

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

*REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA EM CATALISADORES DE PLATINA
SUPPORTADOS EM TiO_2-CeO_2*

GABRIEL CESÁRIO

SÃO CARLOS– SP

2012

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

***REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA EM CATALISADORES DE PLATINA
SUPPORTADOS EM TiO_2-CeO_2***

Gabriel Cesário

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS – SP

2012

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

C421rd

Cesário, Gabriel.

Reação de deslocamento gás-água em catalisadores de platina suportados em TiO₂-CeO₂ / Gabriel Cesário. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

83 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Catálise heterogênea. 2. Reação de deslocamento gás-água. 3. Platina. 4. Óxido de cério. 5. Óxido de titânio. I. Título.

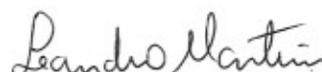
CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GABRIEL CESÁRIO** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Leandro Martins
Leandro Martins
UNESP



Cristhiane Guimarães Maciel
UFSCar

“Não humilhe ninguém e seja sempre humilde porque nunca sabemos o que vai acontecer daqui a pouco. (Chico Anysio)

Dedicatória

*Qualquer amor já é
um pouquinho de saúde
um montão de claridade
contribuição
pra cura dos problemas da cidade...*

*Qualquer amor que vem
desse vagabundo e bobo
coração atrapalhado
procurando o endereço
de outro coração fechado*

*Amor é pra quem ama
Amor matéria-prima
A chama*

O sumo

A soma

O tema

Amor é pra quem vive

Amor que não prescreve

Eterno

Terno

Pleno

Insano

Luz do sol da noite escura

*“qualquer amor já é
um pouquinho de saúde
um descanso na loucura”*

(Lenine)

À minha namorada, Kátia, por me ajudar em tudo, entre outras na recuperação física, e acreditar em mim e em nós em todo esse tempo.

Agradecimentos

Ao professor Dermeval José Sartori pela seriedade com que trata as transformações das energias e da matéria em suas aulas de Termodinâmica, pelos sábios conselhos frente aos problemas da disciplina e até da vida, e pelo voto de confiança que foi fundamental.

Ao professor José Teixeira Freire pelas aulas de Fenômenos de Transporte, simplicidade e clareza ao tratar os fenômenos e suas soluções, pelo incentivo constante, reconhecimento, e principalmente pela experiência compartilhada. Foram quatro meses em seis horas por semana que valem por tempo indeterminado.

Ao professor Dilson Cardoso pela atenção e amizade, pelas cobranças e créditos de estudo e claro, pelos ensinamentos nas suas bem humoradas aulas de Cinética e Reatores. Ficou muito clara a explicação sobre os fenômenos que ocorrem ou podem ocorrer na superfície de um catalisador.

Ao professor José Mansur Assaf pela orientação prática de trabalho, pela segurança que passa nos momentos mais críticos, pela paciência com os atrasos e pela sabedoria em expor o que é importante para o desenvolvimento do recurso humano na engenharia química.

Entre meus agradecimentos não poderia deixar de mencionar os nomes dessas colegas especiais com as quais aprendi a preparar os primeiros catalisadores e tratar meus primeiros resultados de difração de raios X e outros, e, além disso, pela solicitude constante de ambas, Tatiana de Freitas Silva e Silmara Garcia.

Ao Rômulo pelas análises de fisissorção de nitrogênio e assuntos técnicos e práticos dessas análises como dos experimentos de redução à temperatura programada. Também agradeço ao técnico do laboratório de difração de raios X, Augusto, do Instituto de Física da USP.

Ao professor Everaldo Araújo pela atenção e presteza com a simulação da curva de equilíbrio da reação de deslocamento.

Também agradeço ao professor Martin Schmal da COPPE/UFRJ pela acessibilidade e pela oferta das análises de quimissorção de monóxido de carbono.

Aproveito este espaço para agradecer novamente ao professor Ernesto Urquieta Gonzalez e a pesquisadora Cristhiane Guimarães Maciel pelas contribuições e correções do exame de qualificação de mestrado.

Já nas últimas semanas do período de mestrado, agradeço mais uma vez a colega Cristiane Sierra pela realização dos últimos experimentos de redução à temperatura programada.

Finalmente agradeço a Deus pela fé, força para permanecer na perseverança, cuidado e proteção, e luz constante no meu caminho.

Resumo

Neste trabalho foram preparados catalisadores de platina suportados em CeO_2 , TiO_2 e TiO_2 - CeO_2 para aplicação na reação de deslocamento gás-água também conhecida como shift ou WGSR – Water Gas Shift Reaction. Os suportes mistos de óxidos de titânio modificados com óxido de cério e os catalisadores de platina suportados foram obtidos pelo método da impregnação molhada, os dois suportes de óxido de titânio (Alfa Aesar e Degussa) foram estabilizados em tratamento térmico e o suporte de óxido cério foi obtido por decomposição térmica de seu precursor. Os catalisadores e suportes foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), medida de área específica pelo método BET, quimissorção de CO e redução à temperatura programada (RTP). Nos ensaios iniciais os catalisadores foram ativados *in situ* e testados para a WGSR na faixa que compreende os regimes HTS (High Temperature Shift) de 450 a 350 °C e LTS (Low Temperature Shift) de 350 a 200 °C, e depois testados apenas em regime LTS. Os constituintes da corrente efluente do reator foram analisados *online* por cromatografia gasosa. Foi possível notar que baixos teores de óxido de cério são suficientes para aumentar a atividade e estabilidade dos catalisadores suportados em óxidos mistos quando comparados com os catalisadores suportados em óxidos puros. A corrente efluente do reator apresentou composições próximas das esperadas quando levada em consideração a relação da taxa de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$. Assim, pôde-se concluir que $\text{Pt}/\text{Ti-CeO}_2$ é um catalisador promissor para aplicação no reator de WGSR.

Abstract

In this work platinum catalysts supported on CeO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ were prepared for application in water gas shift reaction also called Shift or well known by the letters WGSR - Water Gas Shift Reaction. The mixed titanium dioxide modified with cerium dioxide supports and platinum supported catalysts were obtained by the wet impregnation method, the two supports of titanium dioxide (Degussa and Alfa Aesar) was stabilized by thermal treatment and cerium dioxide support was obtained by thermal decomposition of its precursor. The supports and catalysts were characterized by fluorescence spectroscopy X ray (FRX), X ray diffraction (XRD), the BET method for specific area, CO chemisorption and temperature programmed reduction (TPR). On initial tests the catalysts were activated in situ and tested for WGSR ranging systems that includes the HTS (High Temperature Shift) at $450 - 350^\circ\text{C}$ and LTS (Low Temperature Shift) at $350 - 200^\circ\text{C}$, and then tested only under LTS conditions. The composition of effluent stream from the reactor was analyzed online by gas chromatograph. It was noted that low charges of cerium oxide is sufficient to enhance the activity and stability of the catalysts supported on mixed oxides when compared with catalysts supported on bare oxides. The effluent stream from the reactor showed compositions similar to those expected when taken into account the ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$. Thus, it was concluded that $\text{Pt}/\text{Ti-CeO}_2$ is a promising catalyst for application in WGSR reactor.

Lista de figuras

Figura 2.1 Diagrama dos passos necessários para produzir hidrogênio para células a combustível	5
Figura 2.2 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível	6
Figura 2.3 Variação da constante de equilíbrio (K_p) para a WGSR em função da temperatura	7
Figura 2.4 Concentrações de CO na saída dos leitos catalíticos	8
Figura 2.1.1 Configurações mais estáveis para os intermediários da WGSR sobre Cu (111).....	12
Figura 2.1.2 Projeção espacial dos planos (100), (110) e (111) nos cristais de Pt.....	12
Figura 2.1.3 Produção de H_2 em função do tempo. A superfície da Pt (111) foi rapidamente aquecida a 625K e a composição gasosa foi determinada por cromatografia.	14
Figura 2.1.4 Gráfico de Arrhenius para produção de H_2 e deutério pela WGSR	15
Figura 2.1.5 Espectros DRIFTS em Pt/TiO ₂ -A (1) e Pt/TiO ₂ -B (2)	18
Figura 2.2.1 Micrografias de transmissão eletrônica e padrões de difração de elétrons de P-25 em pó nas regiões (a) fase anatase e (b) fase rutila.....	19
Figura 2.2.2 Micrografia de transmissão eletrônica da fase amorfa inclusa no pó de P-25.....	20
Figura 2.2.3 Microscopia eletrônica de uma mistura em pó de anatase pura e rutila pura. Os tamanhos elementares das partículas dos pós são 7 e 220 nm, respectivamente. As partículas menores são aglomerados atribuídos às partículas finas de anatase.....	21
Figura 2.2.4 Padrões de XRD de anatase (a) e rutila (b)	22
Figura 2.2.5 Resultado de DRX quantitativo para amostras de Cu/Anatase	22
Figura 2.2.6 Resultados quantitativos obtidos por análises de XPS para Cu/Rutila	23
Figura 2.2.7 Perfis de TPR: (a) CuO, (b1) rutila, (b2) anatase, (c-i) Cu-R e Cu-A com aumento progressivo de cargas de CuO	24
Figura 2.2.8 Efeito do tipo de suporte de TiO ₂ no comportamento catalítico para catalisadores de Pt (0,5% m/m)	25
Figura 2.2.9 Esquema de formação de intermediários e reações redox pela movimentação dos grupos na rede do óxido de cério.....	26
Figura 2.2.10 Esquema de mobilidade de oxigênio e modificação do estado de oxidação dos átomos de cério	27

Figura 2.2.11 Resultados de DRX quantitativo para amostras de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	28
Figura 2.2.12 Perfis de TPR de (a) céria sem platina, (b) 0,5% Pt/céria, (c) 1,0% Pt/céria, (d) 2,5% Pt/céria, e (e) 5,0% Pt/céria.	28
Figura 2.2.13 Efeito da temperatura de reação na conversão de CO obtida sobre catalisadores de Pt, Rh, Ru e Pd (0,5%) suportados em TiO_2 (P25 – Rutila/Anatase). Composição de entrada: 3% CO, 10% H_2O , balanceada com He, e vazão de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$	32
Figura 2.2.14 Efeito da natureza do suporte na frequência de turnover de CO de catalisadores (A) Pt e (B) Ru em diferentes suportes	33
Figura 2.2.15 Gráficos de Arrhenius das taxas de conversão de CO obtidas dos catalisadores de Pt, Rh, Ru e Pd suportados em (A) CeO_2 e (B) Al_2O_3	33
Figura 4.1.1 Conjunto de isotermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os suportes (A) TiO_2 -D, (B) TiO_2 -AA calcinado a 400°C , (C) TiO_2 -AA calcinado a 500°C , e (D) CeO_2	48
Figura 4.1.2 Conjunto de isotermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os catalisadores e suportes (A) Pt/ CeO_2 , (B) Pt/ TiO_2 – AA, (C) TiO_2 -D- CeO_2 1/0,016, e (D) TiO_2 -D- CeO_2 1/0,032.....	50
Figura 4.1.3 Conjunto de isotermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os catalisadores e suportes (A) Pt/ TiO_2 -D- CeO_2 1/0,032, (B) TiO_2 -D- CeO_2 1/1, e (C) Pt/ TiO_2 -D- CeO_2 1/1.....	51
Figura 4.1.4 Conjunto de isotermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os suportes e catalisadores (A) TiO_2 -AA- CeO_2 1/0,016, (B) Pt/ TiO_2 -AA- CeO_2 1/0,016, (C) TiO_2 -AA- CeO_2 1/0,032, e (D) Pt/ TiO_2 -AA- CeO_2 1/0,032.....	52
Figura 4.2.1 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Degussa) [TD], CeO_2 [C] e Ti- CeO_2 [TD-C] 1:1	53
Figura 4.2.2 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Degussa) [TD], CeO_2 [C] e Ti- CeO_2 [TD-C] 1/0,032	55
Figura 4.2.3 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Degussa) [TD], CeO_2 [C] e Ti- CeO_2 [TD-C] 1/0,016	56
Figura 4.2.4 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Alfa Aesar) [TAA], CeO_2 [C] e Ti- CeO_2 [TAA-C] 1/0,016	56

Figura 4.2.5 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Alfa Aesar) [TAA], CeO_2 [C] e Ti-CeO_2 [TAA-C] 1/0,032	57
Figura 4.3.1 Perfis de consumo de H_2 de (1) TiD-CeO_2 1:1 e (2) Pt/TiD-CeO_2 1:1 obtidos durante RTP.....	58
Figura 4.3.2 Perfis de consumo de H_2 de (1) Pt/TiD-CeO_2 1:0,016 e (2) Pt/TiD-CeO_2 1:0,032 obtidos durante RTP.....	59
Figura 4.3.3 Perfis de consumo de H_2 de (1) Pt/CeO_2 e (2) Pt/TiAAO_2 obtidos durante RTP .	60
Figura 4.3.4 Perfis de consumo de H_2 de (1) TiAA-CeO_2 1:0,032; (2) Pt/TiAA-CeO_2 1:0,032 e (3) Pt/TiAA-CeO_2 1:0,016 obtidos durante RTP	61
Figura 4.4.1 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.....	63
Figura 4.4.2 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.....	65
Figura 4.4.3 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.....	66
Figura 4.4.4 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.....	67
Figura 4.4.5 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.....	68
Figura 4.4.6 Atividade para o conjunto dos catalisadores e do suporte ativo de CeO_2	69
Figura 4.4.7 Ensaio de estabilidade catalítica a $400\text{ }^\circ\text{C}$	71
Figura 4.4.8 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo o regime LTS	72

Lista de tabelas e quadros

Tabela 2.1 Variação da constante de equilíbrio com a temperatura	7
Tabela 2.2 Composição esperada na corrente de saída do reator de WGSR.....	8
Tabela 2.1.1 Mecanismo redox VS mecanismo associativo	11
Tabela 2.2.1 Composição das fases, tamanho dos cristais primários e área específica de TiO ₂ e catalisadores suportados de Pt.....	25
Tabela 2.2.2 Medidas de área BET e porosidade.....	29
Tabela 2.2.3 Medidas de área BET e porosidade para os suportes – LSAP (Precipitação de baixa área), CES 600 – CES 800 – CES 900 – CES 1000 (Suportes sinterizados), HSAUP (Precipitação de alta área com uréia), ZRMP/ZRMPU (Co-precipitação modificado com zircônia sem/com uréia), LAMP (Co-precipitação sem uréia e modificado com lantânia).....	30
Tabela 2.2.4 Resultados de área BET para os catalisadores de platina suportados	30
Tabela 2.2.5 Propriedades físico-químicas e catalíticas dos catalisadores de Pt suportados	31
Quadro 3.1.1 Reagentes para preparação de suportes e catalisadores	34
Tabela 3.1.1 Composição química nominal dos catalisadores	37
Tabela 3.3.1 Reagentes utilizados para WGSR.....	44
Tabela 4.1 Medidas obtidas pela fisissorção de N ₂ e quimissorção de CO – Propriedades texturais.....	46
Tabela 4.4.1 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR.....	80
Tabela 4.4.2 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	80
Tabela 4.4.3 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	81
Tabela 4.4.4 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	81
Tabela 4.4.5 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	81
Tabela 4.4.6 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	82
Tabela 4.4.7 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	82
Tabela 4.4.8 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	82
Tabela 4.4.9 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR	83

Tabela 4.4.10 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR..... 83

Tabela 4.4.11 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR..... 83

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	vi
CAPÍTULO 1 Introdução	1
CAPÍTULO 2 Revisão bibliográfica	5
2.1 Mecanismo de reação.....	10
2.2 Suportes e catalisadores metálicos	19
CAPÍTULO 3 Materiais e métodos	34
3.1 Preparação dos catalisadores.....	34
3.1.1 Preparação dos suportes.....	34
3.1.2 Preparação dos catalisadores suportados.....	36
3.2 Caracterização dos catalisadores	38
3.2.1 Medida de área específica pelo método BET	38
3.2.2 Difração de raios X (DRX).....	39
3.2.3 Redução à temperatura programada (H ₂ -RTP)	41
3.2.4 Quimissorção de CO	42
3.2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)	43
3.3 Ensaio catalítico.....	44
CAPÍTULO 4 Resultados e discussão	46
4.1 Composição química e propriedades texturais	46
4.2 Difração de raios X (DRX)	53
4.3 Redução à temperatura programada (H ₂ -RTP).....	58

4.5 Ensaaios catalíticos.....	63
CAPÍTULO 5 Conclusões	74
Sugestões para trabalhos futuros	75
Referências bibliográficas	76
Anexos	80

INTRODUÇÃO

Com o intuito de diminuir os possíveis efeitos colaterais desfavoráveis às condições de vida na Terra, advindos de uma atmosfera concentrada em gases constituintes do efeito estufa, a tecnologia de células a combustível utilizando hidrogênio como combustível tem recebido incentivos governamentais em vários países do mundo para serem aplicadas aos veículos do futuro, de modo que uma criança nascida nos dias de hoje poderá, talvez, guiar um carro movido à energia elétrica proveniente de fontes de hidrogênio e livre de poluição [1].

As fontes de combustíveis utilizadas para geração de hidrogênio encontram-se divididas em duas grandes áreas, uma pertencente à reforma catalítica de hidrocarbonetos sejam estes não renováveis ou renováveis, como por exemplo, o metano e o etanol respectivamente, e outra que utiliza como matéria-prima apenas água, vento ou luz solar.

Existe um embate entre os cientistas mais céticos sobre a viabilidade do hidrogênio como fonte alternativa de energia, pautado principalmente pela geração de dióxido de carbono no processamento de combustíveis. Além disso, há uma conjectura de que a quantidade de dióxido de carbono gerado no processamento supera os benefícios ambientais obtidos por um provedor de queima limpa como as células a combustível.

Deste modo, a opção por reformar combustíveis e produzir hidrogênio apontaria no sentido da busca e preferência por fontes renováveis, porque dependendo da fonte renovável escolhida há a possibilidade de não produzirem dióxido de carbono e caso o produzam, o fazem em menores quantidades quando comparadas às fontes fósseis.

Após essa delonga e apesar da reflexão cética sobre a sustentabilidade ambiental da economia de hidrogênio tendo como fonte a matéria-prima fóssil, o contexto científico predominante e mais abordado nas comunidades de pesquisas industrial, acadêmica e governamental, refere-se ao metano e os derivados de seu processamento catalítico, comumente conhecido como reforma do metano com subsequente formação de gás de reforma ou de síntese.

Portanto, a produção de hidrogênio via reforma catalítica do gás natural inicia e contempla o ciclo de processadores de combustível para purificação de hidrogênio para utilização em células a combustível.

A célula a combustível de membrana trocadora de prótons, conhecida internacionalmente pela sigla PEMFC cujo significado em inglês é *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, converte energia química diretamente em energia elétrica pela presença de um catalisador de platina que dissocia as moléculas de hidrogênio alimentadas no ânodo separando os elétrons e os prótons (hidrônios) fazendo com que estes migrem através do eletrólito alcançando o cátodo, no qual ocorrerá a reação de oxidação dos prótons de hidrogênio e conseguinte formação de água em estado de vapor e liberação de calor ($\Delta H = -285 \text{ kJ/mol}$).

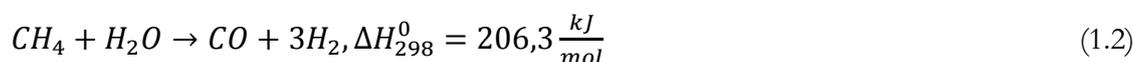
Contudo, a alimentação desta célula a combustível, que opera a baixas temperaturas ($\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$), precisa ser constituída de hidrogênio puro, isto é, apresentar faixas de concentrações de monóxido de carbono menores ou em torno de 50 ppm. Esta necessidade de purificação existe devido à forte adsorção estabelecida entre o monóxido de carbono e os sítios de platina do catalisador presente na célula, diminuindo o número de turnover por sítios e consequentemente diminuindo o TOF (turnover frequency) ou frequência de conversão da reação, podendo levar à desativação deste catalisador por envenenamento.

As principais rotas reacionais para produção de hidrogênio a partir do metano produzem monóxido de carbono:

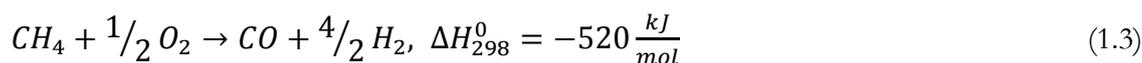
Reforma a vapor de hidrocarbonetos:



Reforma a vapor do metano:

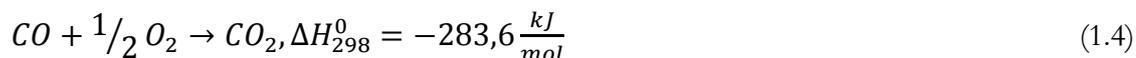


Oxidação parcial:



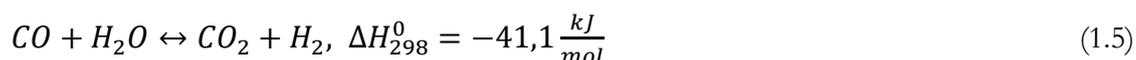
Dado que o catalisador da célula desativa pela presença do monóxido de carbono, um processo de purificação precisa ser desenvolvido, e a partir do reator da reação de deslocamento gás-água, uma série de superfícies catalíticas tem sido estudada extensivamente para remover ao máximo a concentração desse gás, mas deixando um residual ainda a ser removido no reator de oxidação preferencial – PROX – Equação 1.4.

