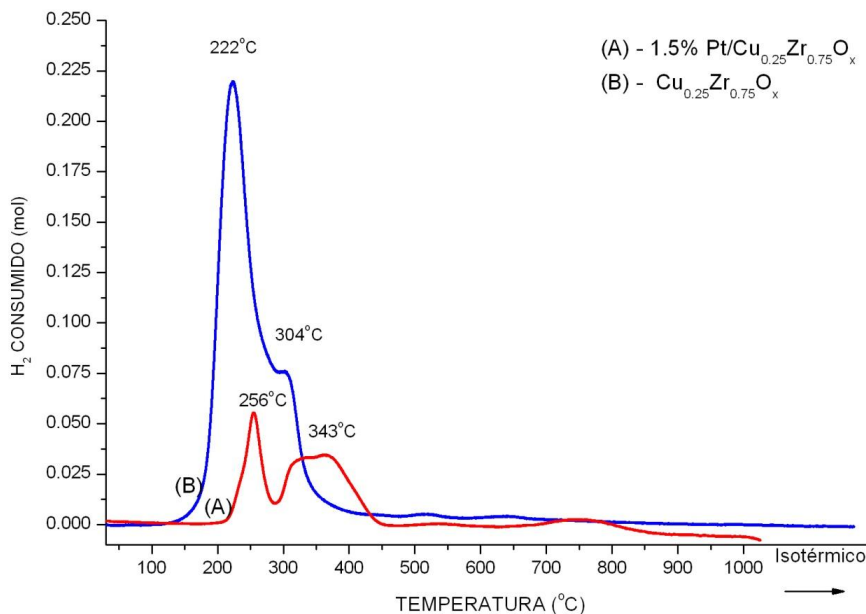


Figura 4.10: TPR referentes aos óxidos que contém Cu e Zr.

4.2.5 Quimissorção de CO

Na **Tabela 4.5** são apresentados os valores resultantes das análises de quimissorção para os catalisadores estudados. A partir da **Tabela 4.5** é possível verificar o aumento de CO quimissorvido com a adição da platina.

SCHMAL *et al.* (2011) verificaram que o CO pode interagir com o suporte ZrO₂ e a platina ao mesmo tempo, ou na interface Pt-ZrO₂. A estequiometria de adsorção do CO sobre platina pode tanto ocorrer na forma linear como na forma de uma ponte.

O aumento de adsorção do CO na presença da platina é devido à migração do CO para o óxido misto, sugerindo um efeito *spillover*. Como já foi comprovada por BET, DRX e TPR, a quimissorção no suporte pode ter sido alterada pela presença da platina. Valores das áreas da Pt nos catalisadores de Co/Zr e Cu/Zr configuraram isso. Os resultados mostram que a adição da platina provocou um aumento significativo da adsorção do CO sobre o metal, descontando-se as quantidades de CO adsorvido nos óxidos mistos.

Tabela 4.5: Quimissorção irreversível de CO após redução a 500°C

| CATALISADOR | $\mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$ | S_m ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{metal}}$) | D(%) |
|--|----------------------------------|--|------|
| $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ | 3.3 | 0 | 0 |
| 1.5%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ | 12.9 | 54* | 40* |
| $\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ | 13.7 | 0 | 0 |
| 1.5%Pt/ $\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ | 65.2 | - | - |
| $\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ | 8.2 | 0 | 0 |
| 1.5%Pt/ $\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ | 62.6 | - | - |

-* os valores calculados tiveram a contribuição do suporte subtraída da quantidade total quimissorvida do catalisador.

Com a adição de Pt, a adsorção de CO é 6 vezes superior à observada no óxido misto $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$. Para o óxido misto de $\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$, o aumento foi de 5 vezes, enquanto para o óxido misto de $\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$, o aumento foi de 7 vezes e meia. Isto indica que as dispersões da platina são muito maiores nos óxidos mistos 1.5% Pt/ $\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ e 1.5% Pt/ $\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ do que no óxido misto 1.5% Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$. De qualquer forma, os resultados indicam a dispersão muito efetiva de Pt sobre os suportes, o que pode ajudar a explicar a enorme influência de Pt sobre os perfis de TPR- H_2 dos catalisadores.

4.2.6 Testes Catalíticos dos Óxidos Mistos $\text{M}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ (M= Fe, Co e Cu)

Esta etapa teve como objetivo avaliar a influência do metal constituinte do óxido misto ($\text{M}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$), onde M= Fe, Co e Cu, sobre a reação de oxidação seletiva do CO. Os óxidos foram avaliados de forma isolada e na presença de platina suportada. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi estudado mais detalhadamente na reação SELOX.

A condição de regime cinético foi avaliada de duas formas. A primeira forma utilizou a relação massa/vazão ($W/F=1$) como ilustrada na **Figura 4.11**. O catalisador

utilizado nos testes foi escolhido de forma arbitrária, para então aplicar as mesmas condições em todas as reações com todos os demais catalisadores. Todos os testes apresentados nesta etapa tiveram como carga de alimentação uma composição rica em H₂, sendo 60% H₂, 1% CO, 1% O₂, 10% CO₂ e o restante de He.

Observa-se que, para relação W/F=1 e para massa de 100 mg e vazão de 100 mL, ocorre algum tipo de limitação cinética, que pode ser referente à reação ou ao controle de vazão. No entanto, para as massas de 120 e 180 mg e vazões de 120 e 180 mL min⁻¹ respectivamente, os comportamentos cinéticos foram similares, indicando que não parece haver restrições à transferência de massa. Nessas condições. Assim, para massas de catalisador de 100 mg e vazões iguais ou superiores a 120 ml.min⁻¹, os testes são conduzidos em regime cinético.

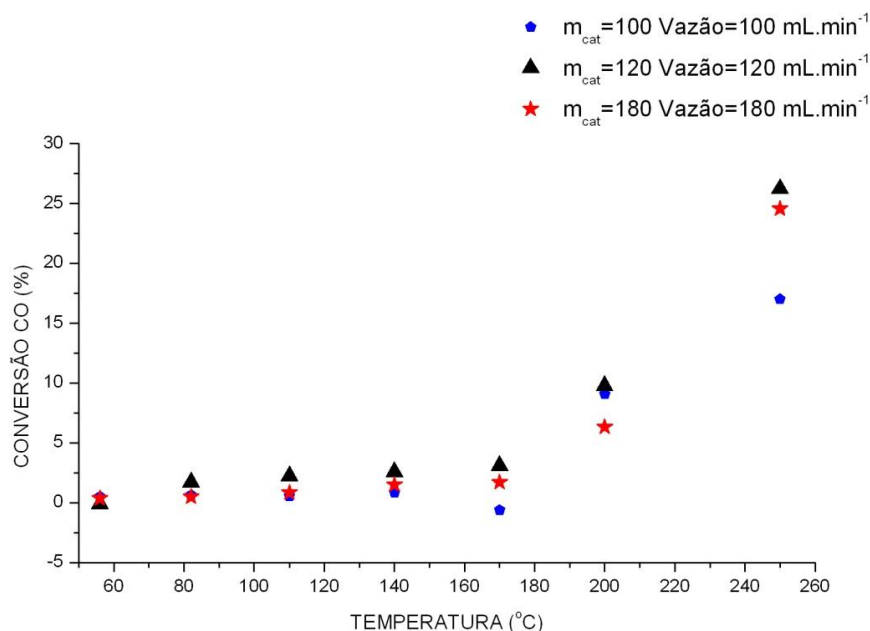


Figura 4.11: Perfil de regime cinético relação massa/vazão (W/F= 1) para o catalisador Co_{0.25}Zr_{0.75}O_x.

Os testes catalíticos foram realizados em triplicata para permitir a análise da reprodutibilidade dos resultados obtidos. As temperaturas utilizadas na oxidação seletiva do CO foram de 70, 100, 150, 200 e 250 °C.

A **Figura 4.12** mostra a influência da temperatura de reação sobre a conversão de CO para os diferentes catalisadores. Na **Figura 4.13** são apresentadas as curvas de conversão de oxigênio em função da temperatura de reação. Nota-se que todos os catalisadores promovidos com platina apresentaram um pico máximo de conversão de CO com a temperatura, possivelmente relacionado a mudanças de taxas e modificação dos mecanismos de reação, como a reação de oxidação do H₂ e a competição existente entre o CO e o CO₂ (AYASTUY *et al.*, 2010; MAGALHÃES *et al.*, 2010), podendo ocorrer a seguinte reação:



Verifica-se a influência da platina suportada sobre o desempenho de todos os óxidos mistos apresentados, resultando em todos os casos na redução da temperatura máxima de conversão de CO. O catalisador 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x apresentou conversão máxima de aproximadamente 20% para as condições de reação avaliadas e seletividade de aproximadamente 11%, sendo essa a menor conversão, quando comparada à dos demais catalisadores com platina. No entanto, este catalisador pode ser considerado como o mais aplicável em células a combustível, já que a temperatura da máxima conversão foi a menor de todas, posicionando-se a 100 °C. Portanto, a presença de platina reduziu em mais de 100 °C o ponto máximo de conversão, quando comparado ao óxido que não foi promovido com platina. Os catalisadores 1.5% Pt/Co_{0.25}Zr_{0.75}O_x e 1.5% Pt/Cu_{0.25}Zr_{0.75}O_x tiveram comportamento semelhante, tendo seus máximos deslocados para 150 °C e conversão de aproximadamente 35% e seletividades inferiores a 20%. No entanto, os suportes Co_{0.25}Zr_{0.75}O_x e Cu_{0.25}Zr_{0.75}O_x

apresentaram comportamentos bem distintos, já que a conversão obtida com o óxido misto de cobalto foi de 30% a 200 °C, enquanto que as conversões obtidas o óxido misto com cobre foi de 8% a 250 °C.

A **Figura 4.13** mostra a conversão do oxigênio com o acréscimo de temperatura. Verificou-se que a máxima temperatura de conversão do O₂ coincide com a temperatura em que ocorreu a conversão máxima de CO, confirmando que após esta temperatura parte do oxigênio é usado para oxidar CO e que uma parte é usada para oxidar o H₂.

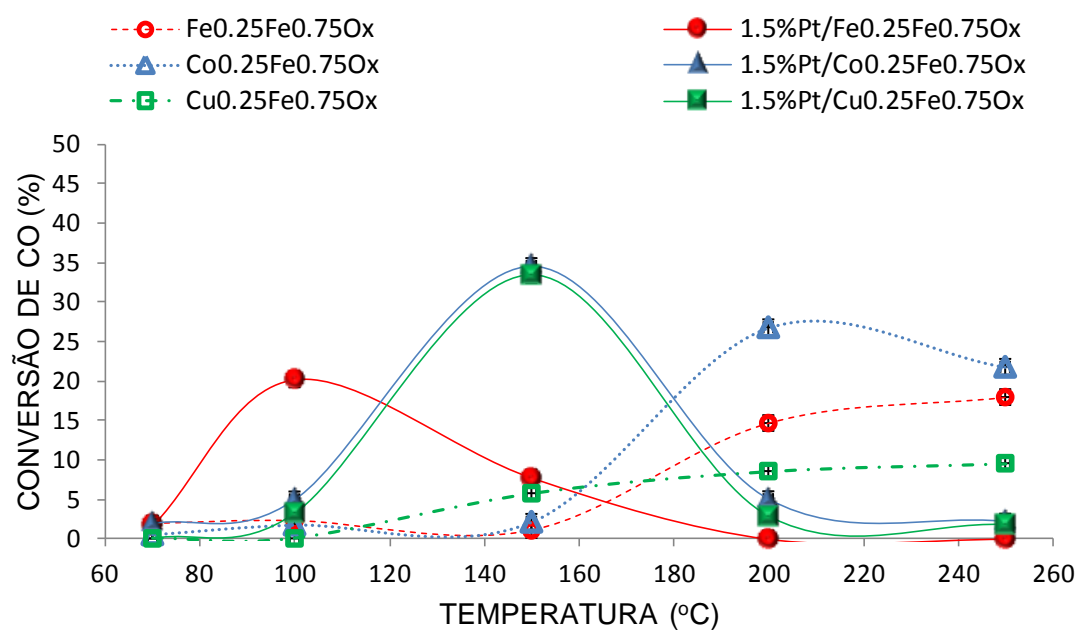


Figura 4.12: Conversão do CO para todos os catalisadores. Carga reacional (1% CO, 1% O₂, 60% H₂, 10% CO₂ e o restante em He), $m_{\text{cat}}=100$ mg e $F=120$ mL.min⁻¹.