Oxidação preferencial:

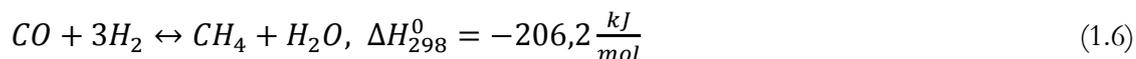


Na reação de deslocamento gás-água – WGSR: *Water gas shift reaction* - o monóxido de carbono é consumido ao reagir com vapor de água produzindo dióxido de carbono e hidrogênio de acordo com a Equação 1.5. É importante destacar que nas condições reais de processamento a mistura gasosa pode levar a reações de metanação, representada pela Equação 1.6, dependendo da concentração dos componentes e da temperatura nos reatores, mas principalmente da temperatura, isto é, altas temperaturas – acima de 500 ou 600 °C – levam à reversa da **shift** e favorecem a metanação.

Deslocamento gás-água:



Metanação:



A reação de deslocamento ou **shift** pode deslocar, portanto, seu equilíbrio no sentido reverso por ser apenas moderadamente exotérmica, provocando um aumento na concentração de monóxido de carbono, e, para evitar essa consequência um gerenciamento eficaz de calor e a escolha apropriada de catalisadores para cada etapa tornam-se indispensáveis.

Na indústria o processo comercial de **shift** ocorre em duas etapas caracterizadas pelas suas temperaturas de operação. O processo de altas temperaturas representado pela sigla HTS (High Temperature Shift) ocorre com temperaturas acima de 350°C cobrindo a faixa até 450°C. Já o processo de baixas temperaturas ou LTS (Low Temperature Shift) é conduzido na faixa de 350 a 200°C. Os catalisadores convencionais aplicados a esses processos são respectivamente, Fe₂O₃-Cr₂O₃ para HTS, e Cu/ZnO/Al₂O₃ para LTS.

O catalisador de Fe e Cr apresenta algumas desvantagens, e para citar duas das principais, baixa atividade e limitações termodinâmicas levando à rápida sinterização. Desvantagens do catalisador de Cu, entre elas, a suscetibilidade a venenos como compostos de enxofre, a natureza pirofórica e o longo pré-condicionamento para operações intermitentes o tornam incompatível com as aplicações automotivas e residenciais.

Em busca de um catalisador que seja ativo e estável num maior intervalo de temperatura, metais preciosos como Au e os metais do grupo da platina, conhecidos também pela sigla TWC (Three Way Catalysts), sendo eles a Pt, o Pd e o Rh, são vistos como tendências promissoras para o futuro dessa reação em escalas menores como nas aplicações automotivas.

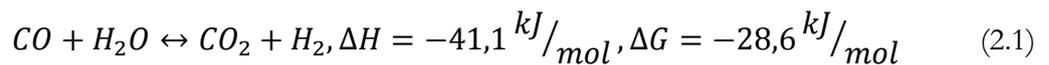
Os materiais mais estudados para serem utilizados como suportes destes metais são o CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , e TiO_2 , dos quais o CeO_2 destaca-se por apresentar a propriedade de estocagem de oxigênio e redutibilidade reforçada na presença de metais de transição facilitando o estabelecimento das interações metálicas, favorecendo reações de oxi-redução e por isso apontando a existência de um mecanismo redox ou regenerativo, e levando a uma das grandes questões acerca das propostas mecanísticas da reação, quando o mecanismo associativo também figura como um comportamento factível e possível.

Nas páginas seguintes, serão tratadas abordagens sobre os mecanismos de reação, propriedades dos suportes de CeO_2 e de TiO_2 , e de catalisadores suportados de Pt pois compõem o subsídio necessário para uma avaliação comparativa entre catalisadores suportados em óxidos puros bem como em óxidos mistos de Ce e Ti.

Pode-se dizer que o ponto central deste trabalho consiste em testar esses catalisadores de Pt, checar a quantidade de monóxido de carbono convertido e conferir, a partir destes resultados, se atendem os requisitos procurados para as referidas novas aplicações.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A reação de deslocamento gás-água também conhecida como WGSR, representada novamente pela Equação 2.1, é um passo crítico nos processadores de combustíveis para remoção preliminar de CO e geração adicional de hidrogênio.



O interesse pela WGSR tem crescido significativamente durante os últimos anos como um resultado dos recentes avanços na tecnologia de célula a combustível e a necessidade de desenvolver processadores de combustíveis em escalas menores capazes de converter “in situ” os carbonáceos em hidrogênio [2].

A Figura 2.1 [3] mostra o diagrama dos passos necessários para obtenção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de metano até a alimentação da célula a combustível. Em seguida, um esquema do mecanismo reacional dentro da célula é apresentado na figura 2.2 [4].

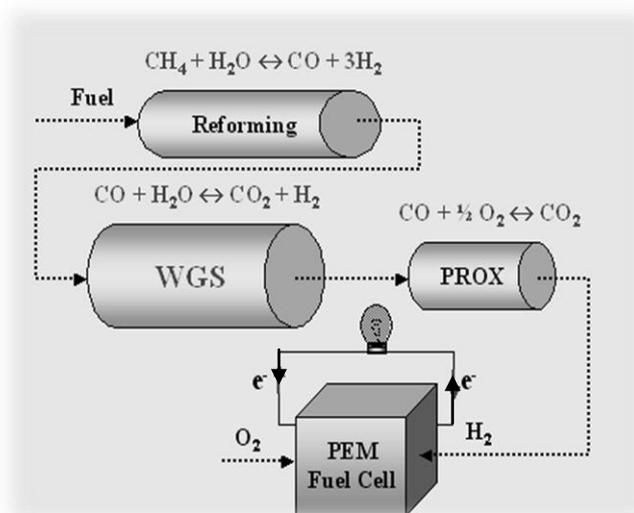


Figura 2.1 Diagrama dos passos necessários para produzir hidrogênio para células a combustível.

As reações no ânodo e no cátodo da célula a combustível são as seguintes:

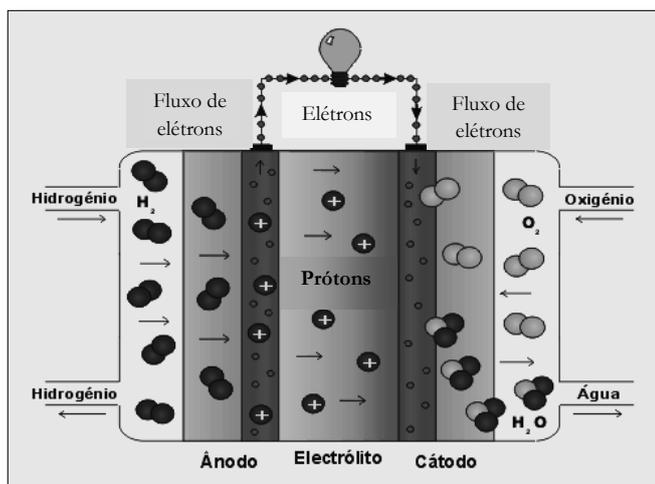
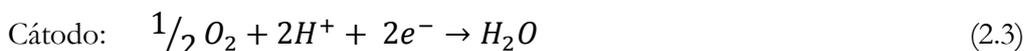


Figura 2.2 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.



De acordo com o princípio de Le Chateliers¹, citado por Rhodes et al. [5], quando uma pressão é aplicada ao sistema em equilíbrio, o sistema irá se ajustar para minimizar este aumento. Para a WGSR, onde o número de mols de reagentes e produtos em fase gasosa em nenhum instante é determinado pela posição relativa da reação direta ou reversa, a constante de equilíbrio é independente da pressão.

Haber², citado por Rhodes et al. [5], em 1909, examinou o valor da constante de equilíbrio, K , e a dependência de K com a temperatura. Ele notou, de acordo com a Tabela 2.1, que:

A reação direta que favorece a produção de hidrogênio se torna menos dominante com o aumento da temperatura, maiores conversões de monóxido de carbono são favorecidas por baixas temperaturas. Sendo moderadamente exotérmica, a constante de equilíbrio, $K_p = \frac{(p_{H_2} \cdot p_{CO_2})}{(p_{H_2O} \cdot p_{CO})}$, para a reação WGS diminui com o aumento de temperatura.

1 Atkins, P.W. **Physical Chemistry**. 3rd edition. Oxford: University Press, 1987.

2 Haber, Zeitschr. **Physik. Chem**, 68 (1909) 731.

Tabela 2.1 Variação da constante de equilíbrio com a temperatura.

Temperatura (°C)	227	327	400	500	600
K (constante de equilíbrio)	0,006	0,030	0,050	0,160	0,320

Note que K descrita por Haber, $K = ([H_2O] \cdot [CO]) / ([H_2] \cdot [CO_2])$, é o inverso da qual seria normalmente usada no presente.

A Figura 2.3 [5] demonstra o comportamento da variação da constante de equilíbrio e sua dependência da temperatura, agora com o conceito atual da definição da constante, ou seja, com o aumento da temperatura a relação das concentrações dos produtos da reação tende a diminuir de modo que o quociente da equação da constante resulta num valor menor para a constante. Pode-se dizer que para $T \rightarrow 0$, a reação encontra-se em equilíbrio e $T \rightarrow máx$ não há produção de hidrogênio.

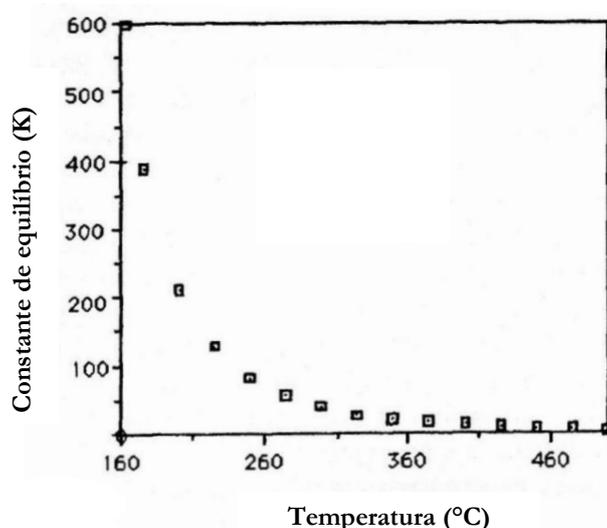


Figura 2.3 Variação da constante de equilíbrio (K_p) para a WGS em função da temperatura.

A reação é exotérmica, resultando em baixas concentrações de CO em baixas temperaturas, contudo a cinética é favorecida em altas temperaturas. De acordo com Twigg³, citado por Ghenciu [6], submetida a condições adiabáticas, a conversão em leito simples, sem catalisador, é limitada termodinamicamente, mas incrementos podem ser obtidos usando estágios subsequentes com resfriamento entre os leitos.

Certamente, as concentrações de CO dependem das condições de operação dos reformadores [5, 6, 7]. Como o fluxo contém CO, CO₂, H₂O, H₂, reações adicionais podem

³ Twigg, M. V. Catalyst Handbook, 2nd edn. Wolfe Press, London, 1989. (a) Chapter 5, Steam reforming; (b) Chapter 6, Water gas shift; (c) Chapter 7, Methanation.

ocorrer dependendo da relação H_2O/CO e favorecidas em altas temperaturas: metanação - Equação 1.5 - , desproporção de CO ou decomposição [6, 8].

Dependendo do tipo do reformador, das condições de operação e do combustível, a corrente efluente do sistema pode conter de 3 a 10% de CO, o qual posteriormente é convertido em hidrogênio e dióxido de carbono via WGSR. As concentrações esperadas após os dois processos catalíticos, de reforma e de deslocamento, estão listadas na tabela 2.2. O conteúdo residual de CO é posteriormente reduzido a concentrações abaixo de 50 ppm num sistema de limpeza de CO ou PROX (Preferential Oxidation), Equação 1.6. [6].

Tabela 2.2 Composição esperada na corrente de saída do reator de WGSR

Corrente de saída	Composição (%)	Espécies químicas
Reator de WGS	40 - 75	H_2
	15 - 25	CO_2
	0,5 - 1	CO
	15 - 30	H_2O
	0 - 25	N_2
Reator de PROX	< 50 ppm	CO

A configuração dos reatores catalíticos, a exemplo das plantas produtoras de amônia, foi estabelecida de modo a obter o máximo de conversão de CO, organizando o sistema em dois processos, a alta (HTS) e baixas (LTS) temperaturas, com uma etapa de resfriamento entre os mesmos. Na figura 2.4 estão representadas variações típicas para os níveis de CO em cada um desses processos [4].

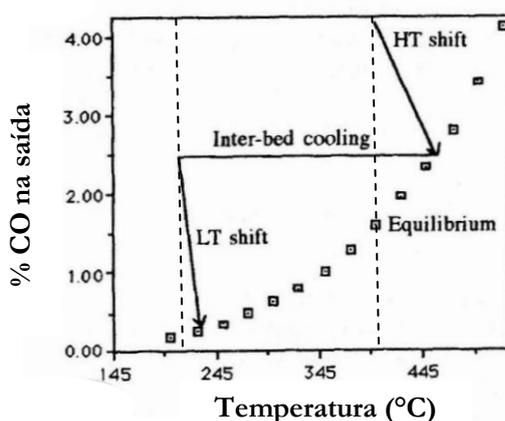


Figura 2.4 Concentrações de CO na saída dos leitos catalíticos

A operação industrial de *shift* a baixa temperatura foi revolucionada pela introdução dos catalisadores industriais de Cu/Zn. Catalisadores binário CuO/ZnO e ternário CuO/ZnO/Al₂O₃ têm sido empregados desde a década de 60. Esta configuração atingiu níveis de saída de CO muito abaixo do que era anteriormente possível, quase 0,1%. Este formato é ainda o mais comumente usado atualmente [6, 7].

Ainda que assim o seja, Cu/ZnO/Al₂O₃ é desativado irreversivelmente quando molhado [7]. A WGSR em final de operação gera água por condensação, seja necessidade de manutenção ou qualquer interrupção que faça atingir o ponto de condensação da água. Isso sugere três situações distintas que não favorecem esse catalisador: longo tempo para pré-condicionamento a cada vez em que houver necessidade de parada, regeneração se possível, e uma precisão quase impraticável do operador do sistema em conseguir controlar os fluxos de CO e de água bem como a temperatura de modo a evitar um excesso de CO no final e a condensação de água.

Para substituí-lo, principalmente para as aplicações em menores escalas, conhecimento sobre o mecanismo da reação é também requerido a fim de investigar o processo responsável pela perda de atividade e o papel dos promotores e venenos [8 - 10]. Um promotor é uma substância que por si possui baixa ou nenhuma atividade, porém, adicionada em proporções *específicas* ao catalisador, na sua preparação ou no sistema catalítico, acarreta melhor atividade ou seletividade para a reação desejada que a obtida quando realizada sem ele [11].

Um número de estudos tem sido publicado para aqueles catalisadores clássicos da WGSR, focando nas preparações dos catalisadores, na cinética ou mecanismo de reação. A maior parte do debate reside no mecanismo da reação, e particularmente, para o catalisador de Cu/ZnO [2, 5, 6, 12].

Apesar de numerosos estudos, o mecanismo exato da reação permanece instável, e isto não é surpreendente considerando a grande variedade de superfícies catalíticas, tendo diferentes estruturas cristalinas para a faixa de condições experimentais escolhidas nestes estudos [6, 7, 12].

2.1 Mecanismo de reação

Na literatura, os mecanismos propostos para a reação de deslocamento são o associativo e o regenerativo ou redox. Mecanismos combinados parecem também serem possíveis, dependendo das condições da reação ou em alguns casos, da maneira como a superfície se reconstrói ou regenera [13].

A princípio uma breve abordagem de mecanismo será feita para o catalisador de Cu (111), face dominante das nanopartículas ativas no catalisador industrial; em frente seguida pelo estudo de catalisadores de Pt/MO_x, M = metais.

De acordo com Gokhale et al [12], embora os parâmetros de sua DFT - Density Functional Theory - mostrem que o mecanismo associativo **carboxílico** é a rota dominante para a reação em Cu suportado, o mecanismo **redox** é atualmente o mais aceito para a WGSR. Este mecanismo envolve a oxidação do CO pelo O atômico obtido da H₂O ou por duas abstrações sucessivas de H⁺, classificado como dissociativo, ou ainda, por uma separação de H⁺ seguida por desproporção de duas espécies OH.

Nas visões de Gorte [14] e de Wang et al. [15], de acordo com este mecanismo, as moléculas de CO adsorvidas no metal são oxidadas por oxigênio originado do suporte que por sua vez é oxidado pela água.

O mecanismo associativo, envolvendo a oxidação do CO^{*} por OH^{*}, forma uma espécie carboxílica, COOH^{*}. A carboxila formada pode então produzir CO₂, a partir da quebra da ligação com o H⁺. Há a possibilidade de que o CO adsorvido reaja com a H₂O formando formiatos (éster do ácido metanoico ou fórmico), HCOO^{*}, e este intermediário se arranja de maneira distinta ao intermediário carboxila COOH^{*} [11, 16, 17].

A Tabela 2.1.1, apresenta os mecanismos e suas diferenças, destacadas em itálico, e o símbolo * indica um sítio descoberto e X* denota uma espécie adsorvida.

Tabela 2.1.1 Mecanismo redox VS Mecanismo carboxílico

$CO + * \rightarrow CO^*$	$CO + * \rightarrow CO^*$
$H_2O + * \rightarrow H_2O^*$	$H_2O + * \rightarrow H_2O^*$
$H_2O^* + * \rightarrow H^* + OH^*$	$H_2O^* + * \rightarrow H^* + OH^*$
$OH^* + * \rightarrow O^* + H^*$	$CO^* + OH^* \rightarrow COOH^* + *$
$OH^* + OH^* \rightarrow H_2O^* + O^*$	$COOH^* + * \rightarrow CO_2^* + H^*$
$CO^* + O^* \rightarrow CO_2^* + *$	$COOH^* + OH^* \rightarrow CO_2^* + H_2O^*$
$CO_2^* \rightarrow CO_2 + *$	$CO_2^* \rightarrow CO_2 + *$
$H^* + H^* \rightarrow H_2 + 2*$	$H^* + H^* \rightarrow H_2 + 2*$

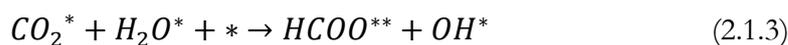
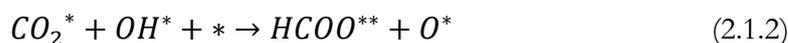
Ambos os mecanismos têm, como etapa limitante de taxa de reação, a abstração do hidrogênio da água para toda a cadeia de reações [12, 16, 17].

No mecanismo carboxílico os intermediários $COOH^-$ e $HCOO^-$ são isômeros e três passos elementares para suas formações estão reportados nas equações 2.1.2 - 4. No entanto, o $HCOO^-$ adsorve de forma uni e/ou bidentada com um e/ou dois átomos de O⁻ ligado ao metal, e por isso é um passo mais estável quando comparado com a formação de $COOH^-$ que ocorre num *único* e elementar passo de reação – Equação 2.1.1. E tem sua estrutura ligada ao metal pelo átomo de C [12, 17].

Formação da carboxila:



Formação do formiato:



Acredita-se que a formação do $HCOO^-$ pode influenciar diretamente a frequência de *turnover* – TOF -, pois tende a bloquear os sítios ativos podendo atingir substanciais coberturas da superfície particularmente em pressões mais altas, portanto, um passo controlador para a eficiência da conversão do CO e para a durabilidade do catalisador [18].

Segundo os estudos de Gokhale et al [11], as energias de ligação do COOH⁻ nas formas cis e trans são -1,68 eV, e -1,88 eV. Já o formiato unidentado apresenta uma energia de -2,32 eV enquanto na forma bidentado é significativamente mais estável com -2,77 eV.

A figura 2.1.1[12] mostra a configuração geométrica dos átomos enquanto adsorvidos nos sítios.

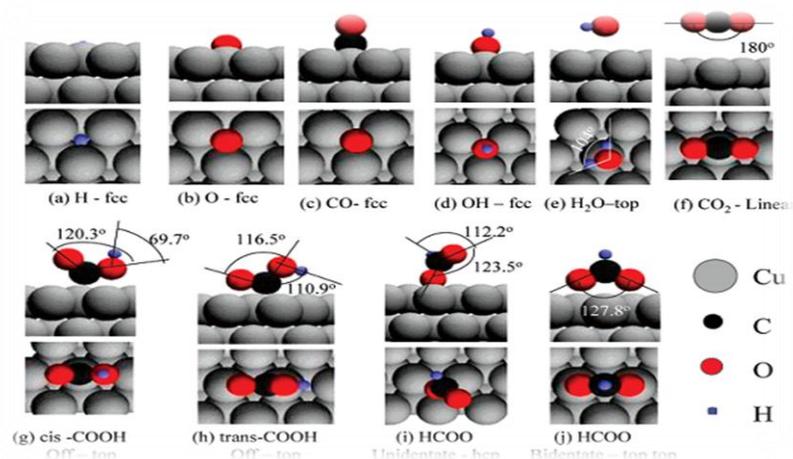


Figura 2.1.1 Configurações mais estáveis para os intermediários da WGS sobre Cu(111).

De acordo com Ferreira [19], a carga de Pt dispersa no suporte influencia a predominância do tipo de plano formado, sejam os planos Pt (100, 110, 111), como na Figura 2.1.2 [19] abaixo:

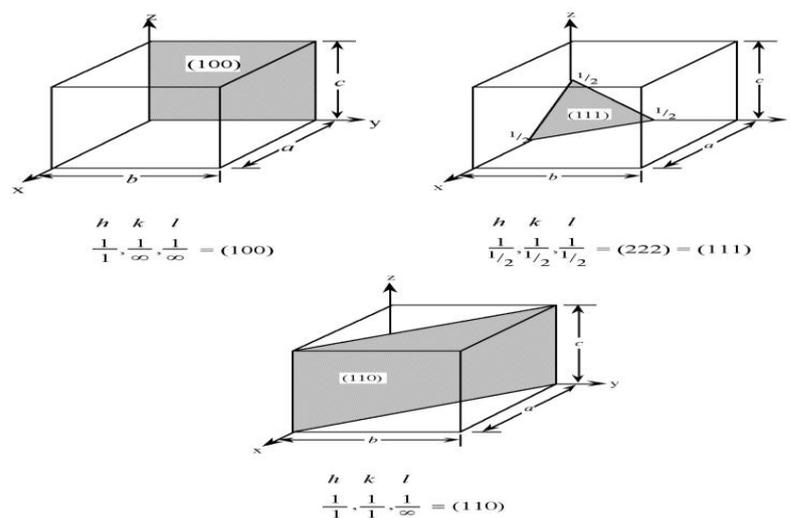


Figura 2.1.2 Projeção espacial dos planos (100), (110) e (111) nos cristais de Pt

Ainda segundo o trabalho de Ferreira [19], um alto teor de Pt favorece a formação do plano (111), bastante denso pelo elevado número de coordenação do metal ($ncPt = 12$), enquanto baixos teores, propiciam a formação do plano (110) devido a dispersão facilitada, diminuição dos *clusters* de Pt e formação de superfícies mais defeituosas.

Em um catalisador de Pt monofuncional, consistindo em formação de plano (111), foi constatado que sua TOF é cinco vezes maior em relação ao Cu (111) sob idênticas condições de operação[17].

Em estudos de comportamentos mecanísticos, o termo monofuncional indica que o mecanismo predominante é geralmente analisado levando em consideração a adsorção das espécies formadas, e ativadas somente nos sítios do metal ativo, como nos casos Cu (111) e Pt (111).

Isso se deve ao fato de que para um melhor entendimento acerca dos mecanismos é necessário conhecer a influência da natureza da fase metálica, bem como a interação existente entre o suporte, e a fase metálica, uma vez que mecanismos distintos se apresentam sobre monocamadas e sobre interfaces suporte/metal.

No estudo de Flaherty et al [17], medidas cinéticas e isotópicas utilizando deutério, indicaram a existência do mecanismo associativo sobre os *clusters* de Pt (111) mostrando que o passo cineticamente relevante, consiste em uma decomposição uni molecular do intermediário carboxila.

Ao longo do regime operacional, a Pt(111) perde atividade devido a formação de coque, um processo não observado em estudos similares de Cu (111). Embora isto não demonstre necessariamente, que Cu (111) seja um catalisador mais apropriado para as aplicações em escalas menores.

A Figura 2.1.3 [17], mostra a taxa de formação de H_2 via WGSR sobre a Pt (111) e ao longo do tempo pode-se observar a queda na produção de hidrogênio devido à nucleação de carbono.

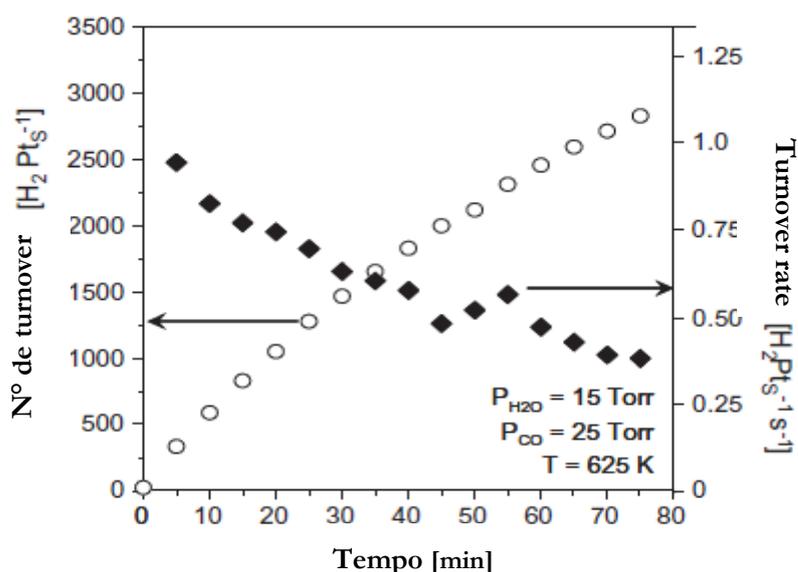


Figura 2.1.3 Produção de H₂ em função do tempo. A superfície da Pt (111) foi rapidamente aquecida a 625 K e a composição gasosa foi determinada por cromatografia.

Durante 80 minutos, para as condições da Figura 2.1.3, a superfície de Pt (111) está apta a produzir H₂ e CO₂ (não mostrado) cataliticamente com milhares de *turnovers* por átomos de platina superficiais Pt_s.

Flaherty et al [17] argumentam que as taxas de formação de H₂ e CO₂ são comparáveis, contudo, a frequência de *turnovers* (recombinação de átomos) para o CO₂ é tipicamente maior para Pt monofuncional.

Nenhum outro produto, como CH₄, foi observado. Metano é reportado [5, 6, 7, 8, 14, 17] como intermediário formado sobre metais nobres suportados para a WGSR. Na presença de CO e H₂O, a Pt (111) só catalisa a reação de deslocamento.

Flaherty et al. [17] dizem que embora a abordagem de equilíbrio seja desprezível, porque a conversão resulta em concentrações menores do que 0,1%, há um decréscimo na taxa de produção de H₂ acima de 75 minutos de reação.

Outros autores segundo Flaherty et al. [17], observaram um pequeno decréscimo na taxa inicial da WGSR sobre Cu (111), no entanto, a causa não era aparente, e eles calcularam taxas em regime quase estado estacionário a partir de medidas tomadas durante os primeiros 12 minutos de reação.

Análises posteriores de amostras de Cu (111) e Cu (110) demonstraram somente pequenas coberturas por carbono, $\Theta_C=0,07$, as quais foram independentes das condições da reação e afetaram as taxas de reação em menos de 6%.

Já para Pt (111), a espectroscopia eletrônica de Auger, revelou grau de cobertura maiores numa faixa entre $\Theta_C\sim 0,05-0,3$; as quais são dependentes da duração, temperatura e composição gasosa predominante [17, 20].

Observando-se o gráfico, conclui-se que a nucleação de C na Pt diminui a eficiência de conversão do CO e da H₂O em H₂, tal como a de CO₂ (gráfico não reportado no trabalho de Flaherty et al. [17]), por precisar aumentar o número de turnovers por sítio, acarretando ainda assim no decréscimo da taxa de turnovers, podendo levar à desativação por envenenamento.

A partir das condições de operação da Figura 2.1.3, um gráfico de Arrhenius de taxas de turnovers está representado pela Figura 2.1.4 [17].

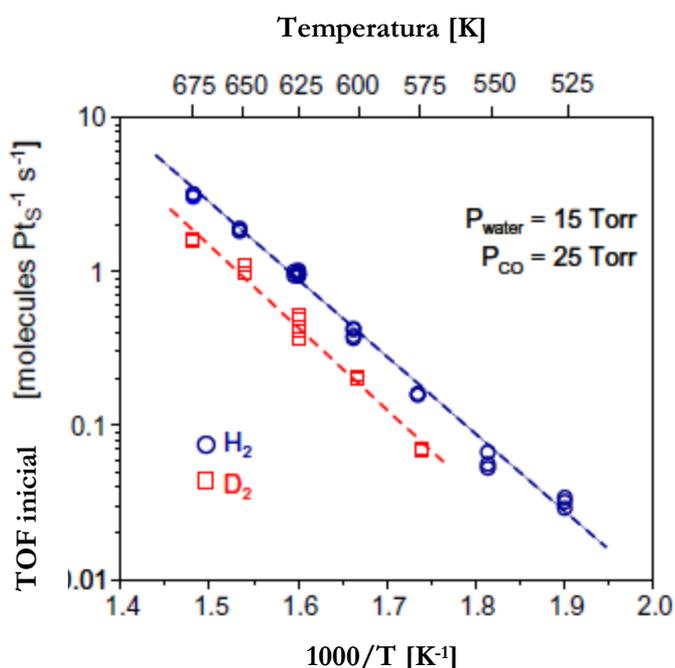


Figura 2.1.4 Gráfico de Arrhenius para produção de H₂ e deutério pela WGS

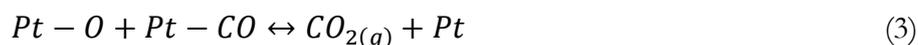
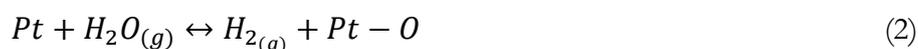
Flaherty et al. [17] argumentam que acima daquela faixa de temperatura, os valores para a frequência de recombinação aumentam de 0,03 para 3,2 moléculas Pt_s⁻¹ s⁻¹ (o que é coerente com as altas conversões acima de 350°C). A energia de ativação, E_A, para a WGS conduzida

com H₂O sobre a Pt (111) foi calculada e obtida em 96+/- 3 kJ mol⁻¹, e a E_A para a WGSR conduzida com D₂O foi determinada em 102 +/- 7 kJ mol⁻¹.

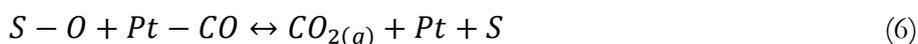
De acordo com o suporte empregado para a WGSR os mecanismos mudam, ou melhor, o número de possibilidades de mecanismos aumenta podendo ocorrer mais de um mecanismo simultaneamente, contrário ao apresentado pela monofuncional Pt (111), cujo mecanismo foi declarado como associativo com formação de carboxila somente.

Desta forma, essencialmente, os mecanismos possíveis para catalisadores de Pt suportados em três diferentes óxidos, estão descritos abaixo de acordo com as sequências [21]:

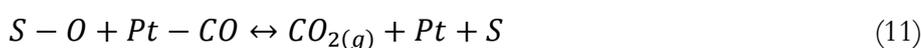
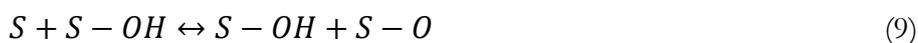
I- Mecanismo redox monofuncional no metal:



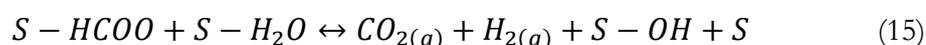
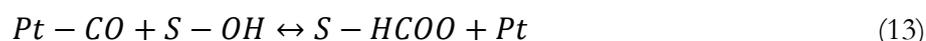
II- Mecanismo redox bifuncional metal suporte:



III- Mecanismo redox bifuncional envolvendo sítios com OH:



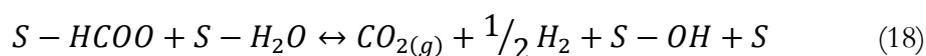
IV- Mecanismo associativo formiato



Onde: Pt e S são sítios de platina e suporte, respectivamente.

Shido e Iwasawa [22] estudaram por FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), o mecanismo no suporte de CeO₂ em temperaturas de 300 a 350 °C e concluíram que a reação procede via um mecanismo associativo de formiato, como descrito abaixo:

V- Mecanismo associativo de formiato em CeO₂:



Os grupos terminais OH⁻ na céria parcialmente reduzida reagiriam com CO formando formiatos unidentados que então seriam convertidos em formiatos bidentado a partir de mais uma molécula de H₂O adsorvida. Finalmente, os formiatos se decomporiam formando H₂ e CO₂ [21, 22, 23].

Enquanto que para um catalisador de Pt/SiO₂, a reação é promovida via mecanismo redox monofuncional nos sítios de Pt⁰, representado na sequência I, para o catalisador Pt/CeO₂, os mecanismos indicados são os representados pelas sequências II, III ou IV devido a habilidade da céria em ativar a água [21] e sua capacidade de estocar oxigênio [7].

Nos estudos de Panagiotopoulou et al [24] e Azzam et al [25] os mecanismos imperantes para o catalisador de Pt/TiO₂ são os representados pelas rotas II e IV, de sorte que a

partir de resultados de DRIFTS, como na Figura 2.1.5 [21], nota-se a formação de formiatos com bandas muito pequenas a partir e em torno de 425 K e seu desaparecimento gradual até a temperatura de 573 K.

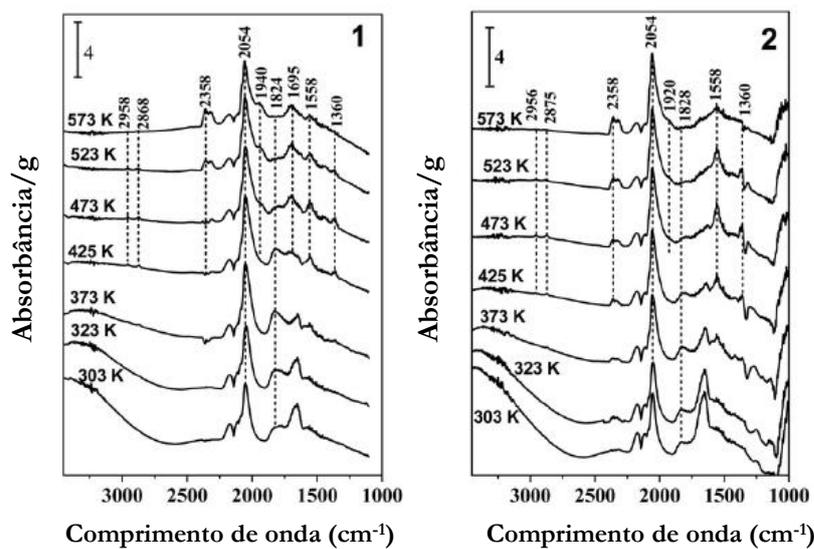


Figura 2.1.5 Espectros DRIFTS em Pt/TiO₂-A (1) e Pt/TiO₂-B (2)

As bandas que representam os formiatos aparecem no comprimento de onda de 2868 e 2958 cm⁻¹ respectivamente. Assim, o mecanismo predominante para Pt/TiO₂ é do tipo redox bifuncional [21].

2.2 Suportes e catalisadores metálicos

O desempenho catalítico de metais nobres suportados para a WGSR depende fortemente da natureza da fase metálica e do suporte, como observado acerca dos mecanismos.

Suportes de titânio comerciais têm sido estudados, entre outras, por suas características morfológicas e estruturais em catalisadores suportados de Pt, Rh, Ru, Pd [26].

TiO₂ em pó P-25 da Degussa é também um material padrão utilizado no campo de reações fotocatalíticas, e contém as fases anatase e rutila na proporção de 3:1. Os tamanhos médios das partículas elementares de anatase e rutila são, respectivamente, 25 e 85 nm.

A Figura 2.2.1, mostra as morfologias de anatase e rutila com seus planos definidos. Adicionalmente, foram também encontradas partículas amorfas como na Figura 2.2.2, contudo em quantidades muito baixas, cerca de 1,0% [27].

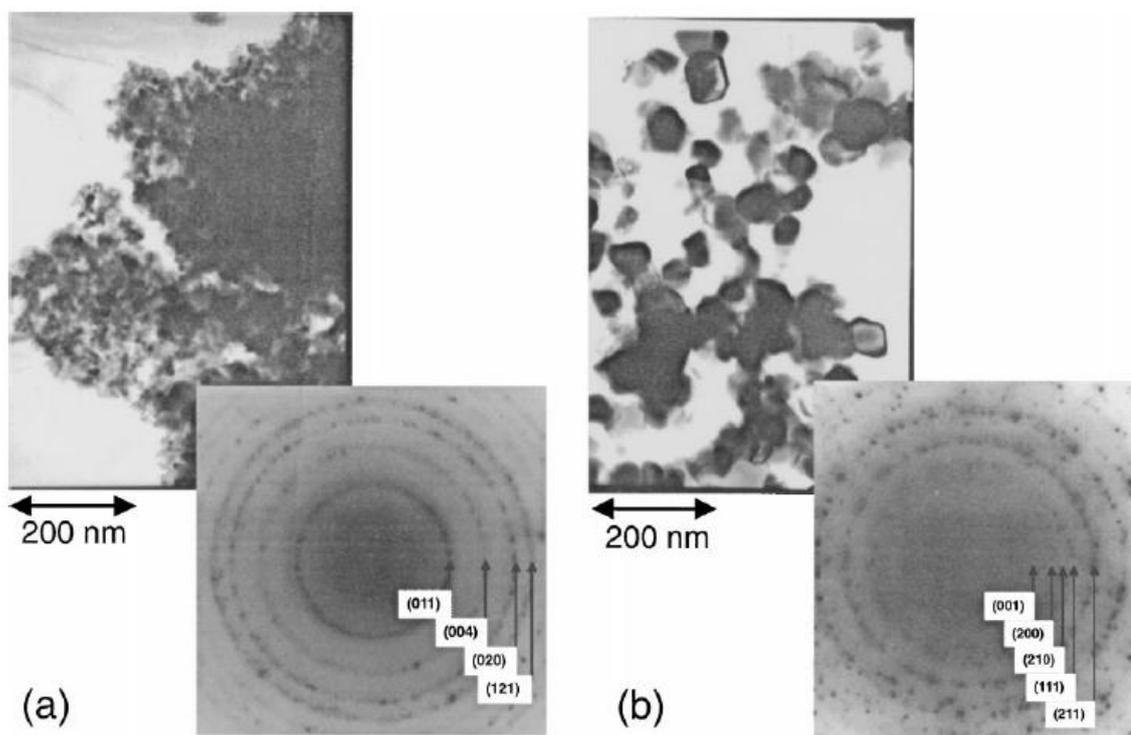


Figura 2.2.1 Micrografias de transmissão eletrônica e padrões de difração de elétrons de P-25 em pó nas regiões (a) fase anatase e (b) fase rutila

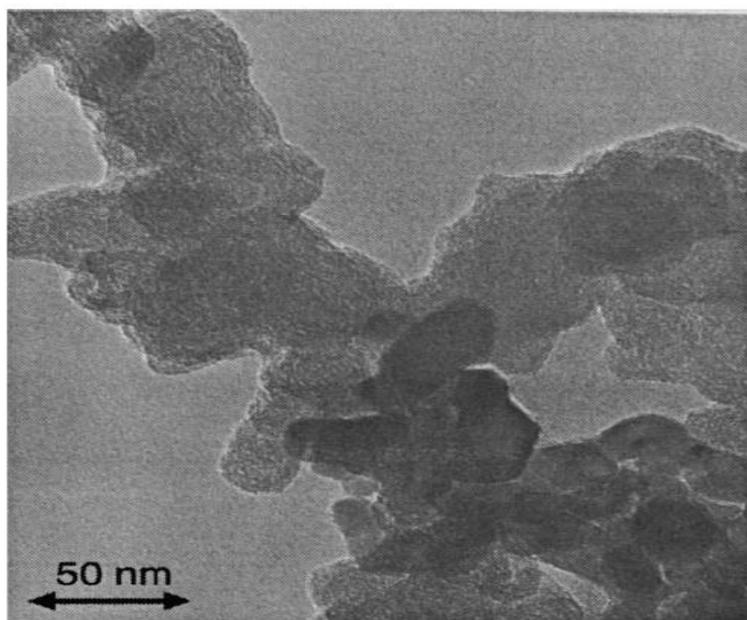


Figura 2.2.2 Micrografia de transmissão eletrônica da fase amorfa inclusa no pó de P-25.

Bickley et al. citado por Ohno et al. [27], relatou que as fases anatase e rutila no P-25 em pó frequentemente apareciam com muito contato interfacial. Em experimentos utilizando a técnica de refletância difusa, o pó de TiO_2 mostrou absorção em regiões de comprimento de onda maiores de 400 nm quando reduzido a temperaturas elevadas, e teve sua absorção atribuída aos íons Ti^{3+} . Por isso, as partículas de rutila na mistura de P-25 são consideradas como fonte de íons Ti^{3+} , portanto doadores de elétrons.

Ainda no trabalho de Ohno et al. [27], ao tratar uma amostra de P-25 em solução de HF 10%, as partículas de anatase desapareceram contradizendo argumentos apresentados por outros autores em que as partículas de rutila existiriam como uma camada uniforme sobre a camada de partículas de anatase. Assim, em experimentos de oxidações fotocatalíticas, ficou claro o efeito sinérgico do contato entre as fases.

Na Figura 2.2.3 [27], uma micrografia mostra como a anatase está interagida com a fase rutila.

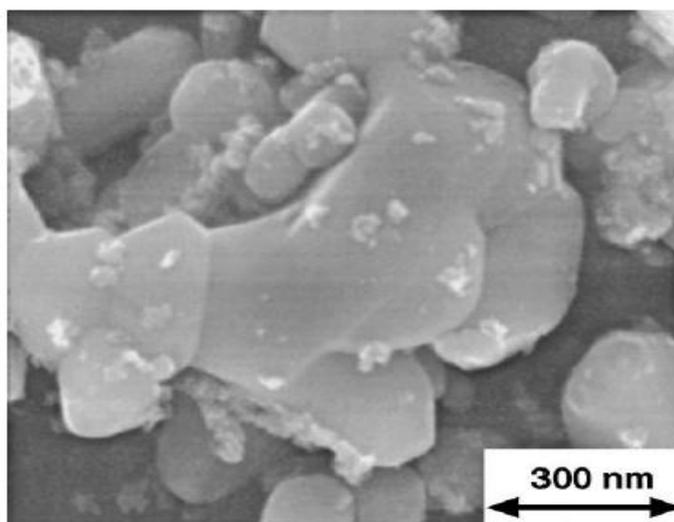


Figura 2.2.3 Microscopia eletrônica de uma mistura em pó de anatase pura e rutila pura. Os tamanhos elementares das partículas dos pós são 7 e 220 nm, respectivamente. As partículas menores são aglomerados atribuídos às partículas finas de anatase.