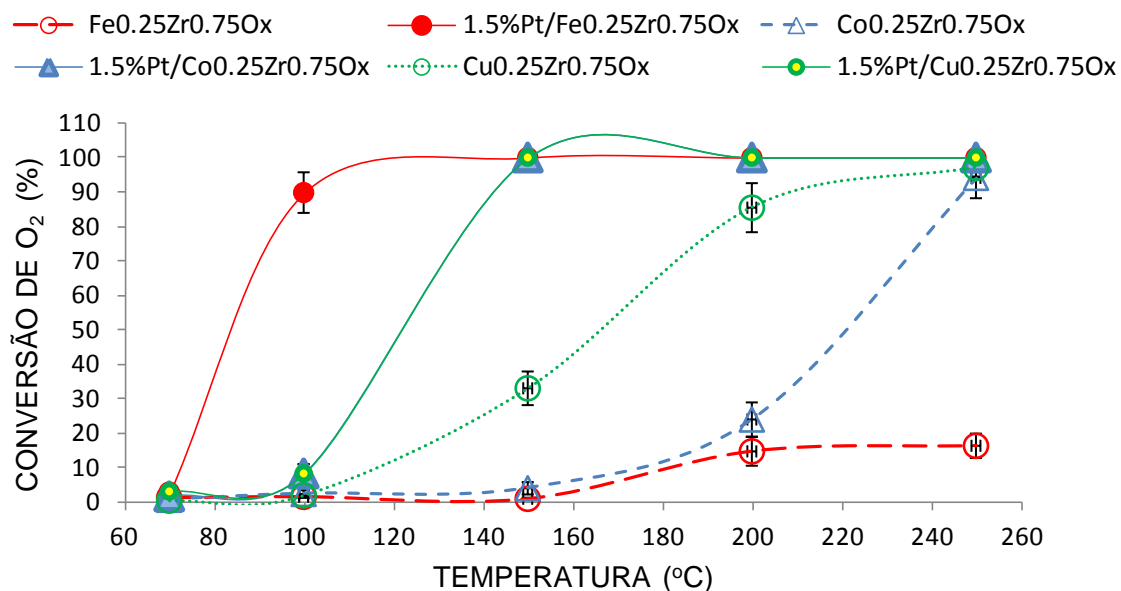


Figura 4.13: Conversão de O₂ para todos os catalisadores. Carga reacional (1% CO, 1% O₂, 60% H₂, 10% CO₂ e o restante em He), $m_{\text{cat}}=100$ mg e $F=120$ ml.min⁻¹.

Figura 4.14 apresenta os perfis de seletividade dos catalisadores. Nota-se que a seletividade diminui em quase todos os catalisadores com exceção do óxido misto de Co/Zr. A redução de seletividade pode ser atribuída à competitividade de sítios entre o CO e o H₂; ou seja, ocorrem trocas de moléculas de CO adsorvido por moléculas de H₂, causando o consumo elevado de O₂ e favorecendo a reação de oxidação de H₂, afetando assim a conversão do CO (SCHEUNEMAN, 2009).

Segundo RIBEIRO et al. (2008), o diâmetro de partículas e vacâncias de oxigênio no suporte são fundamentais para adsorção seletiva do CO, H₂ e migração dos oxigênios no suporte. Isso facilita a oxidação do CO em baixas temperaturas e de H₂ em altas temperaturas, o que de fato ocorre na oxidação seletiva do CO.

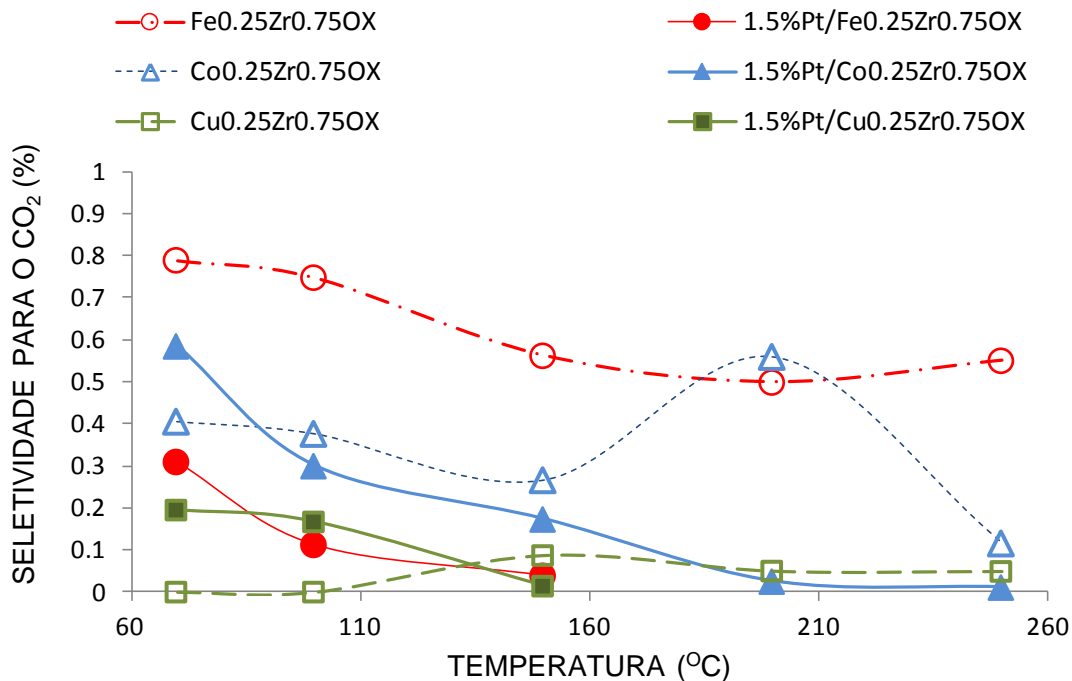


Figura 4.14: Seletividade para os óxidos mistos promovidos e não promovidos com platina

A **Tabela 4.3** apresentam os valores da atividade intrínseca dos catalisadores suportados. Nota-se que, apesar dos catalisadores de $1.5\%Pt/Co_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ e $1.5\%Pt/Cu_{0.25}Zr_{0.75}O_x$ apresentarem taxas de reação superiores às do catalisador $1.5\%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x$, a atividade intrínseca do catalisador (ou seja, o número de moléculas que reagem por sítio ativo do catalisador por segundo) é maior na amostra $1.5\%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x$. Isso se deve ao fato de que a quantidade quimissorvida de CO na caracterização apresentou-se muito inferior às das outras duas amostras com Pt. Verificou-se que, na temperatura de 150 °C, a atividade de todos os catalisadores apresentam-se próximas. Nota-se que os valores de TOF (*Frequência de reação ou atividade intrínseca*) para os catalisadores de Pt-Co/Zr e Pt-Cu/Zr são próximos. Isso se deve ao fato da conversão e a quantidade de CO quimissorvida serem aproximadas.

Tabela 4.6: Atividade Intrínseca (TOF) dos catalisadores promovidos com platina

| Frequência de Reação (TOF*1000)(s ⁻¹) | | | |
|---|----------|----------|----------|
| T (oC) | Pt/Fe/Zr | Pt/Co/Zr | Pt/Cu/Zr |
| 70 | 0.06 | 0.02 | 0.00 |
| 100 | 0.65 | 0.04 | 0.03 |
| 150 | 0.25 | 0.28 | 0.29 |
| 200 | 0.00 | 0.04 | 0.02 |
| 250 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |

Pode-se concluir nesta seção, que o catalisador 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x apresentou melhor desempenho em relação aos demais catalisadores estudados na reação de oxidação seletiva do CO. Este catalisador apresentou a menor temperatura de máxima conversão de CO e atividade intrínseca superior as dos outros catalisadores. Logo, o óxido misto promovido com platina foi o catalisador escolhido para analisar mais detalhadamente os mecanismos de reação, a influência do CO₂ na vazão de alimentação e a influência da platina.

4.3 Caracterizações Complementares do Óxido Misto 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

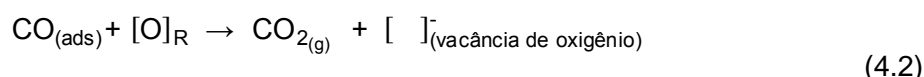
Nesta seção foi realizado um estudo mais detalhado sobre o catalisador para melhorar o entendimento dos mecanismos que ocorrem na reação para a oxidação seletiva do CO, utilizando o catalisador 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x, os quais os resultados sugeriram que o Fe pode ser mais ativo para as reações analisadas.

4.3.1 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO)

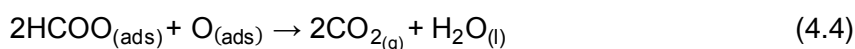
O objetivo principal da análise é determinar as interações entre a molécula sonda (CO) e a superfície do catalisador, obtendo-se informações sobre a superfície catalítica, como dispersão da fase ativa, natureza, morfologia dos sítios metálicos e interações do metal e o suporte (SCHMAL, 2011).

No presente trabalho, a análise de TPD-CO é de grande importância porque o CO é o principal reagente na reação SELOX. O estudo de TPD-CO na interação do CO com os sítios metálicos e com a interface metal-suporte é de fundamental importância para compreensão do mecanismo de oxidação seletiva, servindo também como complemento no entendimento de outras técnicas de caracterização, como quimissorção de CO e análise de DRIFTS.

O perfil de TPD de CO do suporte $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ é apresentado nas . O TPD de CO apresentou um pico largo de CO_2 , que se iniciou em $50\text{ }^\circ\text{C}$ e se estendeu até $425\text{ }^\circ\text{C}$, atingindo o valor máximo em $148\text{ }^\circ\text{C}$. Junto com a formação do CO_2 , notou-se a dessorção do CO, com valor máximo posicionado em $130\text{ }^\circ\text{C}$. Ocorreu ainda dessorção de água em temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. A hipótese mais provável é que, até uma determinada temperatura característica, o mecanismo dominante é o de reação do CO com o oxigênio presente na rede cristalina, levando à formação de CO_2 e de vacâncias de O_2 na rede cristalina, na forma:



Outra hipótese pode estar relacionada à formação de água a partir de grupos hidroxilas presentes no suporte e à formação de grupos carbonatos ou carboxilatos originados da reação de adsorção do CO com as hidroxilas presentes no suporte. Estas espécies podem reagir com o oxigênio da rede formando água e CO_2 na forma:



Foi verificada também a formação de uma pequena quantidade de C, possivelmente associada à reação de *Boudouard* (SCHEUNEMAN, 2009), contribuindo com a formação do CO₂. A presença deste mecanismo pode ser provado com a análise de TPO realizada posteriormente, verificando-se se há formação de CO₂ com aquecimento sob fluxo de O₂ após a adsorção do CO e dessorção de CO₂ e CO se há formação de CO₂.