Segundo essa imagem, fica fácil perceber que a fase anatase está dispersa sobre a fase rutila, porém em contato sinérgico, isto é, ambas as fases interagem de modo que efeitos reacionais, como estabilidade e atividade, podem ou não ser favorecidos.

Uma vez que as diferentes estruturas superficiais do TiO_2 interagem com as espécies ativas de diferentes formas, as propriedades físico-químicas e propriedades catalíticas também variam, ficando difícil prever qual estrutura é mais apropriada para um determinado tipo de reação [28, 29].

Comparado à área superficial de anatase ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$), a fase rutila usualmente tem a área superficial BET $<5 \text{ m}^2/\text{g}$, causando uma extrema baixa dispersão de espécies ativas. Áreas de $36 \text{ m}^2/\text{g}$ e $77 \text{ m}^2/\text{g}$ foram obtidas para rutila e anatase respectivamente, para suportar óxido de cobre via impregnação e verificar a influência na dispersão destes catalisadores [30].

Antes de checar a quantidade de Cu dispersa, como mostrado na Figura 2.2.4 [30], os picos de anatase e rutila em amostras puras foram identificados apresentando seus centros de ângulos Bragg característicos, em $2\theta = 25,4; 38,0; \text{ e } 48,2^\circ$ [anatase], e, $2\theta = 36,1 \text{ e } 39,2^\circ$ [rutila].

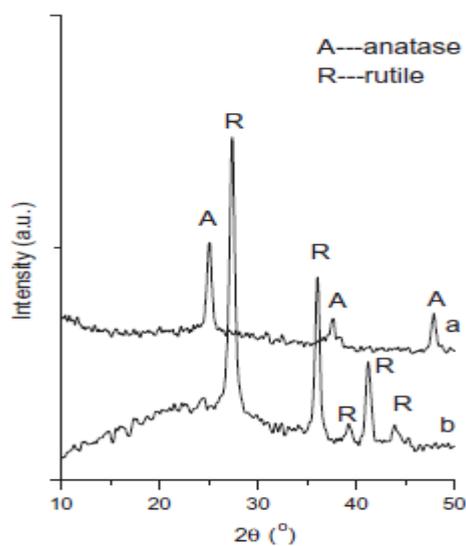


Figura 2.2.4 Padrões de XRD de anatase (a) e rutila (b).

Após a adição de variadas quantidades de óxido de cobre foram realizadas análises de difração de raios-X a fim de calcular a capacidade de acomodação das espécies de cobre sobre a titânia.

A Figura 2.2.5 [30] ilustra como a quantidade de espécies de cobre incorpora em anatase, pela intensidade de reflexão relativa.

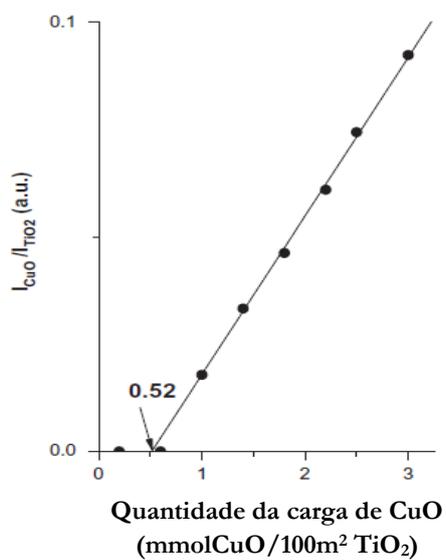


Figura 2.2.5 Resultado de DRX quantitativo para amostras de Cu/Anatase.

A partir deste resultado quantitativo para dispersão de espécies cristalinas de óxido de cobre, é possível verificar que a linha de intercepção no eixo x representa a capacidade de dispersão do óxido de cobre em anatase, um valor denotado em $\sim 0,52$ mmol/100 m². Geralmente, quando a quantidade depositada corresponde a um valor menor do que o referente à capacidade de dispersão, o óxido de cobre poderá estar altamente disperso. Em caso contrário, tanto óxido de cobre quanto CuO cristalino (menor estequiometria) coexistem nas amostras [30].

Analogamente, análise de XPS foi utilizada para verificar a capacidade de dispersão de Cu sobre rutila devido à proximidade de picos de difração de raios-X entre essas fases. O pico da rutila aparece em torno de 36° enquanto o pico de CuO cristalino aparece em 39°, sendo portanto muito próximos, ficando praticamente impossível identificar a intensidade individual de CuO neste caso [30].

Na Figura 2.2.6 [30], verifica-se que sobre rutila a capacidade de dispersão das espécies de Cu aumenta quando comparada a anatase.

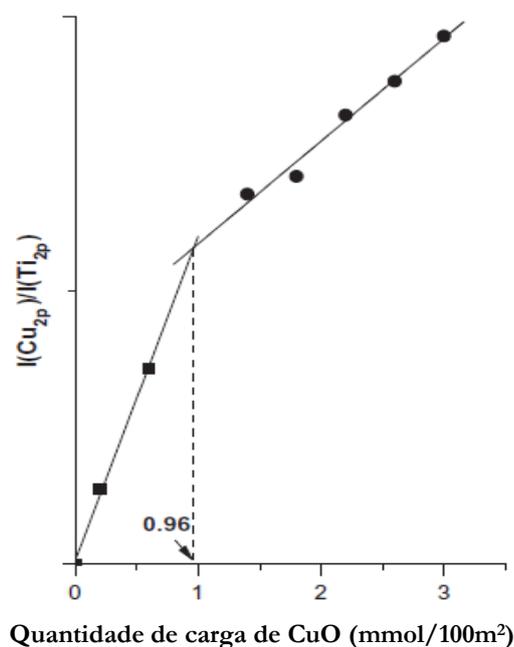


Figura 2.2.6 Resultados quantitativos obtidos por análises de XPS para Cu/Rutila.

Resultados de RTP na Figura 2.2.7 [30], mostraram que espécies de óxido de cobre dispersas em anatase foram reduzidas em um único passo, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, enquanto o cobre disperso em rutila teve passos de redução sucessivos em $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$.

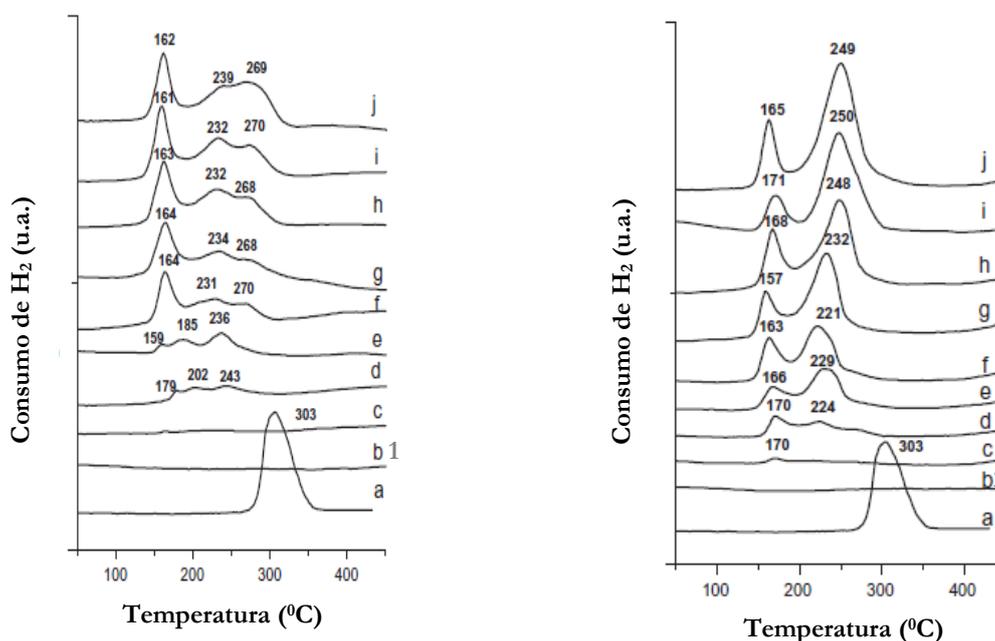


Figura 2.2.7 Perfis de TPR: (a) CuO, (b1) rutila, (b2) anatase, (c-j) Cu-R e Cu-A com aumento progressivo de cargas de CuO.

Essa observação foi relacionado à interação íntima entre o óxido de cobre disperso com as diferentes estruturas de TiO_2 , especialmente pela densidade de íons Ti^{4+} mais alta na superfície de rutila, o que proporciona uma coordenação diferente dos átomos de Cu em relação a fase anatase.

Os picos de redução centrados em torno de 163 e 230 °C, nos perfis Cu/rutila, podem ser atribuídos à redução de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ respectivamente, enquanto os picos centrados em torno de 270 °C são atribuídos a redução do CuO cristalino e a área desses picos de redução aumentam com o aumento da carga de óxido de cobre.

A temperatura inicial do primeiro pico de redução na fase anatase é mais alta em relação à fase rutila devido à energia de ativação mais baixa requerida para ativação dos elétrons na fase rutila [30]

Em um catalisador Pt/TiO₂ ficou claro que a TOF da conversão de CO independe do tamanho dos cristais de Pt na faixa de 1,2 a 16,2 nm. Contudo, a conversão de CO em temperaturas abaixo de 300 °C é significativamente promovida em catalisadores de Pt dispersa em amostras de TiO₂ que apresentam cristais menores. Os cristais primários de TiO₂ tiveram seus tamanhos determinados por análises de DRX e as áreas pelo método BET, de modo que suas variações foram relacionadas na Tabela 2.2.1 [26].

As referidas conversões em baixas temperaturas para catalisadores de Pt suportados em TiO₂, de diferentes tamanhos de cristais, estão representadas em seguida na Figura 2.2.8 [24, 26].

Tabela 2.2.1 Composição das fases, tamanho dos cristais primários e área específica de TiO₂ e catalisadores suportados de Pt

	Notation	Composition (% anatase)	TiO ₂ crystal size (nm)	Surface area (m ² /g)	Fresh catalyst		Conditioned catalyst	
					TiO ₂ crystal size (nm)	Surface area (m ² /g)	TiO ₂ crystal size (nm)	Surface area (m ² /g)
Hombikat UV-100 Sachtleben Chemie	UV	100	~9	238	12	104	16	71
PC-500 Millennium Chemicals	PC	100	~9	159	11	111	18	64
P-25 Degussa	P25	75	23	41	25	41	25	39
AT-1 Millennium Chemicals	AT	100	30	8	33	8	35	8

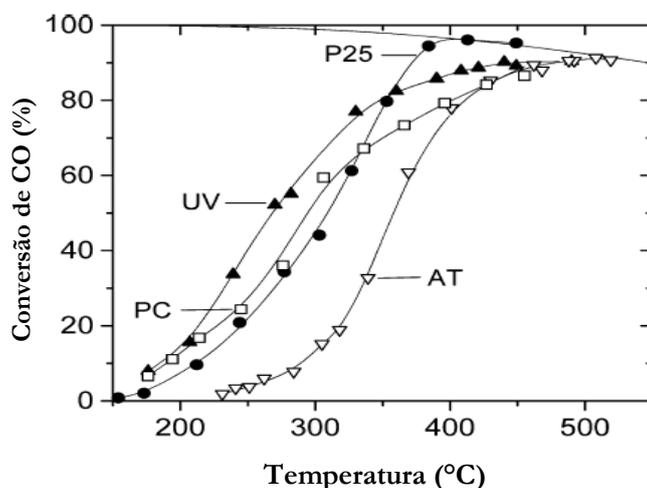


Figura 2.2.8 Efeito do tipo de suporte de TiO₂ no comportamento catalítico para catalisadores de Pt (0,5% m/m).

De acordo com o comportamento desses catalisadores suportados em diferentes TiO_2 , quando a Pt está dispersa no suporte AT (abreviações listadas na Tabela 2.2.1), a menor área obtida, a curva de conversão desloca-se no sentido das altas temperaturas em relação aos outros três catalisadores.

Ao contrário, catalisadores de Pt com suportes de alta área específica, exibem conversões mais altas em temperaturas mais baixas. Entretanto, os catalisadores Pt/ TiO_2 (UV) e Pt/ TiO_2 (PC) não estão aptos a atingir conversões de equilíbrio em temperaturas abaixo de 500 °C, pelo menos nas condições de reações utilizadas nos estudos de Panagiotopoulou [26].

Catalisadores de platina suportados em sílica, céria e titânia foram comparados em um estudo envolvendo DRIFTS e o único **suporte ativo** para a WGSR foi a céria, ainda que o Pt/ SiO_2 tenha atingido conversões maiores [21].

A céria tem sido reportada como um suporte com alta capacidade redox e mobilidade de grupos superficiais constituídos de oxigênio e hidroxilas. A redução parcial dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} auxilia na formação de hidroxilas ligadas ao suporte, passo crucial para a atividade da WGSR. No esquema da Figura 2.2.9 [31] fica evidenciada essa afirmativa proposta por Jacobs et al.

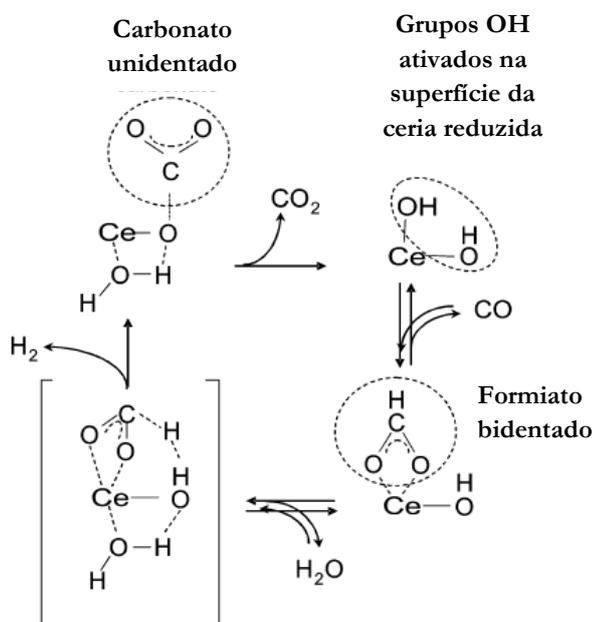


Figura 2.2.9 Esquema de formação de intermediários e reações redox pela movimentação dos grupos na rede do óxido de cério.

No mecanismo de reação com catalisadores de Pt/Ceria, a formação de formiatos em qualquer uma de suas coordenações, é somente um intermediário espectador não fazendo parte do mecanismo [21, 22]. A platina em Pt/CeO₂ aumentou a concentração de grupos OH⁻ incrementando a extensão de redução da ceria e também contribuiu para uma rápida formação de formiatos em comparação com o suporte somente, segundo Vignatti [21].

Um dos papéis do metal, como Pt ou Rh, é promover a redução do óxido de cério para gerar grupos OH⁻ ativos na superfície em temperaturas baixas. Outros papéis possíveis do metal nobre ainda restam ser definidos [31].

Na Figura 2.2.10 [31], o esquema superior mostra que a mobilidade do oxigênio (gerando uma vacância) disponível na superfície da ceria causará um decréscimo no estado de oxidação dos átomos de cério envolvidos com a vacância de Ce⁴⁺ para Ce³⁺.

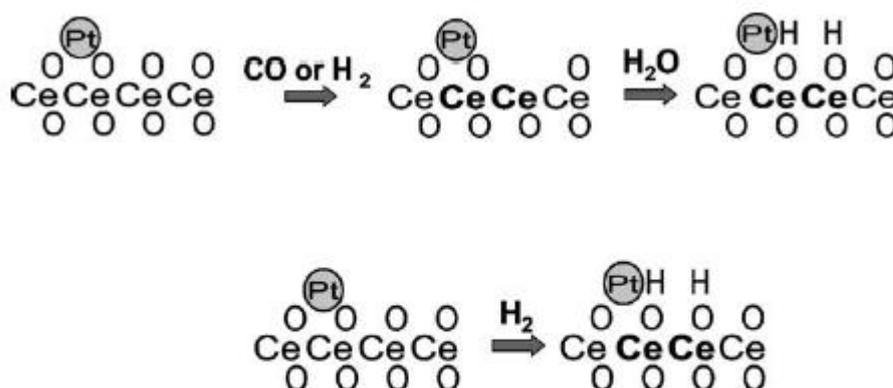


Figura 2.2.10 Esquema de mobilidade de oxigênio e modificação do estado de oxidação dos átomos de cério.

Em condições que contribuem para a redução da rede, a adsorção de água dissociada na vacância de oxigênio gera grupos OH ligados aos átomos de cério que mantém o estado de oxidação de Ce³⁺ associado com a deficiência de oxigênio [31].

No trabalho de Zhu et al. [32] foram realizadas análises de DRX quantitativos para medir a capacidade de dispersão de entidades de cério em cargas variadas sobre estruturas de óxido de titânio e de acordo com a Figura 2.2.11 [32] este valor foi em torno de 14,5% m/m.

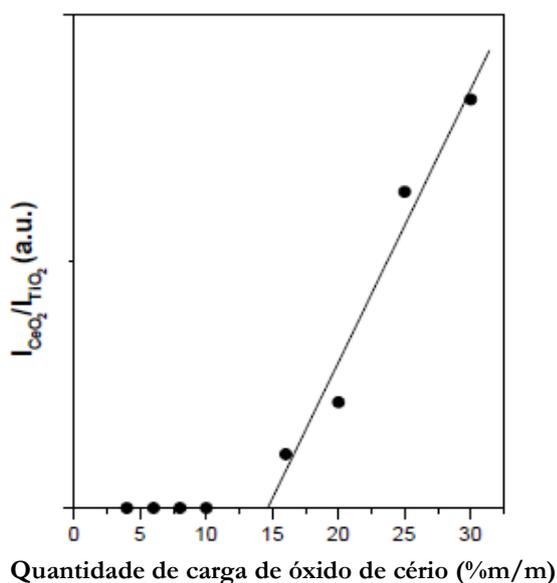


Figura 2.2.11 Resultados de DRX quantitativo para amostras de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

No trabalho de Jacobs et al. [31] foram realizadas análises de TPR para catalisadores de Pt/CeO_2 com cargas variadas de platina, e os perfis de redução estão representados na Figura 2.2.12 [31].

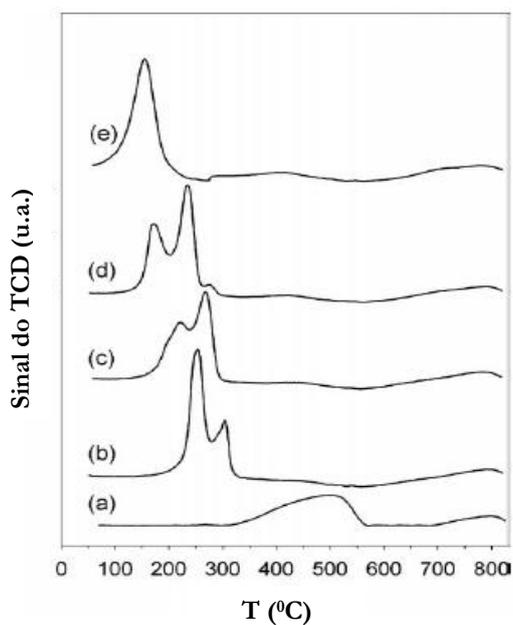


Figura 2.2.12 Perfis de RTP de (a) céria sem platina, (b) 0,5% $\text{Pt}/\text{céria}$, (c) 1,0% $\text{Pt}/\text{céria}$, (d) 2,5% $\text{Pt}/\text{céria}$, e (e) 5,0% $\text{Pt}/\text{céria}$.

Os materiais de céria usualmente possuem duas distintas características nos exames de RTP com hidrogênio, um pico próximo a 750 °C, atribuído a redução de CeO₂ para Ce₂O₃ no bulk da partícula, e um pico mais amplo situado próximo a 450 °C, tipicamente atribuído ao processo de redução superficial [31].

A adição de metais como a platina, pode catalisar o processo de redução superficial, deslocando o pico amplo para temperaturas mais baixas e melhorando suas características, ao passo que não se altera a redução bulk. A redução na superfície provavelmente envolve a remoção dos átomos de oxigênio atados e nivelados aos átomos de cério superficiais [31].

Diferentes métodos de preparação de óxido de cério levam a resultados de área BET também diferentes. Nas Tabelas 2.2.2 a 2.2.4 [23, 31], encontram-se resultados obtidos por experimentos de fisissorção de N₂ para os métodos de preparação característicos.

Tabela 2.2.2 Medidas de área BET e porosidade

AMOSTRA	BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Média de diâmetro de poro (nm)
Ceria	125	0.0909	1.45
0.5%Pt/ceria	117	0.0843	1.53
1.0%Pt/ceria	116	0.0871	1.50
2.5%Pt/ceria	114	0.0896	1.57
5.0%Pt/ceria	117	0.0894	1.53

Na Tabela 2.2.2 [23] o suporte e os catalisadores foram preparados respectivamente pelos métodos de precipitação e impregnação com umidade incipiente. Depois da carga de platina e de um segundo processo de calcinação, as áreas de todos os catalisadores ficaram menores do que a área do suporte puro. Houve um aumento do diâmetro médio de poros, o que é típico após a carga de platina, e provavelmente, por bloqueio de poros estreitos pelo metal depositado [31].

Nas Tabelas 2.2.3 e 2.2.4 [31], estão representados os resultados das várias áreas obtidas via diferentes métodos de preparação representados por siglas. No trabalho de Jacobs et

al. [31] também obteve-se óxido de cério a partir da decomposição térmica do precursor (MSAD), porém sua área não foi listada nessas tabelas.

Tabela 2.2.3 Medidas de área BET e porosidade para os suportes – LSAP (Precipitação de baixa área), CES 600 – CES 800 – CES 900 – CES 1000 (Suportes sinterizados), HSAUP (Precipitação de alta área com uréia), ZRMP/ZRMUP (Co-precipitação modificado com zircônia sem/com uréia), LAMP (Co-precipitação sem uréia e modificado com lantânia)

Descrição	BET (m ² /g)	V _p (cm ³ /g) ^a	Raio (nm)
LSAP	42.8	0.14	8.8
CES600	32.2	0.12	7.5
CES800	19.2	0.11	11.3
CES900	12.6	0.081	12.9
CES1000	5.4	0.041	15.1
HSAUP	66.4	0.24	7.1
ZRMP	66.9	0.13	3.9
ZRMUP	66.4	0.23	7.0
LAMP	60.5	0.15	5.0

Tabela 2.2.4 Resultados de área BET para os catalisadores suportados

Descrição	BET (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Raio (nm)
1% Pt/LSAP	37.9	0.12	6.4
1% Pt/CES600	36.3	0.12	7.3
1% Pt/CES800	21.8	0.11	9.8
1% Pt/CES900	12.6	0.083	13.1
1% Pt/CES100	5.4	0.040	14.9
1% Pt/HSAP	61.4	0.20	6.6
1% Pt/ZRMP	65.0	0.13	3.9
1% Pt/ZRMUP	66.8	0.24	7.0
1% Pt/LAMP	60.4	0.14	4.8
2% Pt/LSAP	38.0	0.13	7.1
5% Pt/LSAP	37.6	0.12	6.3
2% Pt/HSAP	66.1	0.20	5.9
5% Pt/HSAP	67.7	0.19	5.5

Catalisadores de platina geralmente são mais ativos do que Ru, Rh, e Pd, e exibem significativamente atividades mais altas quando suportados em óxidos metálicos “reduzíveis” do que óxidos “irreduzíveis” [33].

Em um estudo utilizando a técnica de DRIFTS (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy), os catalisadores Pt/SiO₂ (irredutível), Pt/CeO₂ e Pt/TiO₂ (redutíveis) foram avaliados com relação a atividade. A taxa de conversão de CO foi mais de uma ordem de grandeza maior em Pt/CeO₂ do que Pt/SiO₂, enquanto que Pt/TiO₂ foi significativamente mais ativo de que Pt/CeO₂ [21].

As propriedades físico-químicas e catalíticas desses catalisadores estão apresentadas na Tabela 2.2.5 [21].

Tabela 2.2.5 Propriedades físico-químicas e catalíticas dos catalisadores de Pt suportados

Catalisadores	% Pt	S _g (supports) (m ² /g)	S _g (m ² /g)	D _{Pt} (%)	r _{CO} (mol CO/h g _{Pt})	TOF (h ⁻¹)
Pt/SiO ₂	0.34	230	243	52 ^a	0.292	110
Pt/CeO ₂	0.40	55	51	37 ^b	2.750	1450
Pt/TiO ₂ -A	0.50	54	56	13 ^a	3.650	5480
Pt/TiO ₂ -B	0.48	186	172	11 ^a	5.850	10370

a) Determinada por quimissorção de H₂ a 298 K

b) Determinada por quimissorção de H₂ a 223 K

A área de TiO₂-B (186 m²/g) foi significativamente maior do que a de TiO₂-A (54 m²/g). Confrontando as colunas 3 e 4 da Tabela 2.2.5 nota-se que em todos os casos, a área superficial dos suportes não mudaram significativamente pela adição de platina. A dispersão metálica em Pt/CeO₂ (37%) foi determinada por pulsos de hidrogênio em temperaturas abaixo de 0°C para minimizar a migração de hidrogênio para o suporte [21].

O efeito da natureza do metal disperso no desempenho catalítico foi investigado em catalisadores metálicos com a mesma carga (0,5% m/m) sobre TiO₂ com fases anatase e rutila na proporção de 3:1, e está representado pela Figura 2.2.13 [26].

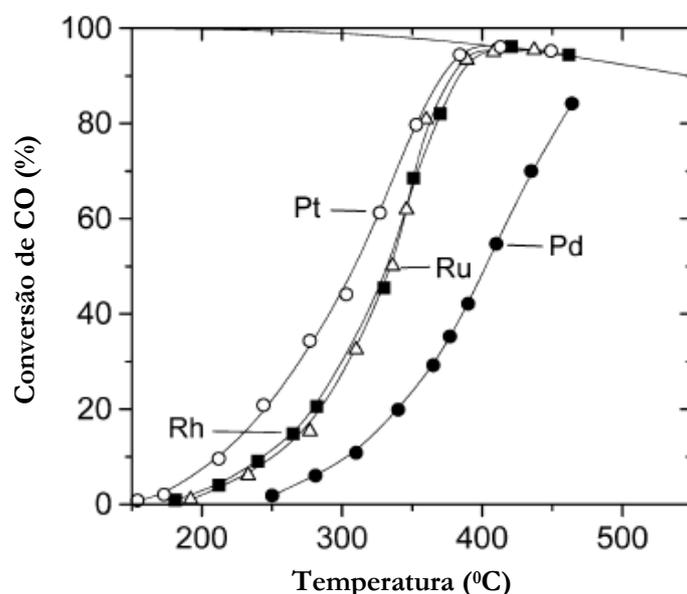


Figura 2.2.13 Efeito da temperatura de reação na conversão de CO obtida sobre catalisadores de Pt, Rh, Ru e Pd (0,5%) suportados em TiO₂ (P25 – Rutila/Anatase). Composição de entrada: 3% CO, 10% H₂O, balanceada com He, e vazão de 200 cm³/min.

Observa-se que sob as condições experimentais empregadas, o catalisador de Pt dá conversões mensuráveis em temperaturas acima de 150^oC. A conversão aumenta com o aumento de temperatura e alcança o equilíbrio a cerca de 400^oC.

As curvas de conversão obtidas dos catalisadores de Rh e Ru são similares umas as outras, mas deslocadas à frente no sentido de temperaturas mais altas comparando com a curva do catalisador de Pt. Já o catalisador de Pd é significativamente menos ativo do que os outros, apresentando conversões mensuráveis acima de 250^oC, enquanto temperaturas acima de 450^oC são necessárias para que alcance a curva de equilíbrio [26].

De acordo com os resultados do trabalho de Vignatti et al. [21] e de Panagiotopoulou [33] a atividade ou TOF de conversão de CO dos catalisadores metálicos não depende de propriedades físico-químicas como carga metálica, dispersão ou tamanho de cristalito, mas depende fortemente da natureza do óxido metálico que os suportam.

A dependência do suporte está demonstrada nas Figuras 2.2.14-15 [33].

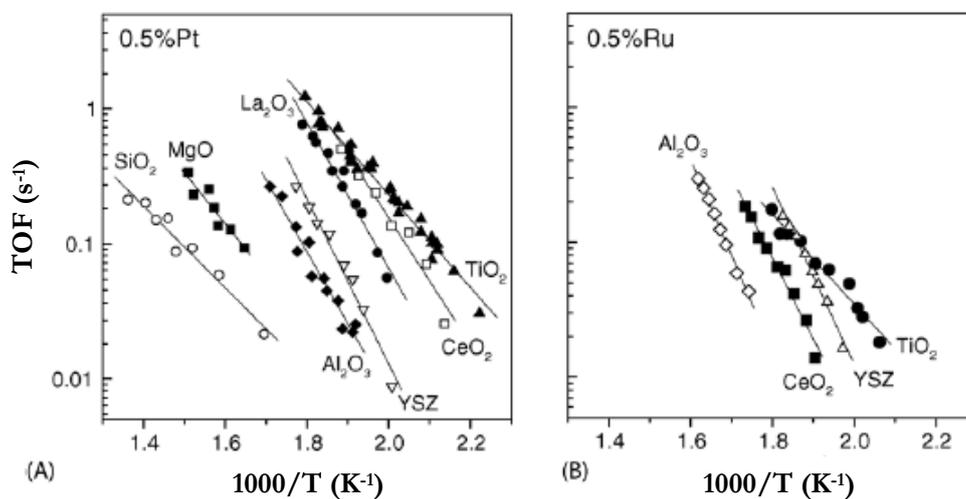


Figura 2.2.14 Efeito da natureza do suporte na frequência de turnover de CO de catalisadores (A) Pt e (B) Ru em diferentes suportes.

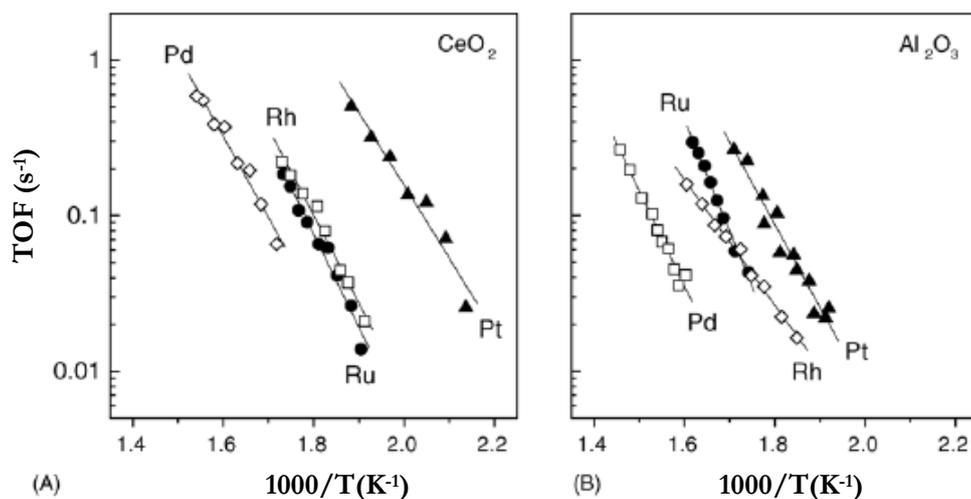


Figura 2.2.15 Gráficos de Arrhenius das taxas de conversão de CO obtidas dos catalisadores de Pt, Rh, Ru e Pd suportados em (A) CeO₂ e (B) Al₂O₃.

3.1 Preparação dos catalisadores

Foram preparadas amostras de Pt/TiO₂, Pt/Ti-CeO₂ e Pt/CeO₂ com carga de 0,5% de platina em relação a massa total do catalisador. Na preparação dos suportes mistos, a relação molar entre os óxidos de cério e titânio foi variada (1:1; 0,016:1; 0,032:1) a fim de verificar a influência do teor de cério como promotor do catalisador. Alguns catalisadores foram preparados com titânia da Evonik/Degussa, e outros com titânia da Alfa Aesar.

No Quadro 3.1, abaixo, segue a lista de reagentes utilizados para preparação dos suportes e catalisadores suportados.

Reagentes	Fabricantes
TiO ₂	Alfa Aesar
TiO ₂	Evonik/Degussa
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Aldrich
H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	J.T. Baker Inc.
Ar sintético	AGA

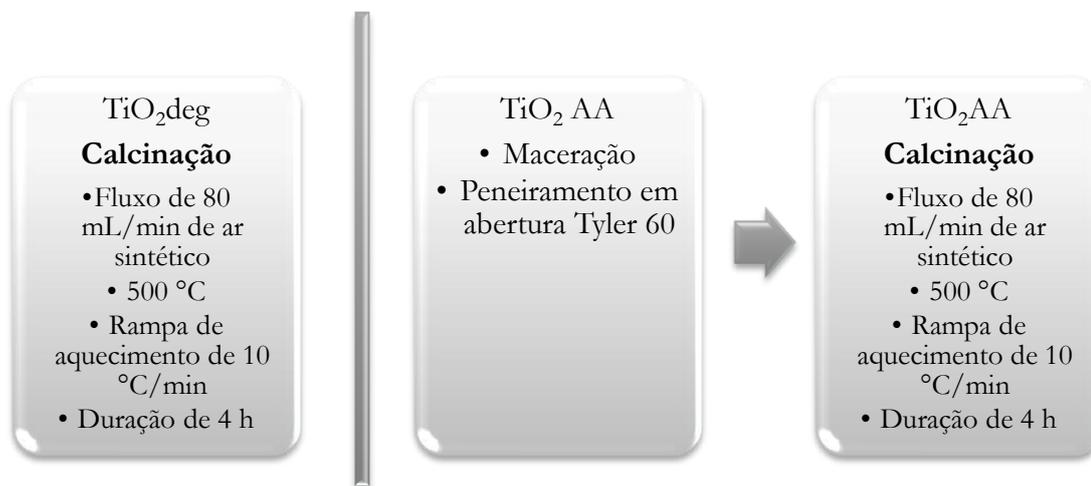
Quadro 3.1 Reagentes para preparação de suportes e catalisadores

3.1-1 Preparação dos suportes

Os suportes de titânio foram obtidos comercialmente. A área específica da titânia da Evonik/Degussa (referido ao longo do texto pela letra D) é menor quando comparada com a área da titânia da Alfa Aesar. Além disso, o TiO₂ da Alfa Aesar - a partir daqui referido como AA - possui conformação de *pellets* cilíndricos enquanto o outro foi utilizado nos procedimentos já em forma de pó.

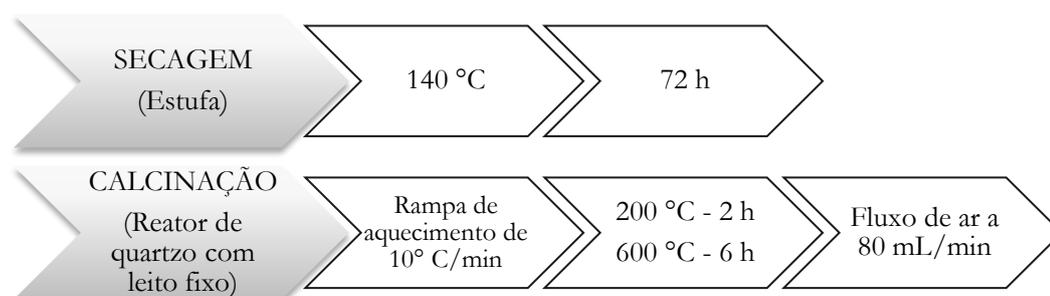
Para efeito experimental, os *pellets* do TiO_2 AA foram macerados de forma que as partículas foram homogeneizadas a um diâmetro característico da mesma ordem que o TiO_2 deg, isto é, partículas com diâmetros menores que 0,25 mm (Tyler 60).

Abaixo, um roteiro do preparo de TiO_2 está esquematizado:



O suporte de cério foi obtido apenas pela secagem de uma solução aquosa do nitrato de cério hexahidratado [31], e calcinado após a secagem. Sabe-se que a obtenção do óxido de cério por outros métodos de preparação podem resultar em sólidos com maior área específica, entretanto o objetivo aqui se restringiu somente a checar o comportamento resultante de Pt/CeO₂ quando comparado aos catalisadores de Pt/TiO₂ e Pt/Ti-CeO₂, nos requisitos de atividade e estabilidade, independente da área apresentada, já que segundo Panagiotopoulou [33] a atividade deste catalisador independe do tamanho das partículas de CeO₂, apesar de outros estudos indicarem o contrário.

No esquema seguinte se encontram as condições de secagem e de calcinação da solução de nitrato de cério para obtenção do suporte CeO₂:



Os suportes mistos foram obtidos pelo método da impregnação, de acordo com vários autores [2, 30, 32, 34]. O método da impregnação é usado para preparar catalisadores em que partículas ultrafinas são depositadas e dispersas na superfície dos suportes.

Uma solução contendo o componente do catalisador, ou no caso um componente adicional para o preparo de um suporte misto, é impregnada nos poros do suporte deixando o componente aderido por subseqüentes secagem e calcinação [11].

O procedimento do experimento está descrito abaixo:

SUPORTE
TiO₂-CeO₂

Impregnação molhada

- i) Dissolução de nitrato de cério em água deionizada com concentrações molares de 0,03 M, 0,06 M e 0,6 M;
- ii) Mistura e homogeneização da solução de nitrato de cério com o óxido de titânio calcinado;
- iii) Evaporação do solvente em rotaevaporador a 80 °C, vácuo de 550 mmHg com rotação do balão de impregnação a 25 rpm;
- iv) Secagem dos sólidos resultantes em estufa a 120 °C durante 8 h;

Calcinação

A calcinação dos sólidos resultantes foi realizada em reator de quartzo de leito fixo a um fluxo de ar de 80 mL/min, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo durante 2 h a 200 °C e 6 h a 600 °C.

3.1-2 Preparação dos catalisadores suportados

A preparação dos catalisadores suportados de platina foi realizada pelo método da impregnação molhada. Todos os suportes foram impregnados com solução aquosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ácido hexacloroplatínico hexahidratado) sintetizada com o objetivo de obter um teor de Pt depositado em suas superfícies de 0,5% em relação a massa total dos catalisadores.

As amostras de Pt/ TiO_2 foram preparadas segundo o roteiro abaixo:

Catalisador Pt/ TiO_2 AA	<p>Impregnação molhada</p> <p>i) Adição de um volume de solução aquosa do precursor de Pt 3,82 mmol/L sobre uma massa de TiO_2;</p> <p>ii) Homogeneização da mistura;</p> <hr/> <p>iii) Evaporação do solvente em rotaevaporador a 80 °C, vácuo de 550 mmHg (tem certeza que é essa pressão?) com rotação do balão de impregnação a 25 rpm durante 2 h;</p> <hr/> <p>Calcinação</p> <p>A calcinação dos sólidos resultantes foi realizada em reator de quartzo de leito fixo com fluxo de ar de 80 mL/min, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo durante 3 h a 500 °C.</p>
--------------------------------------	---

Procedimentos análogos foram realizados para síntese dos catalisadores de Pt/ CeO_2 e Pt/Ti- CeO_2 .

Na Tabela 3.1.1 encontram-se estimativas das quantidades percentuais em massa dos componentes dos catalisadores.

Tabela 3.1.1 Composição química nominal dos catalisadores

Catalisadores	Composição nominal (% m/m)			
	Razão molar	Pt	TiO ₂	CeO ₂
Pt/TiO ₂	-	0,5	99,5	-
Pt/CeO ₂	-	0,5	-	99,5
Pt/Ti-CeO ₂	1:1	0,5	31	68,5
Pt/Ti-CeO ₂	1:0,032	0,5	93	6,5
Pt/Ti-CeO ₂	1:0,016	0,5	96,2	3,3

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2-1 Medida de área específica pelo método BET

Esta medida foi feita por adsorção física de N₂ sobre os suportes e catalisadores, em equipamento Micromeritics ASAP 2020 no Laboratório de Catálise (LabCat) no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Esta análise consiste em variar as pressões de N₂ aplicadas sobre uma quantidade de massa calcinada de um suporte ou de um catalisador, operando o sistema em temperatura próxima a de condensação do N₂, isto é, em temperatura abaixo de -195 °C. Desta forma, as moléculas de nitrogênio se adsorvem no interior dos poros do sólido, obtendo-se a partir daí o volume adsorvido por unidade de massa em função da razão entre a pressão, P, aplicada ao sistema, e, a pressão, P₀, pressão de vapor do N₂. A partir dos resultados desta análise obtém-se a isoterma de adsorção característica do material.

De acordo com a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, levando em consideração o modelo de Langmuir desenvolvido para a formação de monocamadas, uma equação foi deduzida considerando a formação de multicamadas e que as entalpias de formação da monocamada são típicas de cada sistema enquanto que as entalpias de formação (energia liberada) da segunda e demais camadas são iguais entre si.

Tomada como válidas as hipóteses de BET, a adsorção é determinada pela equação 10:

$$\frac{P}{V \cdot (P^* - P)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_M \cdot C \cdot P^*} \quad (10)$$

Onde:

P = pressão de operação;

V = volume de gás adsorvido;

P* = pressão de saturação do gás;

C = relação exponencial que envolve as entalpias da primeira camada e de condensação;

V_M = volume de monocamada de N₂ adsorvido por massa de catalisador.

Obtendo-se o volume de N₂ adsorvido na monocamada (V_M), a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela equação 11:

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot m} \quad (11)$$

Onde:

S = área superficial específica da amostra;

α = área de projeção da molécula de N₂ para monocamada (16 Å²);

N_A = número de Avogadro;

V = volume molar do N₂;

m = massa da amostra.

3.2-2 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas pelo método do pó no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) na Universidade de São Paulo (USP).

As condições de operação do difratômetro foram as seguintes:

- Radiação $\text{CuK}\alpha$;
- Velocidade de varredura de $2\theta/\text{min}$;
- Faixa de varredura de 3° a 80° (2θ).

Nestas análises, os raios incididos sobre as amostras são difratados ao incidir sobre os átomos que constituem a amostra. Por analogia aos princípios da reflexão da luz em espelhos planos, Bragg deduziu uma equação homônima a qual permite calcular a distância interplanar ou distância existente entre os planos reticulares cristalinos.

Bragg relacionou a distância entre as camadas de átomos com o comprimento de onda da radiação e o ângulo de difração, segundo a equação 12:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Onde:

n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1);

λ = comprimento de onda dos raios X;

d = distância ente camadas adjacentes de átomos;

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

Por esta equação pode-se avaliar o difratograma o que possibilita identificar um composto por comparação com um difratograma padrão da substância. Em sistemas particulados, o espalhamento da luz é fortemente dependente do tamanho da partícula.

Logo, as análises foram realizadas com o objetivo de verificar a formação das fases cristalinas esperadas para os suportes preparados para a reação de *shift*, bem como verificar a presença de fases indesejáveis.