O perfil de CO refere-se somente ao CO quimissorvido.

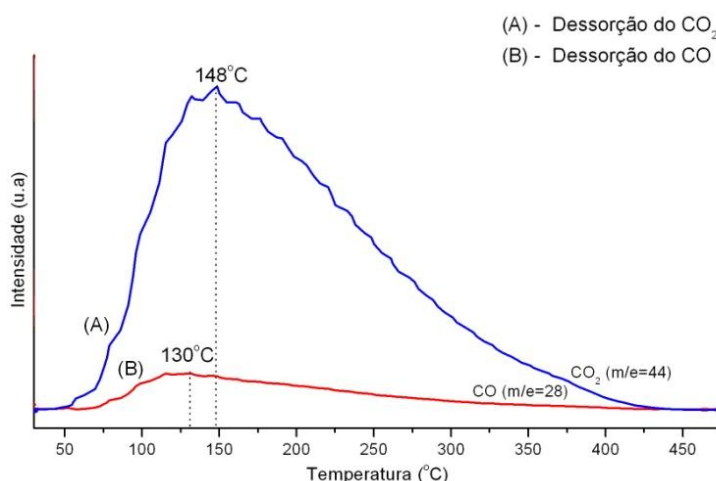


Figura 4.15: Dessorção do CO₂ e do CO para o TPD de CO da amostra Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

Para o catalisador 1.5% Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x, os perfis de dessorção de CO e CO₂ são apresentados na **Figura 4.16**. A partir dos espectros apresentados, observa-se que o catalisador sofreu grande influência da adição da platina. A temperatura de dessorção apresentou dois picos, sendo o primeiro posicionado a 122 °C e o segundo posicionado a 224 °C. Este comportamento é conhecido na literatura, sendo que um pico é referente à adsorção de CO na platina e outro é devido à reação do CO com o O₂ da rede cristalina e à decomposição de espécies de carbonatos presentes no suporte (KONOVA *et al.*, 2004; SCHEUNEMAN, 2009; SCHMAL *et al.*, 2011) .

O CO adsorvido sobre a platina interage com os grupos hidroxilas presente no suporte, levando à formação de CO₂ e H₂. Este mecanismo pode ser descrito como

uma reação de deslocamento gás-água modificada, em que o grupo (OH) faz o papel da água. O mecanismo pode ser escrito como (ARANDA *et al.*, 1997):

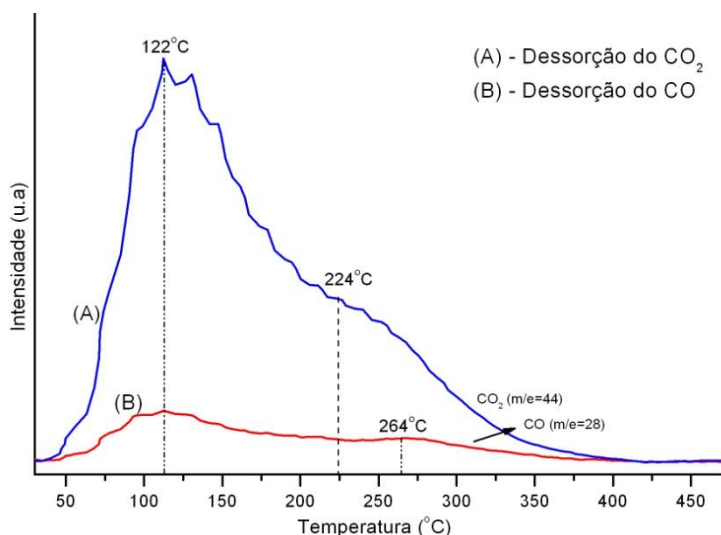
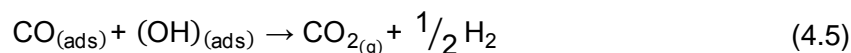


Figura 4.16: Perfil de dessorção de CO₂, CO e C para o TPD de CO da amostra 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

Na **Figura 4.16** observou-se a presença de duas bandas, referentes à dessorção CO, confirmando a influência da platina sobre a adsorção do CO .

A apresenta os perfis de dessorção de CO₂ do suporte Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x e do catalisador 1.5% Pt/ Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x. A sua análise quantitativa está apresentada na **Tabela 4.7**.

Inicialmente, observa-se que a dessorção de CO₂ é muito maior no óxido misto, com pico máximo posicionado em 148 °C, quando comparada com a dessorção do CO no catalisador promovido com platina. Neste caso, observou-se um deslocamento do pico máximo de dessorção do CO₂ para 112 °C. Comparando-se os dados da **Tabela 4.7** observa-se inicialmente que a quantidade de CO dessorvida no suporte (óxido misto) é relativamente próxima à quantidade de CO absorvida durante a

quimissorção ($3.25 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$), estando em bom acordo. Já a quantidade de CO desorvida em $1.5\% \text{ Pt}/ \text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ é inferior à do suporte e muito mais baixa do que a obtida na quimissorção. Por outro lado, a quantidade de CO_2 desorvido no suporte é superior à do catalisador na presença de platina. Isto significa que, durante o TPD, há decomposição do CO adsorvido, aumentando a quantidade de CO_2 . Isso significa que o CO_2 produzido é resultante da reação do CO com o oxigênio da rede cristalina. Além disso, isso mostra a forte interação existente entre a platina e o óxido misto, como indicado anteriormente na análise de dispersão metálica e nos perfis de TPR- H_2 . Deve ser observado que a quimissorção de CO foi realizada a temperatura ambiente, e com metodologia diferente.

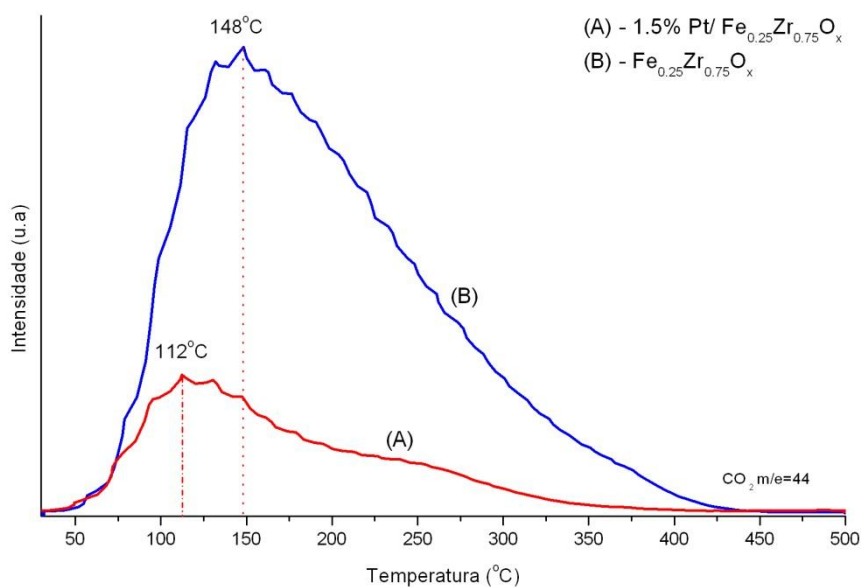


Figura 4.17: Perfil de desorção de CO_2 relacionando o suporte e o catalisador.

Tabela 4.7: Análise quantitativa da dessorção das espécies CO e CO₂ no óxido misto promovido e não promovido com platina.

| Amostra | Temperatura (°C) | Dessorção de CO ₂ (μmol CO ₂ /g _{catalisador}) | Dessorção de CO (μmol CO/g _{catalisador}) |
|--|------------------|--|---|
| Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 148 | 111 | 1.98 ^a |
| 1.5% Pt/ Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 112 e 220 | 24 | 1.63 ^a |

- ^a calculado considerando a remoção da contribuição do sinal m/e=28 do CO₂.

4.3.2 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

Esta caracterização foi realizada logo após o TPD do CO com o intuito de comprovar a presença de carbono devido à reação de *Bouduard*; ou seja, verificar se ocorreu de fato a reação de decomposição do CO formando C e CO₂. A **Figura 4.18** e a **Figura 4.19** comprovam a presença de CO₂ proveniente da reação de combustão do O₂ com o C que ficou depositado após a reação do tipo *Bouduard*.

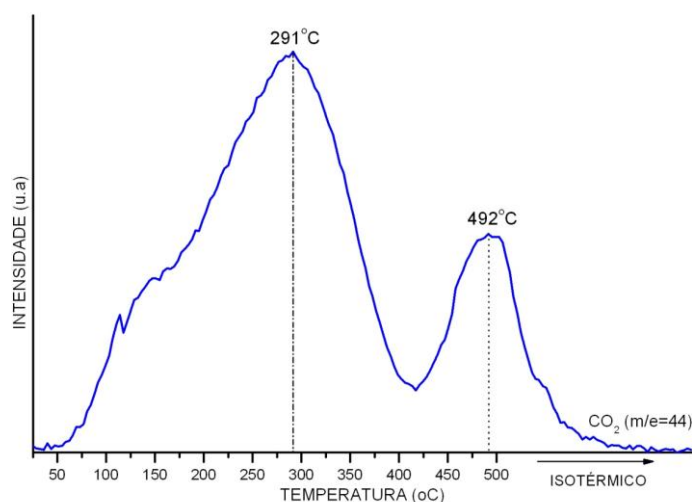


Figura 4.18: Perfis referentes ao TPO da amostra Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

A partir dos perfis de TPO verificou-se que tanto o suporte quanto o catalisador contêm carbono sobre a superfície devido à reação de *Bouduard*. No entanto, o óxido

misto sem a presença da platina apresentou dois picos no TPO: o primeiro apresenta valor máximo em 291 °C, desorvendo 21.1 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$; o segundo pico está posicionado em 492 °C, desorvendo 5.56 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$. O óxido misto promovido com platina apresentou três picos: o primeiro posicionado em 111 °C, desorvendo 1.78 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$; o segundo posicionado em 349 °C desorvendo 0.1 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$; e o terceiro posicionado em 500 °C, desorvendo 1.39 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$. Portanto, o óxido misto sem platina desorveu no total oito vezes mais CO_2 que o óxido misto promovido com platina, embora a presença da platina tenha reduzido em 180 °C o pico inicial de desorção do CO_2 . Estes picos a diferentes temperaturas indicam que há diferentes tipos de sítios superficiais, com diferentes formas de C adsorvido. Comparando com os dados de TPD de CO, nota-se que a quantidade de CO_2 desorvida (111 $\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) é bem superior, indicando que 24% do CO_2 desorvido no TPD correspondem a participação carbono. Portanto, o restante é devido à reação do CO com as hidroxilas ou oxigênio das vacâncias, conforme descrito anteriormente. Por outro lado, na presença de Pt esta quantidade é bastante inferior, sendo o percentual correspondente ao Carbono igual a 13.3%. Isso mostra mais uma vez a forte interação existente entre a platina e o óxido misto, mudando as características do óxido misto.