A partir dos difratogramas obtidos e identificados pode-se calcular o tamanho das partículas cristalinas utilizando a equação de Scherrer (13):

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

Onde:

D = tamanho do cristal;

K = constante de proporcionalidade;

λ = comprimento de onda;

β = largura a meia altura do pico de difração (pode ser obtida no Origin®);

θ = posição do pico de difração.

O conhecimento do tamanho médio das partículas permite comparar a integridade dos cristais após efeitos reacionais.

Os picos de difração foram comparados com os padrões do banco de dados dos arquivos JCPDS - International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994).

3.2-3 Redução à temperatura programada (H_2 - RTP)

Amostras previamente calcinadas foram acomodadas em reator de quartzo em forma de U com leito fixo em uma quantidade de 50 mg. A mistura reacional é composta de 5% H_2/N_2 (m/m) e o escoamento dessa mistura foi controlado a uma vazão de 30 mL/min, ao passo que a temperatura foi aumentando uniformemente a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 1000 °C. A pressão no reator foi de 1 atm.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 no Laboratório de Catálise (LabCat) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

O equipamento possui detector de condutividade térmica que funciona de acordo com o circuito elétrico nomeado ponte de Wheatstone. Uma vez que as condutividades térmicas do hidrogênio e do nitrogênio são diferentes e ao longo do processo de redução ocorrem desequilíbrios da mistura H_2/N_2 , o sistema envia uma resposta equivalente ao consumo de hidrogênio, causa do desequilíbrio da mistura e consequência da doação de elétrons pelo hidrogênio ao permear o leito particulado de elementos oxidados, comumente óxidos de metais dispersos sobre o suporte. Uma vez que água é formada durante a redução da amostra, uma “armadilha” fria foi preparada para condensar o vapor d’água antes que o mesmo atingisse o TCD (thermal conductivity detector).

Em função das temperaturas de redução pode-se observar a evolução do processo redutivo desde a superfície da estrutura, pela redução das espécies superficiais, até o chamado *bulk* ou seio da estrutura, uma região que impõe restrições à difusividade, mas que permite avaliar comportamento (s) redox que podem ser prejudiciais ou favoráveis dependendo das condições de operação em que serão empregados.

Desta forma, após o experimento e a partir dos perfis de redução obtidos torna-se possível identificar a interação metálica existente entre as espécies que compõem o catalisador em função de suas redutibilidades específicas pela rede cristalina que coordenam. Além disso, a área abaixo das curvas delimitadas pelos picos de redução, quando calculadas apropriadamente, indica o grau de redução da amostra podendo-se estimar a quantidade de hidrogênio consumido, em mols, e o número total de espécies químicas reduzidas.

3.2.4 Quimissorção de CO

Esta medida foi feita por adsorção química de CO sobre os catalisadores, em equipamento Micromeritics ASAP 2020 Chemisorption Analyzer no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A dispersão de platina foi medida em experimentos de quimissorção de CO conduzidos a 35 °C. Antes da quimissorção, todas as amostras foram reduzidas sob escoamento de mistura 10% H₂/He durante 1 hora a 550 °C. Para calcular a dispersão metálica, a estequiometria de quimissorção de CO/Pt = 1 foi assumida. O tamanho dos cristais de platina foi calculado assumindo a área de seção transversal da molécula de CO = 0,08 nm².

3.2.5 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A análise elementar dos catalisadores preparados foi realizada utilizando-se o equipamento Shimadzu, modelo EDX 720, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar para determinação e quantificação dos teores de Pt, Ce e Ti. Esta análise não quantifica a massa do átomo de oxigênio.

3.3 Ensaio catalíticos

Para realização dos ensaios catalíticos foram utilizados os reagentes descritos na tabela 3.3.1:

Tabela 3.3.1 Reagentes utilizados para WGS

Reagentes	Fabricantes
Nitrogênio 99,99%	AGA
Hidrogênio 99,99%	AGA
Mistura 5% CO/N ₂	White Martins
Hélio 99,99%	AGA
Ar sintético	Linde

A reação de deslocamento gás-água foi conduzida e investigada em termos de atividade e estabilidade. Para os ensaios cujo objetivo foi verificar a atividade, as reações foram conduzidas nas faixas de temperatura de 450 a 200 °C, e de 350 a 200 °C. Já para os testes em que a estabilidade foi investigada, os testes foram realizados durante 10 h a 400 °C. Em todos os ensaios a pressão foi fixada em 1 atm.

A reação foi realizada em reator tubular de leito fixo no qual o catalisador foi depositado, com prévia remoção de contaminantes durante 30 minutos com escoamento de N₂, a 120 °C. Em seguida, o catalisador foi reduzido *in situ* durante 2 horas com escoamento de H₂ a 50 mL/min, e a 450 °C. A corrente de alimentação do reator contendo 8,4% de CO, 16,5% de H₂O e 75,1% de N₂ (% mol/mol), foi calibrada a uma velocidade espacial de 990 mL/min.g_{cat}, para a faixa de 450 a 200°C. Já para a faixa de 350 a 200 °C, a corrente de alimentação do reator foi calibrada a uma velocidade espacial de 1.374 mL/min.g_{cat}, cuja composição, em mols, foi de 4,09% de CO, 18,14% de H₂O e 77,77% de N₂.

Os produtos da reação foram analisados on-line em Cromatógrafo Varian 3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica, duas válvulas de amostragem e colunas de separação Porapaq N e peneira molecular 13 x.

As quantidades molares de CO convertidas foram calculadas pela equação 3.3.1:

$$X_{CO}(\%molar) = \frac{n_{0\ CO} - n_{f\ CO}}{n_{0\ CO}} \times 100 \quad (3.3.1)$$

Onde:

X_{CO} = conversão de CO;

n_0 = número de mols na entrada;

n_f = número de mols na saída.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados obtidos prossegue em seguida de acordo com a avaliação das caracterizações das amostras e da atividade e estabilidade apresentada pelos catalisadores testados nos ensaios catalíticos.

4.1 – Composição química e propriedades texturais

Os resultados dos experimentos de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), fisissorção de N₂ (BET) e quimissorção de CO, estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Propriedades texturais e composição química (% m/m) de suportes e catalisadores e dispersão metálica

Amostras	T _{calcinação} (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	Pt (% m/m)	Ce (% m/m)	Dispersão de Pt (%)	Tamanho do cristal de Pt (nm)
TiO₂ (D)	400	49	0,13	10,8				
TiO₂ (AA)	400	152	0,36	9,4				
TiO₂ (AA)	500	145	0,35	9,8				
CeO₂	600	85	0,23	10,8				
Pt/CeO₂	500	54	0,20	14,7	0,67		19	5,9
Pt/TiO₂	500	133	0,33	9,9	1,01		3	34,1
TiD-CeO₂ 1/0,016	600	48	0,29	23,7				
Pt/TiD- CeO₂ 1/0,016	500				0,57	2,24	36	3,2
TiD-CeO₂ 1/0,032	600	44	0,25	23,0				

Pt/TiD- CeO₂ 1/0,032	500	47	0,34	28,5	0,48	4,73	35	3,3
TiD-CeO₂ 1:1	600	36	0,12	13,3				
Pt/TiD- CeO₂ 1:1	500	41	0,13	12,4	0,68	67,12		
TiAA-CeO₂ 1/0,016	600	89	0,29	13,1				
Pt/TiAA- CeO₂ 1/0,016	500	109	0,33	12,1	0,73	2,19	25	4,6
TiAA-CeO₂ 1/0,032	600	137	0,34	9,9				
Pt/TiAA- CeO₂ 1/0,032	500	132	0,32	9,8	0,76	3,62	35	3,2

As Figuras 4.1.1 - 4, que são apresentadas ao longo do texto a seguir, agrupadas em conjunto de isotermas de fisissorção de N₂ para os suportes e catalisadores, são apresentadas com o intuito de comparar os sólidos mesoporosos ($D_p > 2$ nm), caracterizados pela isoterma do tipo IV. As isotermas do tipo IV geralmente apresentam dois patamares, o primeiro devido à formação de uma monocamada de gás adsorvido (região de obtenção da medida de área) e a segunda devido ao preenchimento de gás condensado em mesoporos (obtenção do volume de poros)[35].

Na Figura 4.1.1 (A), (B) e (C), estão representadas as isotermas de adsorção de N₂ para as amostras calcinadas de titânia. Comparando os trechos de adsorção e dessorção dessas amostras, observa-se que para a amostra da Degussa (Figura 4.1.1 (A)) maior pressão relativa é necessária para que o vapor de nitrogênio seja adsorvido nas tortuosidades do poro.

Essa evidência física, de acordo com o trabalho de Panagiotopoulou [26] e Ohno [27] pode estar relacionada à formação de um alto grau de agregação cristalina formando clusters (aglomerados) de partículas que pode resultar na formação de uma microporosidade menor.

O valor obtido na caracterização da titânia D é o resultado da distribuição de poros, logo, o valor de 10,8 nm corresponde ao diâmetro médio de poros em que foi possível a adsorção do gás.

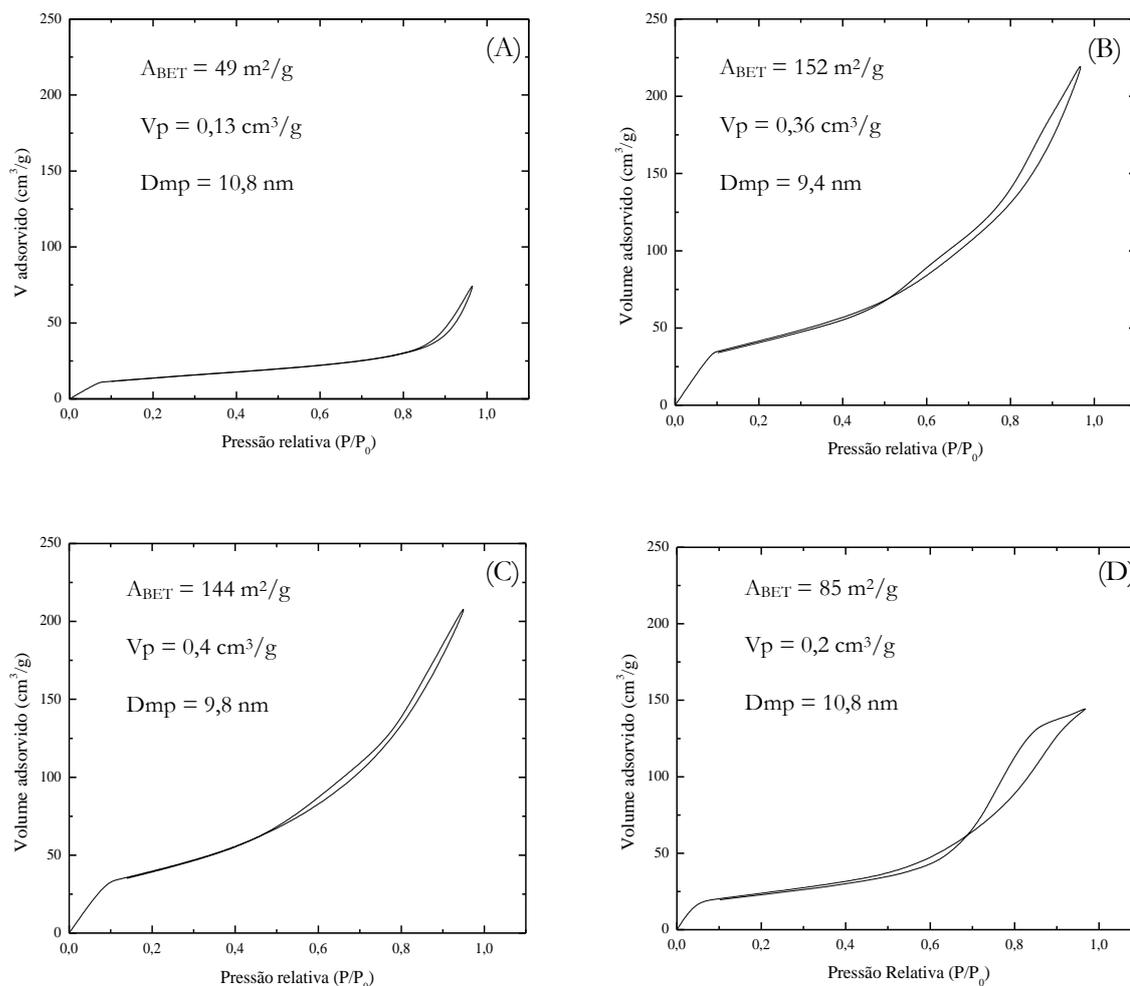


Figura 4.1.1 Conjunto de isotermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os suportes (A) $\text{TiO}_2 - \text{D}$, (B) $\text{TiO}_2 - \text{AA}$ calcinado a 400°C , (C) $\text{TiO}_2 - \text{AA}$ calcinado a 500°C , e (D) CeO_2 .

Outra característica a ser observada na isoterma da Figura 4.1.1 (A), em particular, mas também se aplica geralmente para isotermas que apresentam o fenômeno de histerese (amplitude existente entre os trechos de adsorção e dessorção), é que no trecho de dessorção, para uma mesma pressão relativa o volume dessorvido é maior que o volume adsorvido.

A histerese é um fenômeno que está relacionado à geometria dos poros dos sólidos podendo indicar a presença de poros do tipo “garrafa”, nos quais o gargalo do poro passa a ser o controlador das velocidades de entrada e saída das moléculas de nitrogênio.

Ao se comparar os diâmetros médios de poros das Figuras 4.1.1 (B) e 4.1.1 (C), nota-se que há uma diferença quase desprezível entre os mesmos, no entanto a diferença resultante na área passa a ser significativa dentro deste contexto. Essa diferença pode estar

atribuída à diferença de temperatura de calcinação dos suportes e ao processo de sinterização que leva à expansão dos limites dos poros modificando a superfície livre e interna das partículas, e consequentemente a modificações na geometria dos poros.

As áreas obtidas para os suportes de titânio da Degussa e da Alfa Aesar estão na faixa apresentada em estudos na literatura e são significativamente diferentes [24, 26]. Isto é, espera-se que a titânia constituída somente de fase cristalina anatase (Alfa Aesar) apresente áreas maiores, enquanto que a titânia constituída das fases anatase e rutila (Degussa) apresente áreas menores.

O resultado da análise para o suporte de óxido de cério, obtido por decomposição térmica ($84 \text{ m}^2/\text{g}$) da Figura 4.1.1 (D), está numa faixa intermediária em comparação com alguns resultados da literatura: $125 \text{ m}^2/\text{g}$ [7] obtido por precipitação com ureia, e faixa de 67 até $5 \text{ m}^2/\text{g}$ obtidos por diferentes métodos de preparação [31].

A adição de Pt ao suporte de CeO_2 e um segundo processo de calcinação gerou um decréscimo na área do suporte puro – de acordo com as Figuras 4.1.2 (A) e 4.1.1 (D).

Segundo resultados de Jacobs et al. [23] e de acordo com sua proposta, é típico o aumento do diâmetro de poros após a carga de um metal em um óxido, e é provavelmente, por causa de um bloqueio do metal depositado em poros mais estreitos, o que levaria a uma diminuição da área. O tamanho do cristal de platina é de 5,9 nm e o diâmetro médio de poros é 14,7 nm, confirmando a possibilidade de bloqueio.

Observando a Figura 4.1.2 (B) e a Figura 4.1.1 (C), tal como o ocorrido com o suporte e catalisador Pt/ CeO_2 , também para Pt/ TiO_2 houve um decréscimo de área ($144 \text{ m}^2/\text{g}$ do suporte para $133 \text{ m}^2/\text{g}$ do catalisador), após a deposição de platina e um segundo processo de calcinação, provavelmente por modificações na geometria dos poros.

Difícilmente essa diminuição estaria atribuída a bloqueio de poros do suporte pela deposição do metal, pois o tamanho da partícula metálica é de 34 nm e o diâmetro médio de poros do suporte é 10 nm.

Houve um decréscimo sucessivo de área quando a incorporação do CeO_2 aumentou de acordo com as cargas impregnadas nos suportes de TiO_2 -D. As Figuras 4.1.2 (C), 4.1.2 (D) e 4.1.3 (B) mostram: $48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para 2,2% m/m > $43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para 4,7% m/m > $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para 67,1% m/m.

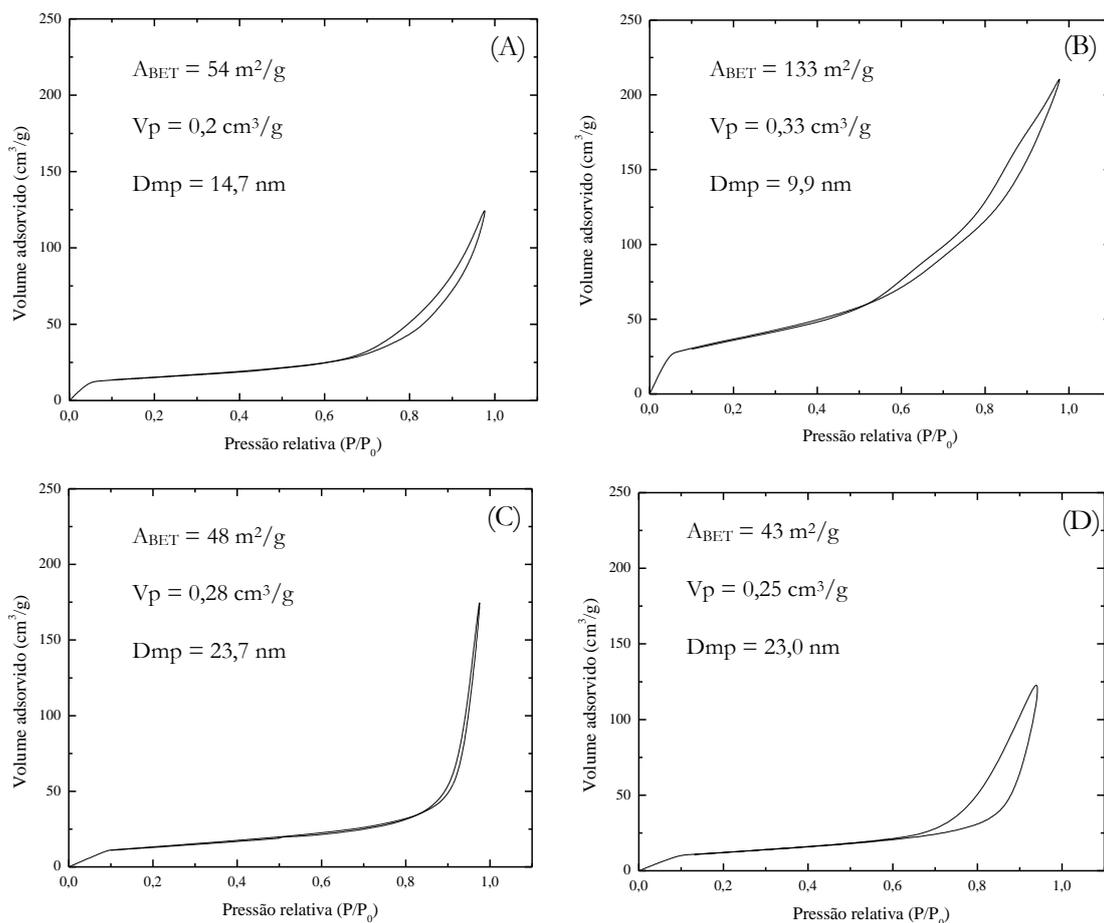


Figura 4.1.2 Conjunto de isotermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os catalisadores e suportes (A) Pt/CeO₂, (B) Pt/TiO₂-AA, (C) TiO₂-D-CeO₂ 1/0,016, e (D) TiO₂-D-CeO₂ 1/0,032.

Da mesma maneira, houve também decréscimos das áreas de TiO₂-AA quando o óxido de cério foi impregnado. Contudo, comparando as Figuras 4.1.4 (A) e 4.1.4 (C), observa-se que conforme foi aumentada a carga de óxido de cério impregnada, as áreas dos suportes mistos produziram uma “lógica” contrária aos suportes mistos com TiO₂-D.

Assim, para os suportes das Figuras 4.1.4 (A) e 4.1.4 (C), o aumento de carga de CeO₂ produziu, respectivamente, os decréscimos de 136 m²/g para 3,6% m/m e 89 m²/g para 2,1% m/m.

A incorporação de Pt nos suportes mistos com TiO₂-D nas Figuras 4.1.3 (A) e 4.1.3 (C), e no suporte da Figura 4.1.4 (B) com TiO₂-AA produziu aumento nas áreas dos

catalisadores, embora os valores dos respectivos suportes e catalisadores sejam próximos entre si, houve um pequeno aumento entre as amostras após a deposição.