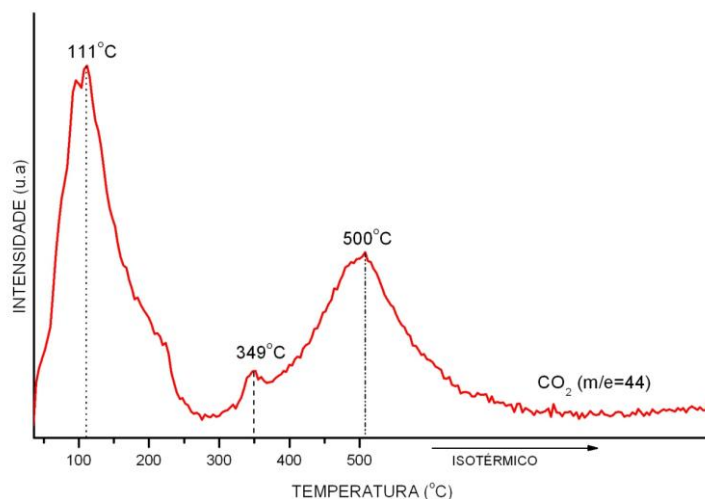


Figura 4.19: Perfis referentes ao TPO da amostra 1.5%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$

4.3.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD- CO_2)

Esta análise tem por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula de CO_2 e a superfície do catalisador. O objetivo principal desta caracterização é analisar os sítios básicos do óxido misto $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ e do óxido misto promovido com platina 1.5%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$.

A **Figura 4.20** mostra a dessorção de CO_2 no óxido misto e no catalisador, com a presença de platina. Observa-se que o pico máximo de dessorção de CO_2 no óxido misto está posicionado em 130 °C; com a presença da platina, o pico é deslocado para 103 °C. As intensidades dos perfis são bem diferentes, indicando que o óxido misto apresenta sítios básicos mais fortes que os do catalisador. A presença da platina reduz a basicidade do catalisador. Nota-se na **Tabela 4.8** que o óxido misto sem a presença da platina apresenta seis vezes mais sítios básicos que o promovido com platina. Isto se deve principalmente ao bloqueio dos sítios pelo metal.

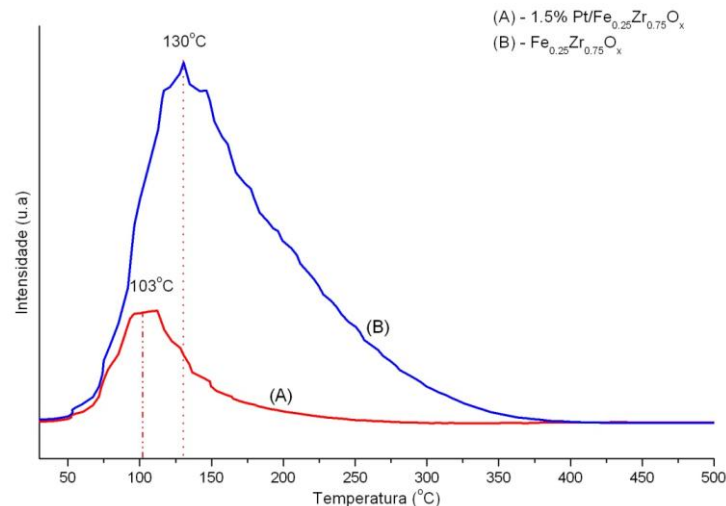


Figura 4.20 : Os perfis do suporte e do catalisador na análise de basicidade através do TPD de CO₂

Tabela 4.8: Análise quantitativa da basicidade do suporte e do catalisador

| AMOSTRA | TEMPERATURA (°C) | (μ mol CO ₂ /g catalisador) |
|--|------------------|--|
| Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 130 | 179 |
| 1.5% Pt/ Fe _{0.25} Zr _{0.75} O _x | 103 | 31 |

4.3.4 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Os experimentos de DRIFTS foram realizados para os óxidos de Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x e 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x. Esta análise foi realizada como forma de avaliar os compostos intermediários e os produtos da reação superficial para uma combinação de gases, em condições semelhantes às utilizadas no meio reacional. Os reagentes, os intermediários e os produtos formados durante a reação apresentam bandas características, podendo determinar o mecanismo de reação.

EISCHENS *et al.* (1958) *apud* LITTLE (1966) foram os primeiros a investigar as bandas de absorção do CO na região do infravermelho. Estudaram também os efeitos causados nos espectros, quando se adicionavam CO, O₂ e H₂ à mistura. Verificaram que a adição de H₂ provoca uma variação de -30 a -40 cm⁻¹ na banda de adsorção do CO. Verificaram também que a presença de O₂ provocaria uma variação positiva na frequência de +160 cm⁻¹ na banda original de 1960 cm⁻¹, na presença de uma superfície de Fe. Sob aquecimento, observaram uma banda em 1530 cm⁻¹, que aparece quando o CO é aquecido a 180 °C (BLYHOLDER *et al.*, 1962) *apud* (LITTLE, 1966).

4.3.4.1 Adsorção do CO

A mistura utilizada para as análises nesta etapa continha 1%CO/He, o mesmo teor de CO que foi utilizado nas reações em testes catalíticos. A análise de DRIFTS com 1%Pt/ZrO₂ foi estudada por SOUZA *et al.* (2001). As análises de DRIFTS com catalisadores 1% Pt/Fe₂O₃ e 1% Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x foram estudadas por SCHMAL *et al.* (2011).

No catalisador de 1% Pt/Fe₂O₃ não foram identificadas bandas de água e nem grupos de carboxilatos e carbonilas. A hipótese do mecanismo de Eley-Rideal para a reação de oxidação seletiva do CO foi então aceita para este catalisador (SCHMAL *et al.*, 2011).

O CO adsorvido na amostra Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x em condição de câmara fechada apresentou grupos hidroxilas nos números de onda entre 3664-3670 cm⁻¹ e na banda 3745 cm⁻¹. Segundo DAVYDOV (1990), entre 3100-3900 cm⁻¹ podem ser encontradas as bandas características dos grupos hidroxilas. As hidroxilas podem ser divididas em grupos, pois o oxigênio pode estar ligado a um, dois, três, etc. ou mais átomos metálicos (DAVYDOV, 1990).

A absorção nas bandas entre 1000-1700 cm^{-1} se referem à existência de carbonatos e carboxilatos. Os carboxilatos absorvem entre 1560-1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) e entre 1350-1420 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$). Os carbonatos não-coordenados absorvem em 1450-1420 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_3^{2-}$) e 1090-1020 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CO}_3^{2-}$). Os carbonatos monodentados geralmente absorvem entre 1530-1470 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$), 1300-1370 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) e 1080-1040 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) (DAVYDOV, 1990).

No catalisador $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$, identificaram-se bandas referentes à água (grupos OH^- entre 3590-3700 cm^{-1} e grupos OH^- com pontes de hidrogênio entre as bandas 3670-3664 cm^{-1}) e de espécies de carbonatos e carboxilatos. Isto sugere que o CO pode oxidar grupos OH^- , levando à formação de espécies com grande reatividade, que podem ser facilmente oxidadas pelo oxigênio do suporte formando CO_2 e H_2O (SMIT *et al.*, 2006), conforme apresentado nos resultados de TPD.

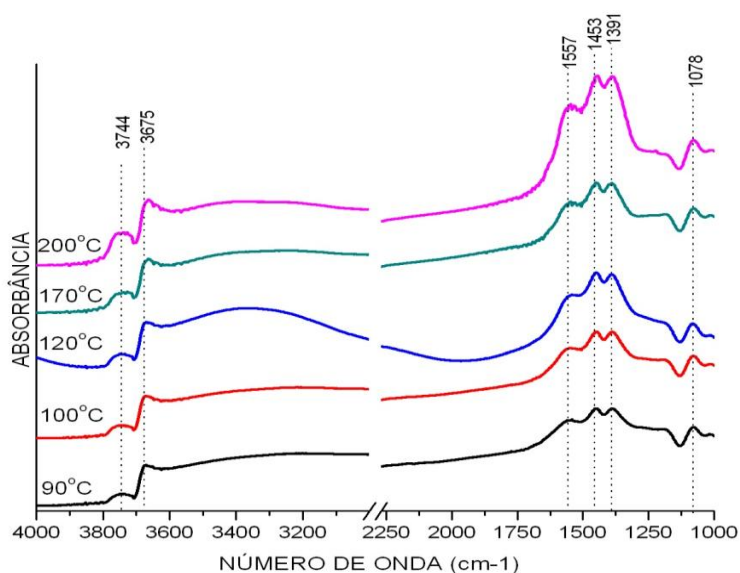


Figura 4.21: Espectro de absorção de DRIFTS em câmara fechada com a mistura de 1%CO/He para a amostra $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ mistura 1%CO/He

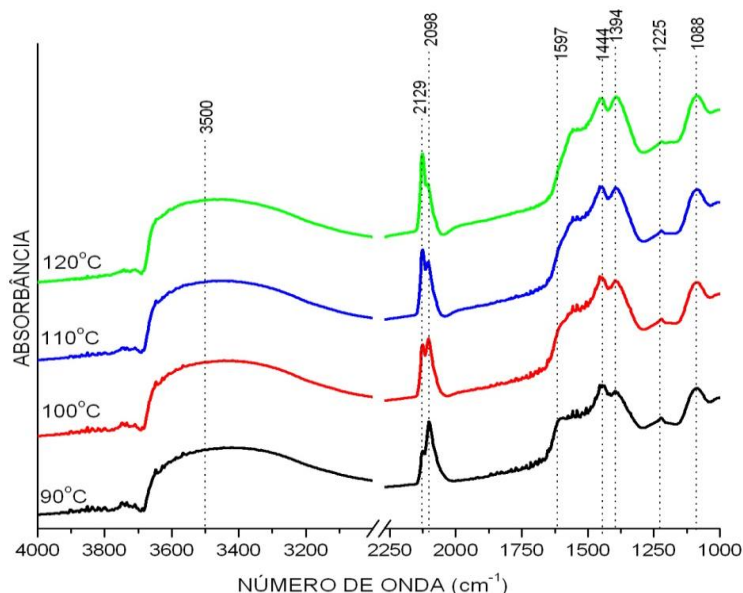


Figura 4.22: Espectro de absorção de DRIFTS em câmara fechada com a mistura de 1%CO/He para a amostra 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

Para o catalisador com 1.5% de platina em câmara fechada, observou-se a presença de CO adsorvido linearmente na platina Pt⁰ na banda de 2106 cm⁻¹ (DAVYDOV, 2003). Notou-se também o aumento da absorbância com o aumento de temperatura. Na região de 3900 – 2650 cm⁻¹ verificou-se a presença de hidroxilas, que desaparecem com o aumento da temperatura. Verifica-se também o deslocamento negativo da banda referente ao carboxilato de 1600 para 1550 cm⁻¹.