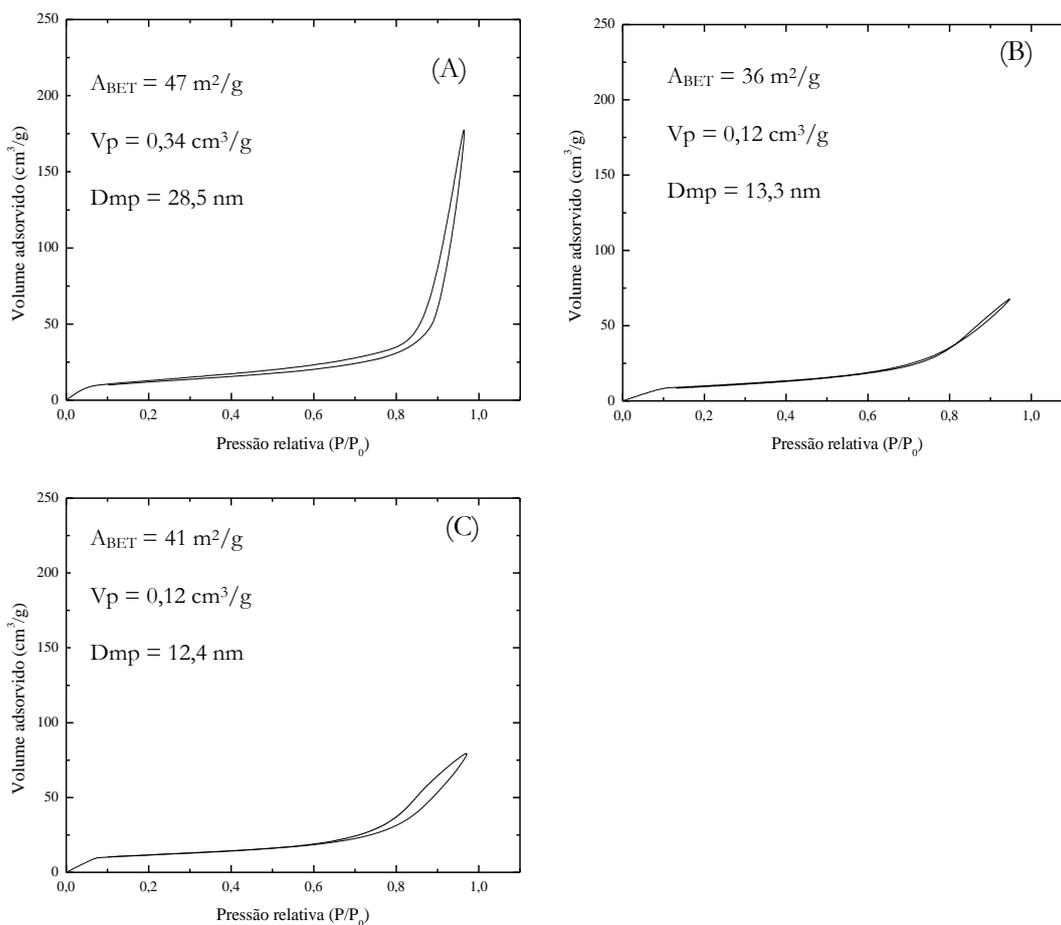


Figura 4.1.3 Conjunto de isothermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os catalisadores e suportes (A) Pt/TiO₂-D-CeO₂ 1/0,032, (B) TiO₂-D-CeO₂ 1/1, e (C) Pt/TiO₂-D-CeO₂ 1/1.

Ao contrário de todos os catalisadores suportados em que houve os observados aumentos de áreas, o catalisador Pt/TiAA-CeO₂ 3,6% m/m da Figura 4.1.4 (D) passou por um decréscimo e está de acordo com o resultado de González et al. [2].

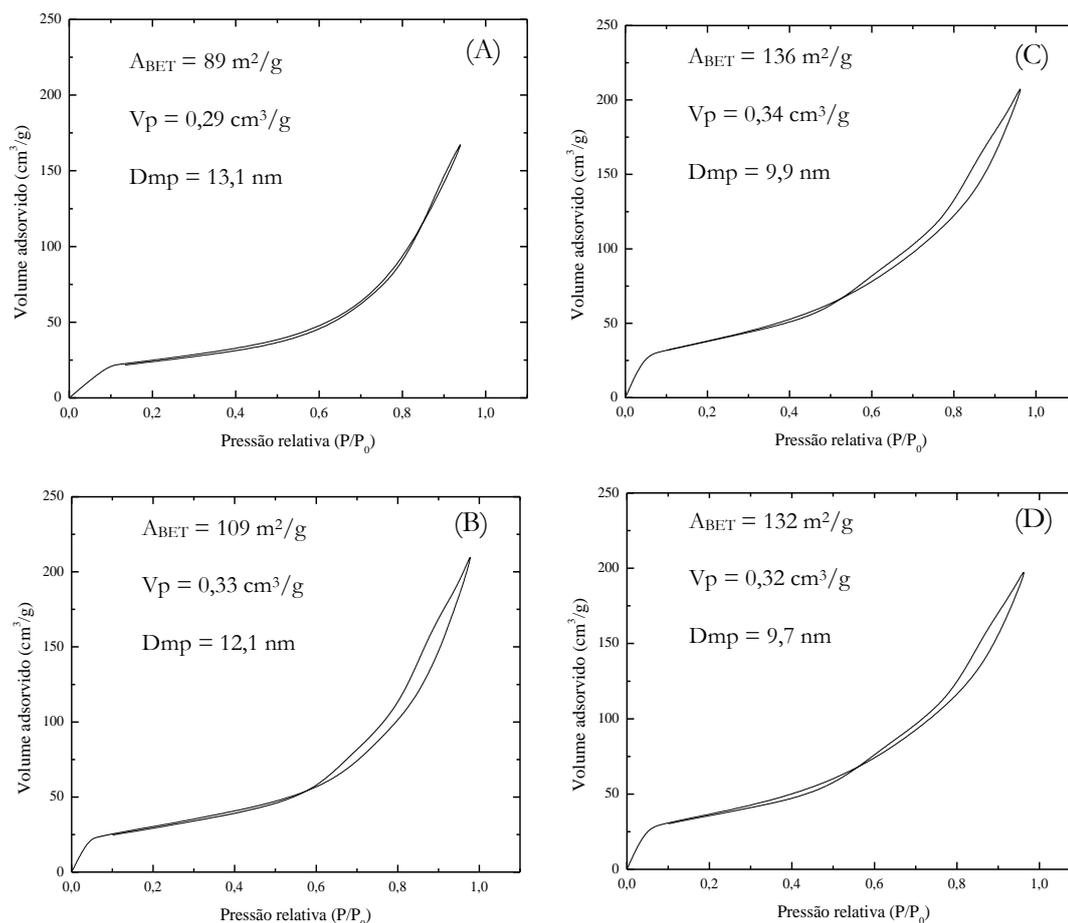


Figura 4.1.4 Conjunto de isothermas tipo IV (sólidos mesoporosos) para os suportes e catalisadores (A) TiO₂-AA-CeO₂ 1/0,016, (B) Pt/TiO₂-AA-CeO₂ 1/0,016, (C) TiO₂-AA-CeO₂ 1/0,032, e (D) Pt/TiO₂-AA-CeO₂ 1/0,032.

A dispersão metálica nos catalisadores Pt/TiO₂ AA de 3% e, 19% em Pt/CeO₂ segue a mesma tendência da dispersão apresentada no trabalho de Vignatti [21], ou seja, para Vignatti Pt/TiO₂ apresenta 11% enquanto Pt/CeO₂, 37%. Já no trabalho de González et al. [2] a dispersão em ambos suportes ficam na mesma ordem de grandeza. Tanto neste trabalho como no de González et al. [2] a dispersão metálica foi favorecida nos suportes TiO₂-CeO₂.

4.2 – Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas que seguem nas próximas figuras estão organizados para comparar os principais picos dos difratogramas dos óxidos mistos, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, em suas variações de relações molares $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$, com os principais picos dos difratogramas dos TiO_2 comerciais e com os principais picos de CeO_2 .

Na Figura 4.2.1 o primeiro difratograma corresponde ao TiO_2 P-25 da Degussa/Evonik (TD) que apresenta as fases anatase e rutila, sendo que 25% da composição das fases cristalinas correspondem à fase rutila (JCPDS 21-1276). Não foi identificada a fase cristalina brukita, outra polimorfa natural do TiO_2 . Já o perfil de TiO_2 da Alfa Aesar (em difratogramas à frente, Figuras 2.2.4-5), apresenta somente a fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272), enquanto a fase cristalina identificada pelo perfil de difração do CeO_2 (presente em todas as Figuras de difratogramas) corresponde ao padrão cúbico de cerianita (JCPDS 34-0394) com reflexões em 2θ iguais a $28,4^\circ$, 33° , $47,3^\circ$, $56,3^\circ$, $58,3^\circ$, $69,3^\circ$, $76,5^\circ$ e $79,2^\circ$.

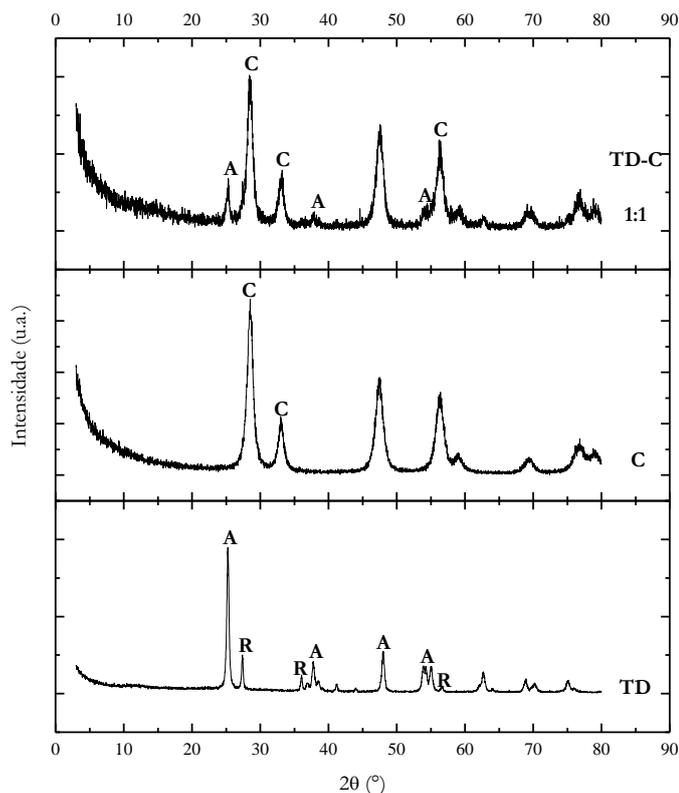


Figura 4.2.1 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Degussa) [TD], CeO_2 [C] e Ti-CeO_2 [TD-C].

Na Figura 4.2.1, os principais picos do TiO_2 -D são detectados em $2\theta = 25,31^\circ$, $37,67^\circ$ e $47,95^\circ$, para fase anatase (A), e detectados para fase rutila (R) em $2\theta = 27,48^\circ$, $36,10^\circ$, e $56,57^\circ$. Considerando que as partículas de rutila são duas ordens de grandeza maiores que as partículas de anatase, pode-se imaginar que as partículas de anatase em proporção de 3:1, formam aglomerados de partículas que se sobrepõem em toda a vizinhança das partículas de rutila como demonstrado nos experimentos do trabalho de Ohno et al. [27].

Dessa forma, os raios difratados no plano amostral espalham-se caracterizando a dispersão de anatase sobre rutila, e uma evidência disso é a altura bem maior dos picos de anatase no perfil de TD. O suporte de Ti-CeO_2 (TD-C 1:1) apresenta um perfil mais próximo do padrão da fase cúbica cerianita com exceção de três picos que permanecem indicando reflexões características da fase cristalina anatase embora com alturas menores em relação ao padrão puro. O primeiro pico de anatase está centrado em $25,2^\circ$, o segundo em $37,5^\circ$, e o terceiro entre 53 e 55° , faixa que não chega a constituir um pico propriamente, mas apenas um alargamento da base do pico característico de cerianita entre 54 e 58° , podendo indicar deformações nos planos cristalinos.

No estudo de Zhu et al. [32] foi calculada a capacidade de dispersão de CeO_2 sobre TiO_2 (anatase) e o valor encontrado foi de $7,2 \text{ Ce}^{4+}/\text{nm}^2$. Este valor corresponde a uma carga de aproximadamente 15% em massa de CeO_2 disperso em TiO_2 .

Cargas de óxido de cério acima de 15% constituem camadas de espécies de cério adjacentes aos cristalitos de anatase de modo que ao aplicar a técnica de DRX os picos obtidos caracterizam a fase cerianita e a fase anatase não é detectada. Esse resultado está de acordo com o perfil de TD-C 1:1 da Figura 4.2.1, no entanto como o TiO_2 -D também possui a fase rutila, a dispersão do CeO_2 pode não ter coberto toda a camada de titânia devido à presença de partículas maiores de rutila, por isso ainda que a carga de cério seja de 68% em massa, picos de anatase ainda são detectados com picos menores.

A interação entre as partículas das fases anatase e rutila com os cristais da fase cerianita para o suporte TD-C 1:0,032 da Figura 4.2.2 produziram uma dispersão das partículas de CeO_2 que fica caracterizada com um pico muito fraco na região que cobre os ângulos de $27,51$ a $30,64^\circ$, sendo que a faixa de $26,42$ a $30,47^\circ$ compreende o centro do principal pico de reflexão para a cerianita em $28,5^\circ$, neste ângulo, o óxido de cério puro apresenta seu pico mais intenso.

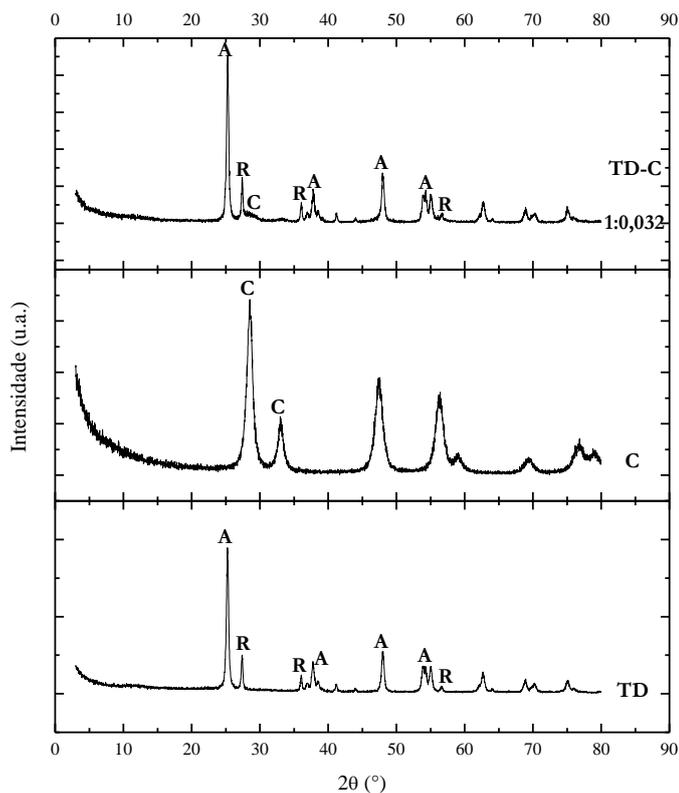


Figura 4.2.2 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Degussa) [TD], CeO_2 [C] e Ti-CeO_2 [TD-C].

Em comparação com o difratograma de TD-C 1:0,016 da Figura 4.2.3, na mesma faixa de ângulos ($27,51$ a $30,64^\circ$) não se observa picos da fase cerianita, indicando possivelmente uma boa dispersão das partículas de óxido de cério sobre as fases anatase e rutila. Este comportamento era esperado para um suporte cuja carga de Ce é menor em relação ao TD-C 1:0,032 da Figura 4.2.2.

Na Figura 4.2.4, entre 2θ de 27 a $\sim 31^\circ$ do perfil de TiAA-C, existe uma quase imperceptível sobrelevação (C) correspondente aos dois principais picos de cerianita. Essa sobrelevação fica mais fácil ser notada quando se compara com o perfil padrão puro de TAA e indica que para cargas de cério abaixo da capacidade de dispersão da titânia, pode-se considerar a não formação dos picos típicos do padrão de cerianita, tal como no difratograma de TiD-C da Figura 4.2.3.

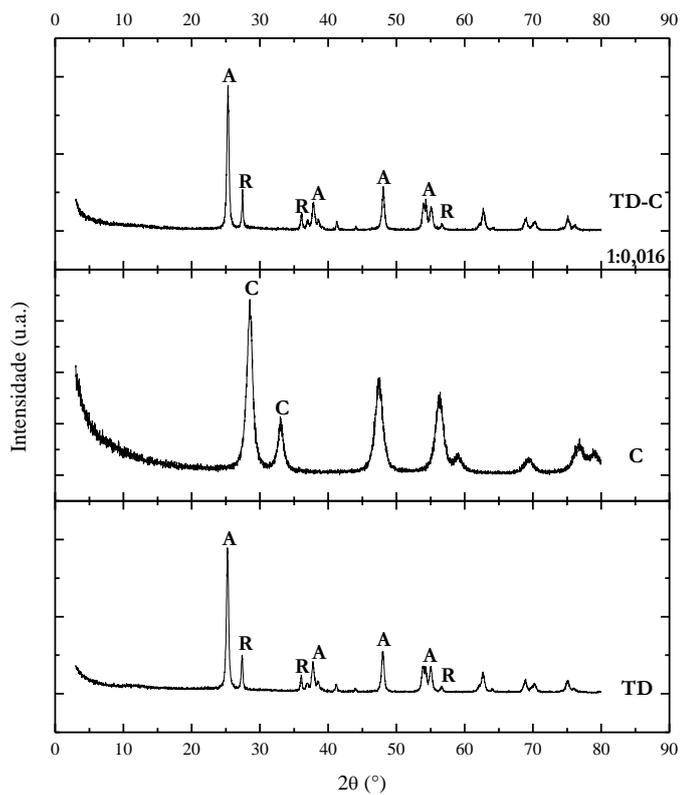


Figura 4.2.3 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO₂ (Degussa) [TD], CeO₂ [C] e Ti-CeO₂ [TD-C].

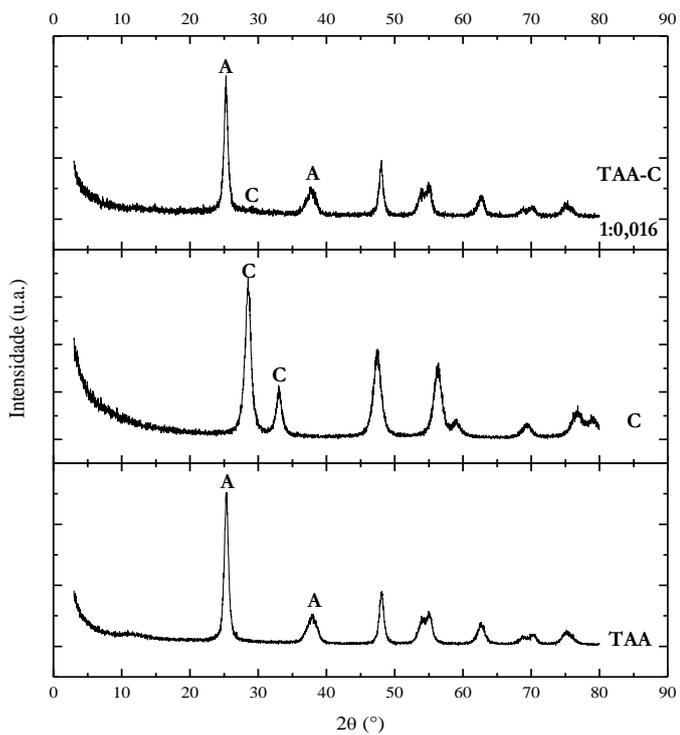


Figura 4.2.4 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO₂ (Alfa Aesar) [TAA], CeO₂ [C] e Ti-CeO₂ [TAA-C].

Comparando o perfil de TAA-C da Figura 4.2.5 com o da Figura 4.2.4, na mesma faixa de ângulos que caracterizam os picos típicos para cerianita, e estes picos estão circutados para fácil localização, fica registrada uma proeminência (C*) não formada para os perfis de TiD-C 1:0,016 da Figura 4.2.3 nem para o perfil de TiAA-C 1:0,016 da Figura 4.2.4 (quase imperceptível). Desta maneira, pode-se concluir que a impregnação das espécies de cério em titânia, seja anatase ou anatase/rutila, segue o mesmo padrão do DRX quantitativo apresentado no trabalho de Zhu et al. [32].

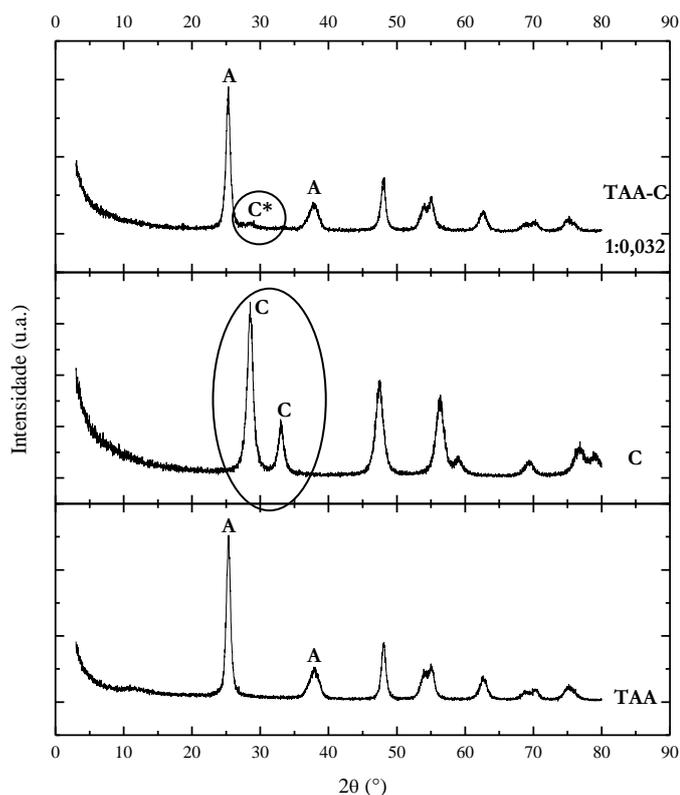


Figura 4.2.5 Perfis de difração de raios X dos suportes de TiO_2 (Alfa Aesar) [TAA], CeO_2 [C] e Ti-CeO_2 [TAA-C].