A **Figura 4.23** apresenta a análise *sob fluxo* da reação para o catalisador 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x. Verificou-se ainda a formação de carbonato monodentado na banda 1087 cm⁻¹, de carboxilatos nas regiões de 1555 e 1392 cm⁻¹ e de carbonatos não coordenados na banda 1458cm⁻¹. O aumento da absorção destes componentes com a temperatura pode estar ligado à formação de água e hidrogênio como proposto anteriormente por (ARANDA *et al.*, 1997), corroborando assim os resultados obtidos por TPD de CO.

A banda posicionada 2089 cm⁻¹ refere-se ao CO adsorvido num metal M⁰, enquanto a banda 2174 cm⁻¹ refere-se ao CO adsorvido a um metal M⁺² (DAVYDOV,

1990) (DAVYDOV, 2003). A primeira banda refere-se ao metal Pt e a segunda ao Fe^{2+} . Este resultado concorda com o resultado de LIU *et al.* (2002). Eles constaram que a combinação de Fe e Pt cria um duplo sítio de adsorção, aumentando a atividade do CO no catalisador promovido. A banda de 2358 cm^{-1} refere-se ao CO_2 em fase gasosa (RIBEIRO *et al.*, 2008), confirmando os resultados de TPD-CO a respeito de reação do CO formando CO_2 . Isso confirma que parte do CO_2 formado pode ser proveniente da reação do CO com oxigênio de rede cristalina. Outra hipótese de formação de CO_2 é o CO oxidar os grupos OH^- , levando a espécies altamente reativas que podem ser oxidadas pelo oxigênio adsorvido nas partículas de platina ou parcialmente pelo oxigênio do suporte, formando CO_2 e H_2O (SCHEUNEMAN, 2009). Como a presença de água é também observada na condição de câmara fechada, confirmando-se a hipótese de oxidação dos grupos hidroxilas.

A **Figura 4.23** mostra a influência da temperatura na reação. Pode-se observar o aumento da geração de CO_2 na fase gasosa junto ao aumento do CO adsorvido, à medida que aumento a temperatura. Verifica-se também o deslocamento das bandas de adsorção dos carbonatos com a elevação de temperatura. Todos esses resultados indicam o aumento das taxas de reação do CO com o oxigênio retido pela fase sólida, à medida que aumenta a temperatura.

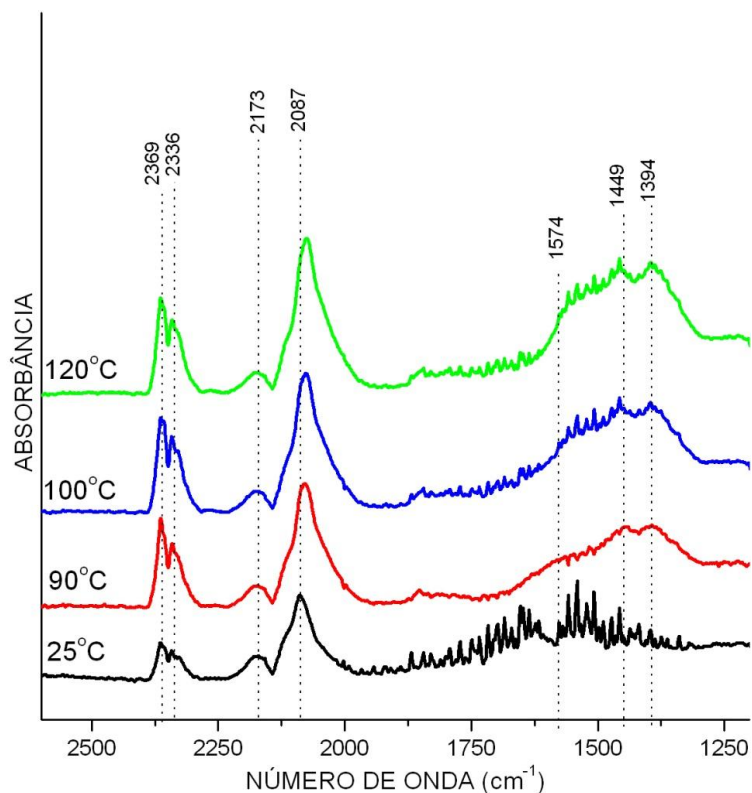


Figura 4.23 : Espectro de absorção de DRIFTS sob fluxo da mistura 1%CO/He para a amostra 1.5%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$

4.3.4.2 Adsorção do CO + O₂

A **Figura 4.24** ilustra os espectros de absorção DRIFTS do $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ em condição de câmara fechada para a reação com uma mistura de 1% CO/1% O₂/He. Os teores de CO e O₂ foram os mesmos utilizados nos testes catalíticos, apresentando uma pequena diferença em relação aos espectros obtidos na adsorção de 1% CO/He, com um pico na banda 1625cm⁻¹ referente à presença de um carbonato bidentado (1620-1670 cm⁻¹) (DAVYDOV, 1990).

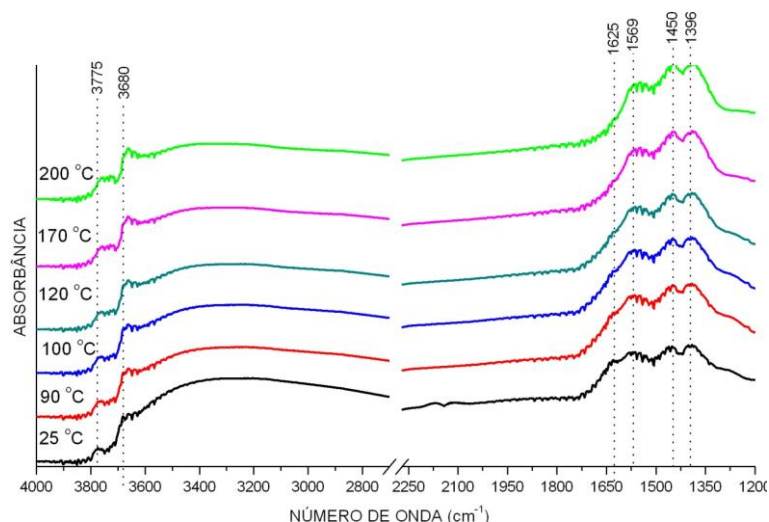


Figura 4.24: Espectro de absorção de DRIFTS do óxido misto não suportado em condição de câmara fechada com a mistura de 1% CO/1% O₂/He.

A **Figura 4.25** mostra os espectros de DRIFTS para o sistema em fluxo. A mudança mais significativa nesta alteração de mistura foi a aparição de uma banda dupla na região da platina em estado metálico M⁰. Na análise sob fluxo nota-se a presença de uma banda em 2120 cm⁻¹ e outra em 2077 cm⁻¹, que sofreram alterações significativas com o aumento de temperatura. No entanto, ao mesmo tempo a banda M⁺² sofreu uma ligeira redução. Isto mostra que a presença de O₂ oxida o metal, aumentando o estado de oxidação. A banda posicionada em 2352 cm⁻¹, referente ao CO₂ em fase gasosa, aumentou com o acréscimo de temperatura, mostrando a reação de decomposição do CO e a reação com o oxigênio da rede cristalina. Na banda de 2120 cm⁻¹ refere-se à banda de CO gasoso, já observada por (GAO *et al.*, 2008; SCHMAL *et al.*, 2011; SMIT *et al.*, 2006).

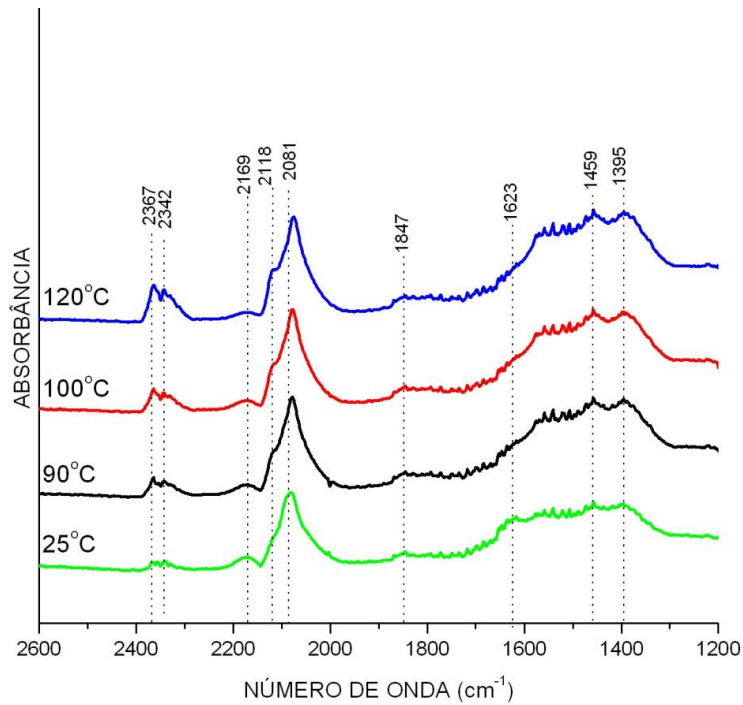


Figura 4.25: Espectro de absorção de DRIFTS sob fluxo da mistura 1%CO/1%O₂/He para amostra 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

4.3.4.3 Adsorção de CO + O₂ + H₂

A mistura de CO, O₂ e H₂ não alterou o comportamento das bandas relacionadas as hidroxilas e nem referentes aos carbonatos e carboxilatos no óxido misto sem platina, observando-se mesmas bandas apresentadas para a mistura do CO com O₂ e com o CO puro. Conclui-se assim que o suporte não sofre pouca influência na presença de O₂ e nem de H₂, conforme apresentado na **Figura 4.26**.

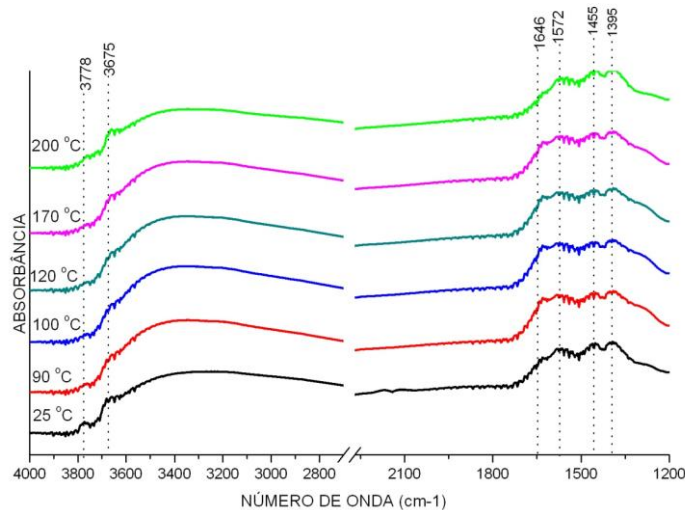


Figura 4.26: Espectroscopia de absorvância de DRIFTS do óxido misto sem platina em câmara fechada com a mistura 1% CO/1% O₂/60% H₂/He.

A **Figura 4.27** mostra os espectros do catalisador de 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x com fluxo. Observam-se grandes mudanças com a adição de H₂ na mistura, que vão desde o deslocamento negativo da maioria até o surgimento de novas bandas de absorção.

Com o aumento da temperatura surgiu uma nova banda em 1816 cm⁻¹ referente ao CO adsorvido em ponte (DAVYDOV, 2003).

Segundo LIU *et al.* (2002), o espectro de absorção de DRIFTS para o catalisador promovido com ferro (Pt-Fe/alumina) apresentou uma banda em 2084 cm⁻¹ referente ao CO adsorvido na platina. Foram ainda observadas uma banda referente ao CO₂ em 2345 cm⁻¹ e outra referente à adsorção do CO em ponte na banda de 1820cm⁻¹. A banda de 2119 cm⁻¹ refere-se ao CO gasoso, como observado anteriormente na mistura de 1% CO/1%O₂/He.

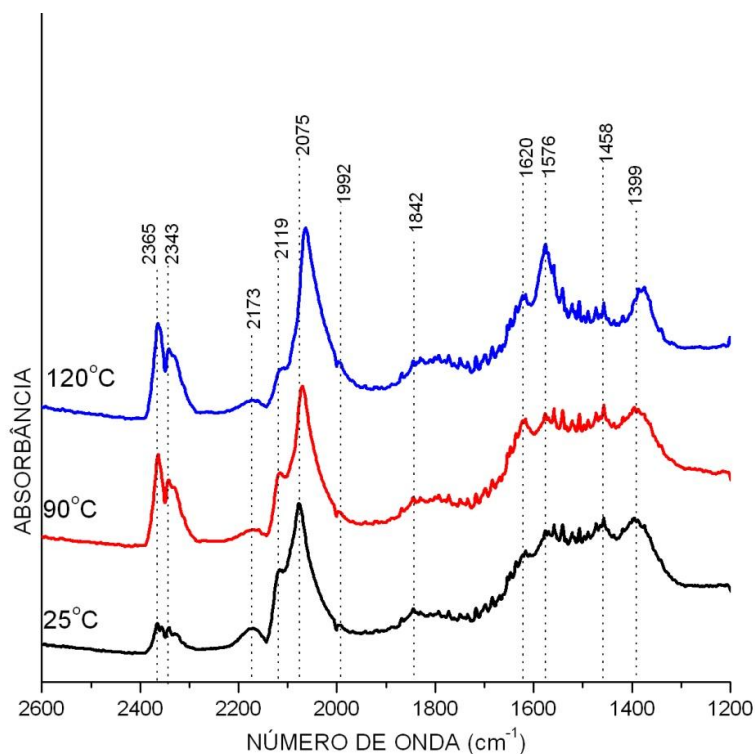


Figura 4.27: Espectro de absorção de DRIFTS sob fluxo da mistura de 1% CO/1%O₂/60%H₂/He para a amostra 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x.

Assim conclui-se que a platina favorece a adsorção do CO em altas temperaturas. Nota-se que ao aumentar a temperatura a dessorção de CO₂ gasoso posicionado na banda 2350 cm⁻¹, também aumenta.

4.3.5 Infravermelho de Piridina

O espectro de infravermelho de piridina pode distinguir a existência de piridina coordenada em complexos metálicos, A forma das espécies pode ser análoga à formada pela adsorção da piridina em sítios de Lewis e em sítios de Brønsted (LITTLE, 1966).

Para a amostra Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x, não ocorreu adsorção da piridina. A adsorção e dessorção da piridina para a amostra 1.5%Pt/ Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x esta representada na **Figura 4.28**. As bandas posicionadas em 1442 cm⁻¹ e 1485 cm⁻¹ representam o sítio

de Lewis (Py-L 1486-1442 cm^{-1})(STEVENS *et al.*, 2003). As bandas referentes a sítios de Brønsted são pequenas e não apresentam variações significativas.

Observa-se o predomínio dos sítios de Lewis na amostra, sendo esta proporção crescente com o aumento de temperatura. O aumento de intensidade de banda posicionada em 1485cm^{-1} mostra a presença de sítios de Lewis fortes. A presença predominante de sítios de Lewis foi observada anteriormente para o catalisador de Pt/ZrO₂ (DAVIS *et al.*, 1999).

A adição da platina favoreceu a presença de sítios ácidos no catalisador, inexistentes no suporte. A análise de dessorção de CO₂ mostrou que os óxidos mistos sem a presença platina possuem basicidade muito superior ao óxido misto promovido com platina.

Devido ao tratamento com H₂, a banda de 1602 cm^{-1} refere-se à formação de água adsorvida (STEVENS *et al.*, 2003).

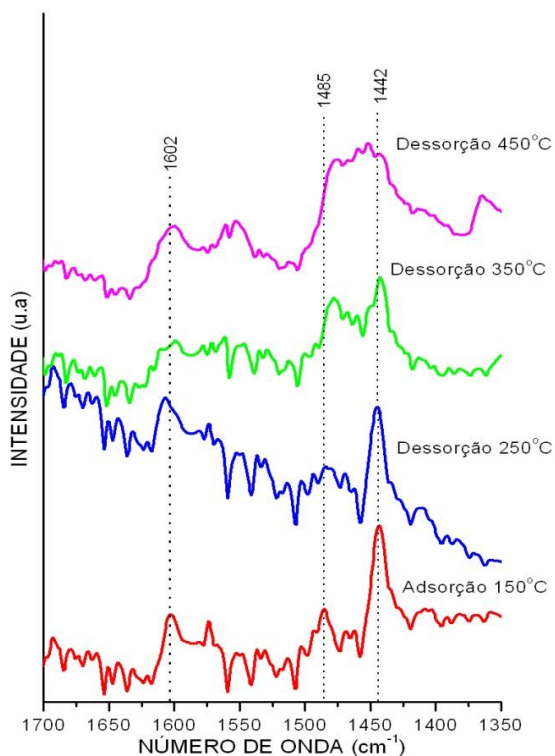


Figura 4.28: Infravermelho de piridina para a amostra 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x

4.3.6 Espectroscopia Raman

Os resultados da análise de espectroscopia de Raman são apresentados na **Figura 4.29**, sendo possível verificar o surgimento novas bandas após o teste catalítico que realizou a oxidação seletiva do CO até a temperatura de 110 °C. A amostra anterior à reação não apresentam bandas bem definidas na região analisada; no entanto, após a reação aparecem duas bandas, uma em 315 cm⁻¹ e outra em 665 cm⁻¹.

A zircônia pode apresentar três formas cristalinas: a tetragonal, monoclinica e a cúbica (BARBERIS *et al.*, 1997). A forma tetragonal pode ser identificada por bandas em 270, 315, 456, 602 e 645cm⁻¹, já as bandas referente à forma monoclinica podem ser identificadas em 192, 335, 347, 382, 476, 616 e 638. Logo, a banda observada em 315cm⁻¹ representa provavelmente a ZrO₂ tetragonal. (BARBERIS *et al.*, 1997; NODA *et al.*, 2006). No entanto, a magnetita absorve na região de (311, 540 e 665cm⁻¹)(LI *et al.*, 2000), gerando um conflito de interpretação, pois as bandas da zircônia tetragonal e da magnetita estão bem próximas.

A banda de 665 cm⁻¹ refere-se provavelmente a magnetita que segundo a literatura localiza-se em 668 cm⁻¹ (SHEBANOVA *et al.*, 2003) e 665 cm⁻¹(LI *et al.*, 2000; OTHSUKA *et al.*, 1986).

Os resultados não apresentaram a formação de coque, sendo ele desprezível na superfície do catalisador após a reação 110° C.

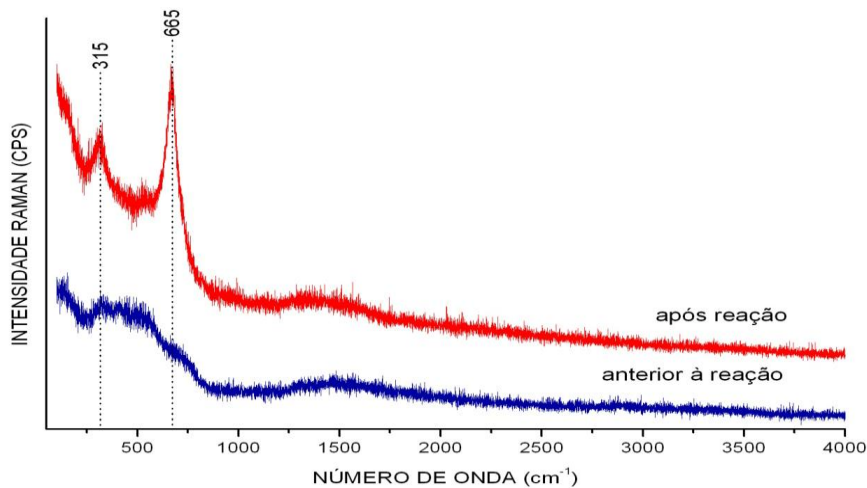


Figura 4.29: Espectroscopia de Raman para a amostra 1.5%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$

4.3.7 Testes Catalíticos do Catalisador 1.5% Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$

Esta seção buscou entender de forma mais detalhada a influência do CO_2 durante a reação de oxidação seletiva do CO. Primeiramente foi realizado o estudo de regime cinético apresentado na **Figura 4.30** para o catalisador 1.5%Pt/ $\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_x$ na condição de alimentação de 1% CO, 1% O_2 e 60% H_2 com o restante em He. A temperatura escolhida foi de 100 °C, pois foi a temperatura de maior conversão da amostra estudada nesta seção na reação com a presença de CO_2 na alimentação. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. As vazões utilizadas foram de 150, 200, 250 e 300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondente às velocidades espaciais de 61.9, 46.47, 37.18 e 30.98 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

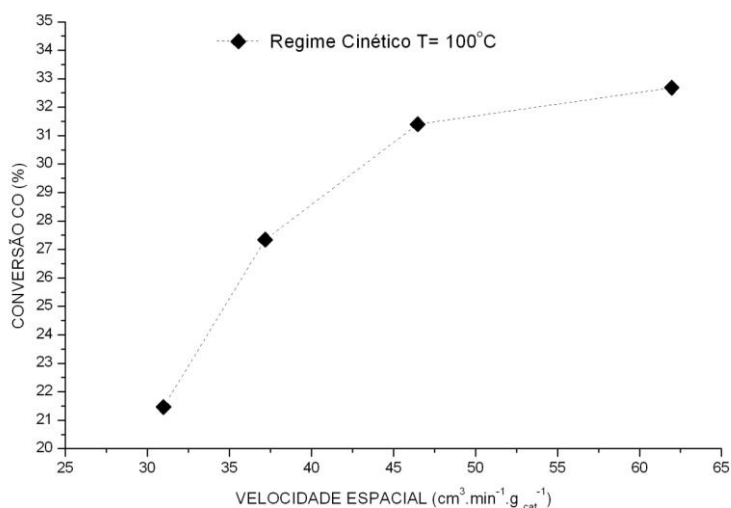


Figura 4.30: Perfil do Regime cinético para o catalisador 1.5% Pt/ Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x em T=100°C.

A **Figura 4.31** apresenta a conversão do CO, na presença e ausência CO₂. As condições de alimentação são:

- 1% CO, 1% O₂ e 60% H₂ com o restante em He.
- 1% CO, 1% O₂, 10% CO₂ e 60% H₂ com o restante em He.

A vazão escolhida foi a de 200 mL.min⁻¹, pois o controle é mais eficiente e está na região de regime cinético, que é equivalente a 46.5 cm³.min⁻¹.g_{cat}⁻¹.

A **Figura 4.31** ilustra a influência do CO₂ na corrente de alimentação. Verificou-se que, na ausência de CO₂ na corrente de alimentação, a conversão máxima é de 33% e a seletividade de 11% quando atinge 100 °C. Já na presença de CO₂ na alimentação, o máximo de conversão é de aproximadamente 25% com seletividade de 13% em 110 °C, mostrando que a atividade do catalisador é reduzida na presença de CO₂, embora as seletividades podem ser consideradas similares condição de temperatura de máxima conversão.

A redução da taxa de reação da conversão do CO e do O₂ na presença do CO₂ pode ser ocasionada pela competição do CO com o CO₂ na adsorção da superfície catalítica (PARK *et al.*, 2005; SNYTIKOV *et al.*, 2003) ou pela formação de

carbonatos sobre os óxidos metálicos redutíveis impedindo a participação do oxigênio que se encontra reticulado na rede. Além disso, pode haver a possibilidade que a interface entre o óxido e a platina e cristaltos contendo oxigênio móvel é bloqueado pela adsorção do CO_2 nos mesmos locais (GULARI *et al.*, 1999; MANASILP *et al.*, 2002; PARK *et al.*, 2005).

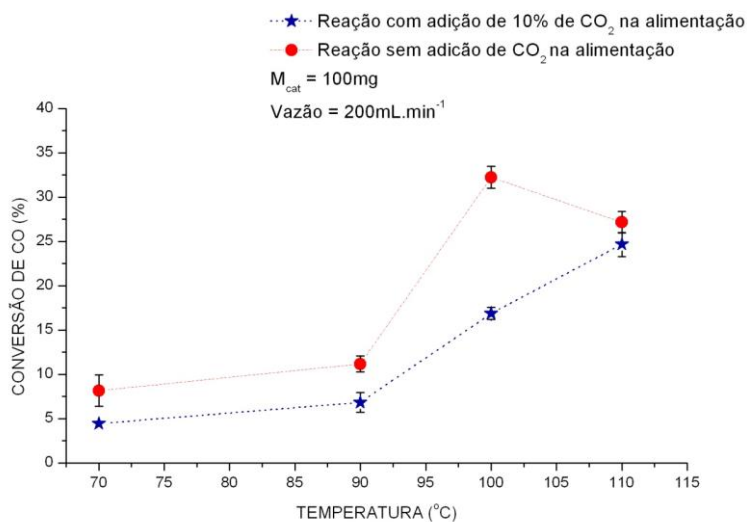


Figura 4.31: Influência da presença do CO_2 na alimentação na conversão do CO.

A conversão do oxigênio apresentada na Figura 3.32 mostra que o O_2 tem máxima conversão nas temperaturas de máxima conversão de CO tanto na ausência do CO_2 quanto na presença dele. Isto indica que, em altas temperaturas o H_2 sofre oxidação e formando água.

A seletividade em condições de baixa temperatura apresentam-se superiores a 100% devido ao fato da oxidação reação de oxidação do CO ser realizada com o oxigênio armazenado na rede do óxido misto. Mostrando que em baixas temperaturas a reação de oxidação ocorre com oxigênio da rede e com o aumento dela a oxidação começa ocorrer pela adsorção do CO na platina. Em temperaturas a partir de 90°C , verificou-se a formação de H_2O , isso se deve provavelmente a adsorção do H_2 na platina que sofre oxidação

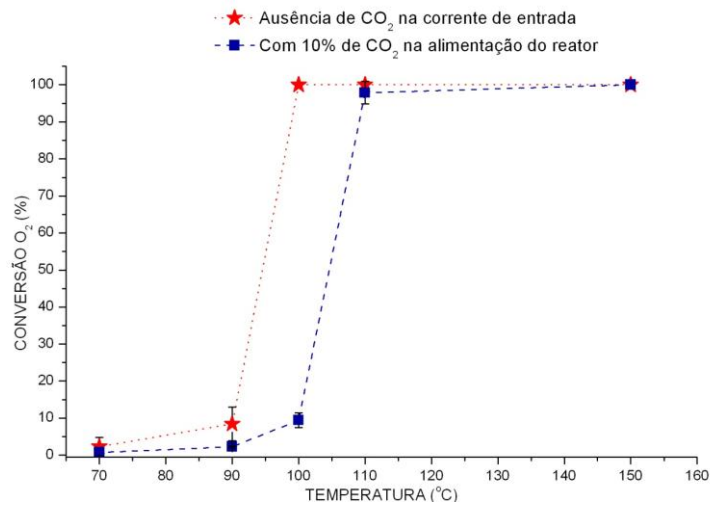


Figura 4.32: Influência da presença do CO₂ na alimentação na conversão do O₂.

A **Figura 4.33** apresenta a seletividade do catalisador 1.5%Pt/Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x. SCHMAL, *et al.* (2011), estudaram o catalisador 1% Pt/ Fe_{0.25}Zr_{0.75}O_x, utilizando a mesma composição na carga de entrada na ausência de CO₂ que foi utilizada neste tópico. No entanto, a vazão utilizada por ele foi de 100ml.min⁻¹. Comparando os catalisadores com 1%Pt e 1.5%Pt, verifica-se a influência do teor da platina, reduzindo em 10°C o máximo de conversão. A seletividade encontrada por SCHMAL, *et al.* (2011), na temperatura de máxima conversão foi de 14% coerente com os 11% encontrados neste trabalho.

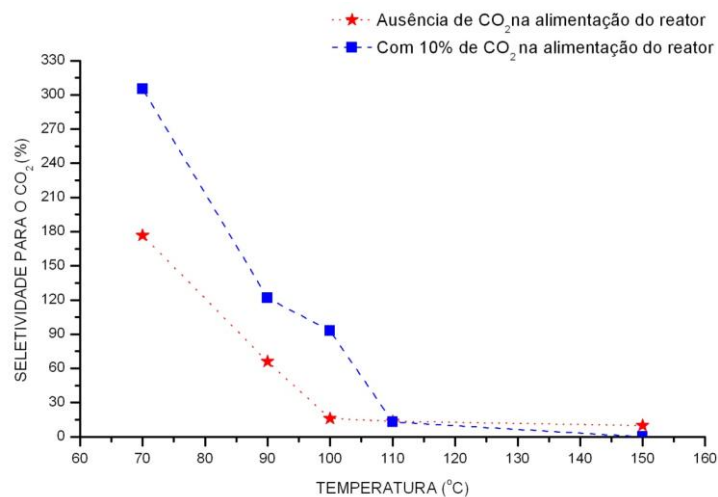


Figura 4.33: Seletividade na presença e na ausência do CO₂

Capítulo 5

Conclusões Finais e Sugestões

5.1 Conclusões Finais

Verificaram-se alterações na estrutura cristalina quando o óxido misto foi promovido com platina, sendo coerente visto a redução expressiva da área superficial quando ocorreu a adição da platina, sugerindo que parte da possível solução sólida tenha de desfeito para os óxidos de Co/Zr e CuZr. Já para o óxido contituído de Fe/Zr a estrutura apresentada é amorfa ou com cristalitos muito pequenos.

No TPR verificou que a platina favoreceu a redução dos óxidos de Fe em temperatura menor que 100°C. Isso se deve a um possível efeito catalítico do metal com o óxido misto.

O TPD de CO mostrou que o oxido misto Fe/Zr e o catalisador Pt/Fe/Zr liberaram CO₂ causados pela reação de CO com as hidroxilas da superfície, a decomposição do CO e a interação do CO com o oxigênio da rede cristalina formando CO₂ e vacâncias de oxigênio. Verificou-se também que no catalisador de Pt suportado apresentou um pico de dessorção de CO₂ a temperatura inferior ao do oxido não suportado, mostrando o efeito catalítico do metal sobre a adsorção de CO na superfície..

O TPO realizado após o TPD de CO apresentou formação de CO₂, sugerindo a presença de carbono na superfície devido a queima e provavelmente a liberação de espécies de carbonato, considerando que a temperatura que se realizou dessorção do CO foi até 500°C, que favorecer a formação de espécies carbonáceas.

A quimissorção mostrou o aumento de adsorção de CO quando adicionado a platina. Os catalisadores de Co/Zr e Cu/Zr apresentaram aumento muito grande na adsorção do CO que é devido à migração do CO para o óxido misto, ocorrendo spillover.

Na análise de acidez utilizando piridina como molécula sonda, conclui-se que na ausência de Pt não há sítios ácidos. No entanto quando adicionado a Pt verificou-se a presença de sítios de Lewis fracos e fortes.

A análise TPD de CO₂ mostrou a presença de sítios básicos tanto no catalisador suportado quanto no óxido misto, e com a adição de platina a basicidade cai cerca de 80%.

As análises de DRIFTS com CO mostraram significativas variações após a adição de O₂ e a seguir H₂ na alimentação junto ao CO. Observou-se para o óxido misto a presença de grupos (OH) e carbonatos, O óxido misto promovido com platina apresentou bandas de adsorção do CO gasoso de forma linear sobre a platina e uma banda CO-M⁺², sugerindo a adsorção em espécies de Fe⁺² presente..

As análises de DRIFTS de CO + O₂ mostraram que na presença de oxigênio, ocorreu a formação de uma segunda banda, sugerindo a oxidação do metal. Com o acréscimo de temperatura verificou a redução de adsorção de CO na banda M⁺² e aumento do CO₂ gasoso.

Nas análises de DRIFITS de CO + O₂ + H₂ em excesso, observou-se o deslocamento da banda de CO sobre a platina com o aumento da temperatura, sugerindo que em temperaturas superiores ocorre a competição do H₂ com o CO sobre o sítio da platina. Verificou-se também o aumento da formação de carbonatos e o surgimento da banda de CO adsorvido em ponte.

As análises de Raman após a reação mostraram que ocorreram mudanças na estrutura cristalina do catalisador Pt/Fe/Zr indicando a presença de magnetita e provavelmente de ZrO₂.

Os testes catalíticos realizados da primeira etapa mostram que a adição da platina nos óxidos pode reduzir em mais de 150°C a temperatura máxima de conversão de CO. Verificou-se que na temperatura máxima de conversão de CO a seletividade para CO₂ fica em torno de 10-15% para os catalisadores suportados. O catalisador Pt/Fe/Zr apresentou conversão menor e a temperatura de máxima conversão de CO foi 50°C a menos. No estudo da atividade intrínseca do catalisador, o de Pt/Fe/Zr apresentou atividade superior aos outros.

Nos testes com o catalisador PtFeZr, com CO₂ na corrente de alimentação observou-se um deslocamento em 10°C da máxima temperatura de conversão de CO, e seletividade maior, sugerindo que CO é oxidado em temperaturas mais baixas devido ao oxigênio presente na estrutura cristalina. Conclui-se que, o CO₂ compete com o O₂ sobre os sítios metálicos, reduzindo assim a adsorção do O₂.

A influência do teor de platina mostrou que com a adição de 50% de platina a máxima temperatura de conversão diminuiu em 10°C. Observou-se que com a ausência de CO₂, ocorre a formação de H₂O a partir de 90°C que aumenta com a temperatura.

Neste trabalho foi possível entender os mecanismos e as reações que ocorrem na reação de oxidação seletiva do CO. A partir disso, torna-se possível compreender mais sobre a reação SELOX e desenvolver outros óxidos de forma a buscar as características necessárias para que ocorra uma reação mais efetiva. Conclui-se que, as maiores seletividades e conversões encontradas foram a temperaturas menores, fazendo-se do uso de oxigênio da rede cristalina. Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores com potencial de estocagem de oxigênio para possibilitar este mecanismo de reação. Nota-se que a adição da platina contribui para a oxidação do CO em temperaturas mais elevadas possibilitando a redução da temperatura de máxima conversão, no entanto, ao elevar a temperatura ocorrem

alterações nas taxas de reação e favorecimento de outros mecanismos não desejados.

5.2 Sugestões

- Realização do DRX *in situ* para entender as mudanças de estrutura que ocorrem no decorrer da reação de oxidação seletiva do CO.

- Realização de DRIFTS inserindo CO₂ e H₂O na alimentação do sistema, possibilitando verificar as espécies adsorvidas e a influência da presença destes.

- Verificar a conversão de CO, O₂, atividade e seletividade do catalisador em reações com presença de água e de CO₂ + H₂O.

- Realizar oxidação no tratamento da amostra ao invés da redução.

- Calcular a capacidade de estocagem de oxigênio.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

AMORIM, R. M., 2005, *Redução da Temperatura de Síntese do Ni₂P/SiO₂ por adição de Paládio*, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M. 1997. "Ligand and geometric effects on Pt/ Nb₂O₅ e Pt-Sn/ Nb₂O₅ catalysts." *Journal of Molecular Catalysis* v. 171: pp. 398-407.

AYASTUY, J. L., GAMBOA, N. K., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., *et al.* 2011. "CuO/CeO₂ Washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction." *Chemical Engineering Journal* v. 171: pp. 224-231.

AYASTUY, J. L., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., *et al.* 2007. "MnO_x / Pt / Al₂O₃ Catalysts for CO oxidation in the H₂-rich streams." *Applied Catalysis B: Environmental* v. 70: pp. 532-541.

AYASTUY, J. L., GURBANI, A., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., *et al.* 2010. "Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications." *International Journal of Hydrogen Energy* v. 35: pp. 1232-1244.

BARBERIS, P., MERLE-MÉJEAN, T. e QUINTARD, P. 1997. "On Raman spectroscopy of zirconium oxide films." *Journal of Nuclear Materials* v. 246: pp. 232-246.

BARRETO, L., MAKIHIRA, A. e RIAHI, K. 2003. "The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario." *International Journal of Hydrogen Energy* v. 28: pp. 267-284.

BLYHOLDER, G. e NEFF, L. D. 1962. *J. chem. phys.* v. 66: pp. 1664.

BOND, G. C., Ed. (1987). *Heterogeneous Catalysis: principles and applications*. Second Edition. Clarendon Press-Oxford.

CONTE, M., IACOBAZZI, A., RONCHETTI, M., *et al.* 2001. "Hydrogen Economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives." *Journal of Power Sources* v. 100: pp. 171-187.

DAVIS, B. H., KEOGH, R. A., ALERASOOL, S., *et al.* 1999. "Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Unpromoted and Promoted Sulfated Zirconia." *Journal of Catalysis* v. 183: pp. 45-52.

DAVYDOV, A., Ed. (2003). *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Jhon Wiley & Sons Ltd.

DAVYDOV, A. A., Ed. (1990). *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. JHON WILEY & SONS.

FARRAUTO, R. J. e BARTHOLOMEW, C. H., Eds. (1997). *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*.

FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R., Eds. (2007). *Catálise Heterogénea*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

GAO, H., XU, W., HE, H., *et al.* 2008. "DRIFTS investigation and DFT calculation of the adsorption of CO on Pt/TiO₂, Pt/CeO₂ e FeO_x/Pt/CeO₂." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* v. 71: pp. 1193-1198.

GRASSELLI, R. K. 2002. "Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis." *Top. Catal.* v. 21: pp. 79-85.

GULARI, E., GÜLDÜR, C., SRIVANNAVIT, S., *et al.* 1999. "CO oxidation by silver cobalt composite oxide." *Applied Catalysis A: General* v. 182: pp. 147-163.

HÖHLEIN, B., VON ANDRIAN, S., GRUBE, T., *et al.* 2000. "Critical assessment of power trains with fuel-cell systems and different fuels." *Journal Power Sources* v. 86: pp. 243-249.

KIKUYAMA, S., MIURA, A., KIKUCHI, R., *et al.* 2004. "SO_x sorption-desorption characteristics by ZrO₂-based mixed oxides." *Applied Catalysis A: General* v. 59: pp. 191-197.

KONOVA, P., NAYDENOV, A., TABAKOVA, T., *et al.* 2004. "Deactivation of nonsize gold supported on zirconia in CO oxidation." *Catalysis Communications* v. 5: pp. 537-542.

KOROTKIKH, O. e FARRAUTO, R. 2000. "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications." *Catalysis Today* v. 62: pp. 249-254.

LI, J.-M., HUAN, A. C. H., WANG, L., *et al.* 2000. "Interface effects on magnetoresistance and magnetic-field-reduced Raman scattering in magnetite." *Phys. Rev. B* v. 61: pp. 6876-6878.

LITTLE, L. H., Ed. (1966). *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. ACADEMIC PRESS INC. (LONDON) LTD.

LIU, X., KOROTKIKH, O. e FARRAUTO, R. 2002. "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst." *Applied Catalysis A: General* v. 226: pp. 293-303.

MAGALHÃES, R. N. S. H., 2010, *Emprego dos óxidos tipo perovskitas La_{1-x}M_xCoO₃ (M= Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

MAGALHÃES, R. N. S. H., TONIOLO, F. S., SILVA, V. T., *et al.* 2010. "Selective CO oxidation reaction (SELOX) over cerium-doped LaCoO₃ perovskite catalysts." *Applied Catalysis A: General* v. 388: pp. 216-224.

MANASILP, A. e GULARI, E. 2002. "Selective CO oxidation over Pt/ alumina catalysts for fuel cell applications." *Applied Catalysis B: Environmental* v. 37: pp. 17-25.

MARQUES, P., RIBEIRO, N. F. P., SCHMAL, M., *et al.* 2006. " Selective CO oxidation in the presence of H₂ over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia." *Journal of Power Sources* v. 158: pp. 504-508.

NODA, L. K., GONÇALVES, N. S., M., D. B. S., *et al.* 2006. "Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes." *Vibrational Spectroscopy* v. 44: pp. 101.

OTHSUKA, T., KUBO, K. e N., S. 1986. "Raman Spectroscopy of Thin Corrosion Films on Iron at 100 to 150 C in Air" *Corrosion* v. 42: pp. 476-481.

PARK, J. W., JEONG, J. H., YOON, W. L., *et al.* 2005. "Selective Oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals." *International Journal of Hydrogen Energy* v. 30: pp. 209-220.

POPOVIC, S., GRZETA, B., STEFANIC, G., *et al.* 1996. "Structural properties of the system *m*-ZrO₂-*alpha*-Fe₂O₃." *Journal of Alloys and Compounds* v. 241: pp. 10-15.

RATNASAMY, P., SRINIVAS, D., SATYANARAYNA, C. V. V., *et al.* 2004. "Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system." *Journal of Catalysis* v. 221: pp. 455-465.

RIBEIRO, N. F. P., MENDES, F. M. T., PEREZ, C. A. C., *et al.* 2008. "Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al₂O₃ and ZrO₂." *Applied Catalysis A: General* v. 347: pp. 62-71.

SCHEUNEMAN, R., 2009, *Oxidação Seletiva do CO com Catalisadores de Pt Suportados em Óxidos Mistos de Ferro-Zirconia*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

SCHMAL, M., Ed. (2011). *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro, Synergia.

SCHMAL, M., SCHEUNEMANN, R., RIBEIRO, N. F. P., *et al.* 2011. "Synthesis and characterization of Pt/Fe-Zr catalysts for the CO selective oxidation." *Applied Catalysis A: General* v. 392: pp. 1-10.

SHEBANOVA, O. N. e LAZOR, P. 2003. "Raman spectroscopy study magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum." *Journal of Solid State Chemistry* v. 174: pp. 424-430.

SILVEIRA, E. B., 2006, *Decomposição de NOx em catalisadores de óxidos mistos de CeZrO₂ e CuZrO₂*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro

SIRICHAIPRASERT, K., LUENGNARUEMITCHAI, A. e PONGSTABODEE, S. 2007. "Selective oxidation of CO to CO₂ over Cu-Ce-Fe-O composite-oxide catalyst in hydrogen feeds stream." *International Journal of Hydrogen Energy* v. 32: pp. 915-926.

SMIT, G., STRUKAN, N., CRAJÉ, M. W. J., *et al.* 2006. "A comparative study of CO adsorption and oxidation on Au/Fe₂O₃ catalysts by FT-IR and in situ DRIFTS spectroscopies." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 252: pp. 163-170.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. e ABBOT, M. M., Eds. (2007). *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Sétima Edição. Rio de Janeiro.

SNYTIKOV, P. V., SOBYANIN, V. A., BELYAEV, V. D., *et al.* 2003. "Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- e Pd- supported catalysts." *Applied Catalysis A: General* v. 239: pp. 149-156.

SONG, C. 2002. "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and oppportunities for sustainable development in the 21st century." *Catalysis Today* v. 77: pp. 17-49.

SOUZA, M. M. V. M., ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M. 2001. "Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts." *Journal of Catalysis* v. 204: pp. 498-511.

SOUZA, M. M. V. M., RIBEIRO, N. F. P. e SCHMAL, M. 2007. "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.

STEFANIC, G., GRZETA, B. e MUSIC, S. 2001. "Influence of oxygen on the thermal behaviorof the ZrO₂-Fe₂O₃ system." *Materials Chemistryand Physics* v. 65: pp. 216-221.

STEFANIC, G., MUSIC, S., POPOVIC, S., *et al.* 1999. "A study of the ZrO₂-Fe₂O₃ system by XRD, ⁵⁷Fe Mössbauer and vibrational spectroscopies." *Journal of Molecular Structure* v. 480-481: pp. 627-631.

- STEVENS, R. W., Jr., CHUANG, S. S. C. e DAVIS, B. H. 2003. "In situ infrared study of pyridine adsorption/desorption dynamics over sulfated zirconia and Pt-promoted sulfated zirconia." *Applied Catalysis A: General* v. 252: pp. 57-74.
- TANG, C.-W., WANG, C.-B., CHIEN, S.-H., *et al.* 2008a. "Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR e TG-MS." *Thermochimica Acta* v. 473: pp. 68-73.
- TANG, C. W., WANG, C.-B. e CHIEN, S.-H. 2008b. "Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS." *Thermochimica Acta* v. 473: pp. 68-73.
- WEBB, P. A. e ORR, C., Eds. (1997). *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1ed., Micromeritics Instruments
- WENDT, H., GÖTZ, M. e LINARDI, M. 2000. "Tecnologias de células à combustível." *Química Nova* v. 24: pp. 538-546.
- WÖRNER, A., FRIEDRICH, C. e TAMME, R. 2003. "Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures." *Applied Catalysis A: General* v. 25: pp. 1-14.
- ZHANG, W., WANG, A., LI, L., *et al.* 2008. "Design of a novel bifuncional catalyst IrFe/Al₂O₃ for preferential CO oxidation." *Catalysis Today* v. 131: pp. 457-463.
- ZOU, H., CHEN, S., LIU, Z., *et al.* 2009. "DRIFTS study of Cu-Zr-Ce-O catalysts for selective CO oxidation." *International Journal of Hydrogen Energy* v. 34: pp. 9324-9333.