O aparecimento de estruturas de cério fica assim caracterizado, pois conforme se aumenta a carga de cério há uma tendência de aumento gradual da disposição de partículas de óxido de cério, formando camadas sobrepostas da fase cerianita às camadas das fases anatase, e anatase/rutila.

4.3 Redução à temperatura programada (H_2 -RTP)

O perfil de consumo de H_2 para o suporte (1) da Figura 4.3.1 mostra um amplo pico de 304 °C até 639 °C, e centrado em aproximadamente 547 °C, caracterizando o processo de redução de CeO_2 a baixas temperaturas. Nesta temperatura, as moléculas de H_2 reduzem maiores quantidades dos íons superficiais Ce^{4+} para Ce^{3+} . O segundo pico centrado em 808 °C corresponde à redução de estruturas Ce-O-Ti mais internas ou no *bulk* de cada partícula [2, 36].

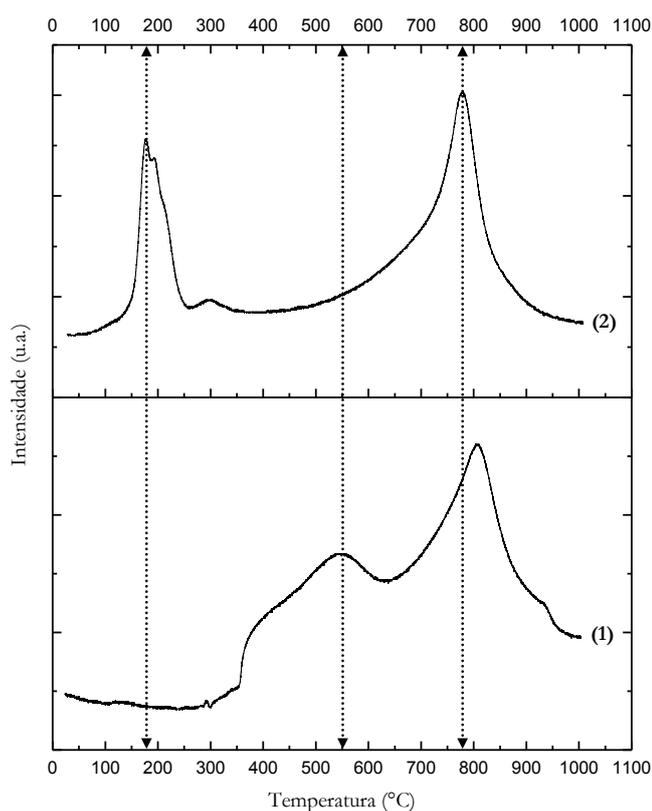


Figura 4.3.1 Perfis de consumo de H_2 de (1) $TiD-CeO_2$ 1:1 e (2) $Pt/TiD-CeO_2$ 1:1 obtidos durante RTP.

No trabalho de Rynkowski et al [36], uma variedade de compostos ($CeTiO_3$, Ce_2TiO_5 , $Ce_2Ti_2O_7$ e $Ce_4Ti_9O_{24}$) foram identificados por análises de DRX, e, são formados pela mistura dos óxidos de cério e de titânio, podendo estarem presentes tanto na superfície como no *bulk* da estrutura, sendo menos estáveis (possibilita redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} em maior quantidade) quando calcinados acima de 400 °C. A calcinação do suporte acima foi de 600 °C.

Com a adição de platina, o perfil de consumo de H_2 (2) da Figura 4.3.1, mostra a formação do primeiro pico centrado em $176,5\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura significativamente menor que a temperatura do primeiro pico observado para o respectivo suporte.

A adição de platina catalisa o processo de redução das espécies (óxidos de platina com diferentes estequiometrias) superficiais de platina e ceria, mas não impõe grandes diferenças na redução *bulk*. Isto indica que a coordenação da platina com a céria desloca os átomos de oxigênio atados em espécies (CeO_x) de CeO_2 , como postulado no trabalho de Jacobs et al. [23].

Para os catalisadores da Figura 4.3.2, os primeiros picos de redução estão centrados a 140°C e correspondem a redução de PtO_x e CeO_x . Contudo, no perfil de (1) não se observa mais nenhum pico de redução ao passo que no perfil de (2), um segundo pico aparece bem definido a 325°C , atribuído a redução das estruturas de Ce-O-Ti superficiais, e uma terceira faixa de redução se estende de 510 a 650°C e pode estar atribuída à redução da estrutura Ce-O-Ti *bulk* [37].

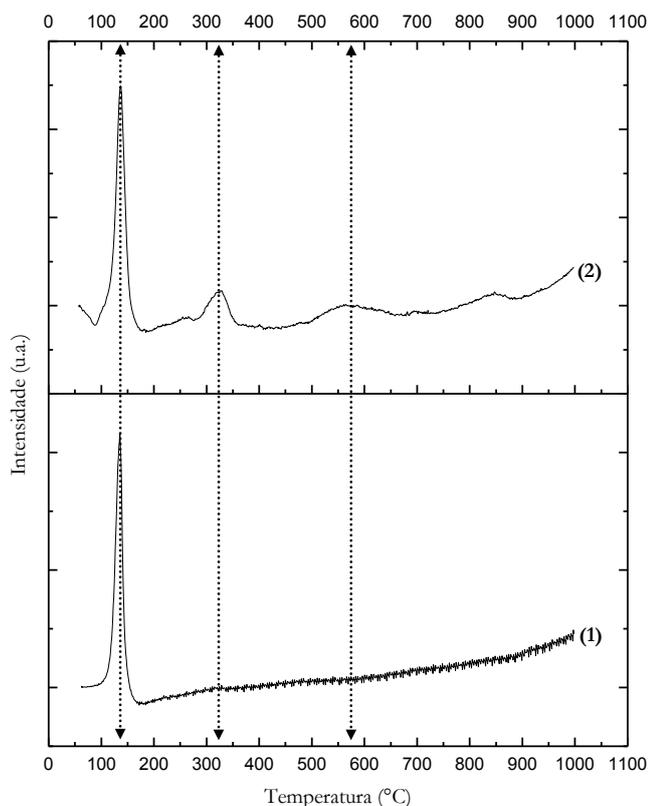


Figura 4.3.2 Perfis de consumo de H_2 de (1) Pt/TiD-CeO₂ 1:0,016 e (2) Pt/TiD-CeO₂ 1:0,032 obtidos durante RTP.

Na Figura 4.3.3, para o catalisador Pt/CeO₂, a redução de Pt começa a 245°C, enquanto que para Pt/TiO₂ a redução está completa em temperatura significativamente menor - 71°C - e indica a redução das estruturas de PtO_x somente. Esse comportamento é corroborado nos experimentos de RTP de González et al. [2].

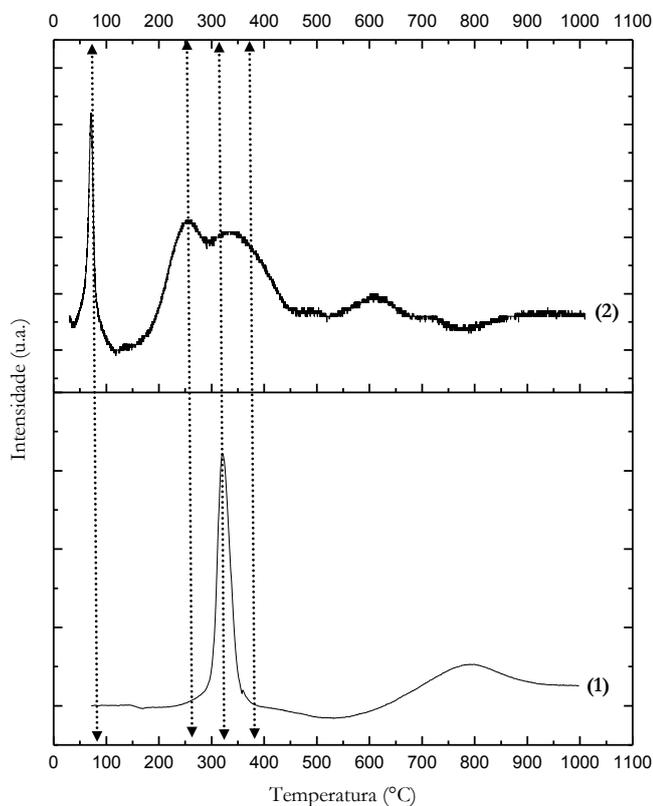


Figura 4.3.3 Perfis de consumo de H₂ de (1) Pt/CeO₂ e (2) Pt/TiAAO₂ obtidos durante RTP.

A adição de platina catalisa o processo de redução superficial do suporte CeO₂, deslocando seu pico para temperaturas mais baixas - 320°C - e melhora suas características correspondendo a redução de PtO_x e CeO_x, ao passo que não se altera a redução bulk que continua sendo no intervalo de 600 a 900 °C. A redução na superfície provavelmente envolve a remoção dos átomos de oxigênio atados e nivelados aos átomos de cério superficiais [23].

Os picos observados na ampla faixa de 200 a 450 °C para o catalisador Pt/TiO₂ da Figura 4.3.3, e centrados em 250 e 343 °C respectivamente, estão atribuídos a redução do oxigênio superficial de TiO₂. Deste modo a platina também promove a redução dos íons Ti⁴⁺ para Ti³⁺ quando suportada em TiO₂ [34].

A principal diferença entre o processo de redução de Pt/CeO₂ e Pt/TiO₂ é que em temperaturas mais baixas (primeiro pico de redução de Pt/TiO₂) ocorre a redução somente de entidades estequiométricas de PtO_x, havendo a necessidade de temperaturas mais altas para que se reduza íons de Ti⁴⁺, e, em temperaturas intermediárias na faixa de 200-450^oC, já ocorre redução de entidades de PtO_x e CeO_x, ou seja, a rede cristalina de Pt/CeO₂ desestrutura ou sofre alterações, abrindo vacâncias de oxigênio, em temperaturas mais baixas de que Pt/TiO₂.

Comparando as curvas de consumo de H₂ dos catalisadores Pt/TiD-CeO₂ da Figura 4.3.2 e Pt/TiAA-CeO₂ da Figura 4.3.4, com as características estruturais da Tabela 4.1, nota-se que a redutibilidade aumenta com o aumento da área do catalisador, como consumado no trabalho de Panagiotopoulou et al. [37].

Para os catalisadores da Figura 4.3.2, as entidades PtO_x estão reduzidas a 140^oC, no entanto os catalisadores da Figura 4.3.4, apresentam picos de redução, respectivamente a 100^oC em (3), e a 150^oC em (2). Quanto menor a temperatura de redução, maior a cristalinidade (menor estequiometria) do óxido de platina formado na interação com o suporte durante o tratamento de calcinação [37].

Na Figura 4.3.4 um pico de consumo de hidrogênio em (1) começando a pouco mais de 400^oC, com um máximo em aproximadamente 550^oC foi observado para o suporte.

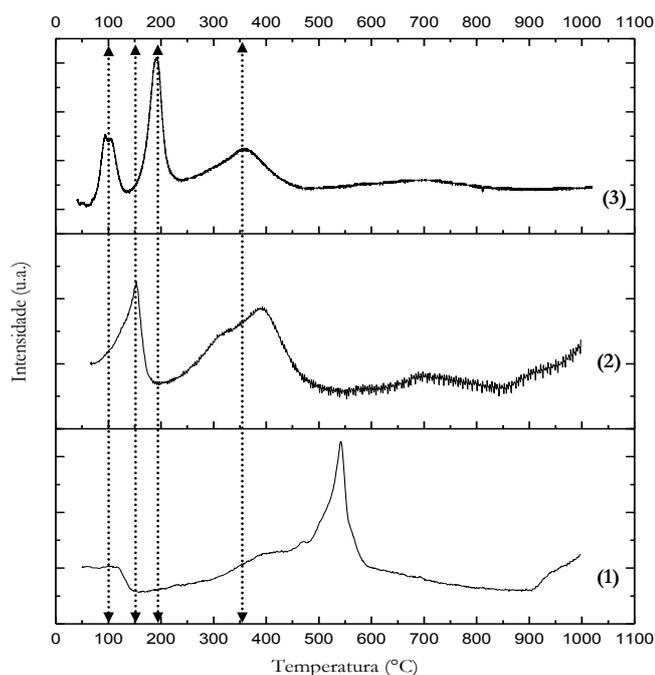


Figura 4.3.4 Perfis de consumo de H₂ de (1) TiAA-CeO₂ 1:0,032; (2) Pt/TiAA-CeO₂ 1:0,032 e (3) Pt/TiAA-CeO₂ 1:0,016 obtidos durante RTP.

O processo de redução foi realizado até 1000°C e nem mais um pico foi detectado exceto uma calda final entre 920 a 1000°C.

Comportamento similar foi também observado no trabalho de Rynkowski et al. [36] e para um melhor entendimento da superfície em termos de estruturas reduzidas, foram realizados exames de XPS calcinando as amostras mistas em diferentes temperaturas entre 300 e 900°C, variando em 100 °C cada calcinação. O espectro resultante da amostra calcinada a 400°C mostrou características das espécies de Ce^{4+} e Ce^{3+} em quantidades aproximadamente iguais.

Após esta etapa, um processo de redução foi realizado a 400°C, pois se trata da temperatura em que começa a se formar o primeiro pico de redução, e, o resultado mostrou a completa transformação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Nenhum Ti^{3+} foi identificado nessas condições, o que significa que Ti permaneceu no estado de oxidação +4.

Com base nesses resultados, pode-se atribuir que o pico a 550°C corresponde à redução superficial dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} , e, a calda final entre 920 e 1000 °C corresponde à redução das estruturas de CeO_2 ou de Ce-O-Ti no bulk.

Ao analisar todos os perfis de redução, percebe-se que o catalisador Pt/ CeO_2 apresenta a maior temperatura de redução na formação de seu primeiro pico. Enquanto a redução nos catalisadores Pt/ TiO_2 e Pt/Ti- CeO_2 (D/AA) está completa em temperaturas bem mais baixas.

A formação de óxidos de platina após a impregnação, com estequiometrias diferentes, depende da interação com o suporte e da temperatura de oxidação no tratamento de calcinação [2, 34].

De acordo com isso, os dois picos de consumo observados para o catalisador (2) da Figura 4.3.4, estão atribuídos à redução de estruturas PtO_x e CeO_2 superficiais em 150 °C e CeO_2 e TiO_2 superficiais em 388 °C, respectivamente. Já o catalisador (3) da mesma figura, apresenta três picos bem definidos e estão atribuídos à redução das estruturas PtO_x de menor estequiometria (PtO) e CeO_2 superficial em 100 °C, PtO_x de maior estequiometria (por exemplo, PtO_2) e CeO_2 superficial em 190 °C, e CeO_2 e TiO_2 superficiais em 360 °C, respectivamente.

4.4 Ensaios catalíticos

A Figura 4.4.1 mostra a conversão de CO obtida para os catalisadores de platina. A atividade do catalisador Pt/TiD-CeO₂ 1:1 é claramente mais alta apresentando conversões acima de 85%, superando os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/TiO₂AA em toda faixa de operação exceto por uma pequena e irrelevante vantagem em HTS-450 °C para Pt/CeO₂. Em temperaturas abaixo de 250°C Pt/TiO₂AA se mantém mais estável convertendo até 35% do CO afluente no reator.

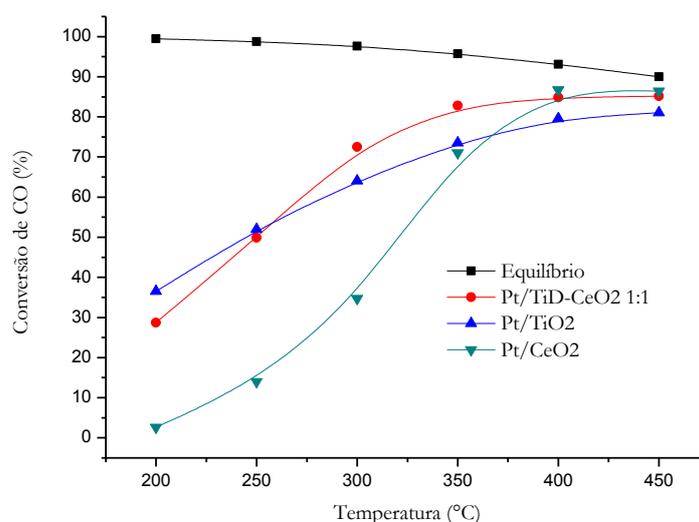


Figura 4.4.1 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.

Os catalisadores receberam a mesma carga nominal de platina 0,5% m/m, mas o resultado das análises de FRX mostrou que a carga de platina para estes três catalisadores são respectivamente, 0,67% Pt/CeO₂, 1,01% Pt/TiO₂ e 0,68% Pt/TiD-CeO₂ 1:1.

Panagiotopoulou e Kondarides [24, 26] verificaram o efeito da variação de carga de Pt na faixa de 0,1 a 5,0 % m/m em catalisadores suportados em TiO₂, CeO₂ e Al₂O₃. Seguramente, concluíram que para Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ a atividade não depende da carga de Pt nem do tamanho dos cristais, e, para Pt/TiO₂ a atividade também não depende da carga de Pt mas depende do tamanho dos cristais.

A área BET obtida para os catalisadores da Figura 4.4.1 foram, respectivamente, 54 m²/g para Pt/CeO₂, 133 m²/g para Pt/TiO₂AA, e 41 m²/g para Pt/TiD-CeO₂. Pt/TiD-CeO₂ apresenta a menor área BET e ao mesmo tempo o melhor desempenho.

As análises de quimissorção de CO indicaram uma dispersão metálica de 3,3% para Pt/TiO₂AA e 19% para Pt/CeO₂, mas o rendimento de Pt/CeO₂ é o primeiro a diminuir a partir de 350°C. Confrontando o comportamento desses catalisadores e esses resultados, e de acordo com González et al. [2], isso leva a crer que a atividade dos catalisadores depende de outras propriedades e não somente dos sítios de Pt disponíveis para a reação.

O catalisador Pt/TiO₂AA atinge conversões maiores que Pt/CeO₂ e Pt/TiD-CeO₂ em LTS - 250 a 200°C -, e, isso pode estar relacionado à maior área BET. Além disso, pelos resultados de RTP o pico de redução da estrutura de TiO₂ superficial começa a atingir seu máximo em 250 °C e se estende a 450 °C, desta forma, abaixo de 250°C, o suporte passa a garantir a estabilidade da rede cristalina (porque não reduz mais) e dos cristais de Pt⁰ promovendo a quimissorção de CO.

Em regime LTS a sinterização das partículas metálicas passaria a causar diminuição de atividade de Pt/TiO₂AA com o aumento de tempo, e, este tempo estaria previsto para mais de 10 horas, pois neste trabalho, na Figura 4.4.7, Pt/TiO₂AA mantém atividade constante durante todo aquele período.

Pt/CeO₂ desativa em 200 °C, provavelmente por nucleação de carbono na ceria parcialmente oxidada (CeO₂ → CeO₃) devido a habilidade do suporte de cério em ativar a reação (CO+H₂O) [38, 39], e, uma evidência foi a modificação na cor do catalisador após a reação, antes amarelo ocre e depois preto grafite.

Embora neste trabalho não tenha sido realizado ensaio de DRIFTS para avaliar a formação de intermediários *in situ* durante a reação, de acordo com a proposta de Kalamaras et al. [40] a reação de deslocamento em temperaturas acima de 300 °C ocorre amplamente via mecanismo redox, e numa extensão menor, via mecanismo associativo formiato com regeneração do grupo -OH para o catalisador Pt/CeO₂.

Pt/TiD-CeO₂ da Figura 4.4.1, durante grande parte do tempo de reação pode ter ativado a reação no suporte devido a alta carga de CeO₂ (68%*m/m*) depositada sobre a estrutura de TiO₂D justificando sua alta atividade uma vez que sua redução *in situ* foi a 550°C gerando centros de redução superficiais que possibilitaram a ocorrência de três mecanismos ao mesmo

tempo – mecanismo redox bifuncional metal suporte, mecanismo redox bifuncional regenerativo, e associativo formiato.

Mas, dados de XRD e XPS (não realizado neste trabalho) mostraram que cério em $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ está presente num estado altamente disperso com uma interação muito próxima com os átomos de Ti [2]. Se em altas temperaturas alguma vacância de oxigênio no suporte de TiO_2 tenha ocorrido devido sua redutibilidade, a rede coordenada se reestruturou com a captação do oxigênio disponível no CeO_2 .

A partir de 300°C quando a curva começa declinar, passa a operar o mecanismo associativo de formiatos em suas formas isômeras nos centros ativos de CeO_2 [21]. Esse mecanismo constitui um passo controlador da velocidade de recombinação devido à ordem de grandeza da energia estabelecida pelas ligações dos átomos com a superfície [12, 18].

No suporte de TiO_2 o mecanismo associativo formiato não é ativado, e o redox passa a ser o dominante, mas levando em consideração os perfis da Figura 4.3.2, a faixa de temperatura necessária para reduzir os íons de Ti superficiais e o pouco consumo de H_2 (não calculado, mas a área abaixo das curvas da Figura 4.3.1 leva a essa observação por contraste) leva a crer que em Pt/TiD-CeO_2 1:1 a estrutura de TiO_2 serviu para sustentar o processo ocorrido na superfície de CeO_2 , evitando uma possível nucleação e desativação pela interação da interface $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$.

Nas Figuras 4.4.2 e 4.4.3 os catalisadores Pt/TiD-CeO_2 mostraram um deslocamento da curva no sentido das altas temperaturas como está previsto para a titânia mista (rutila e anatase) e de acordo com os resultados de Panagiotopoulou [24].

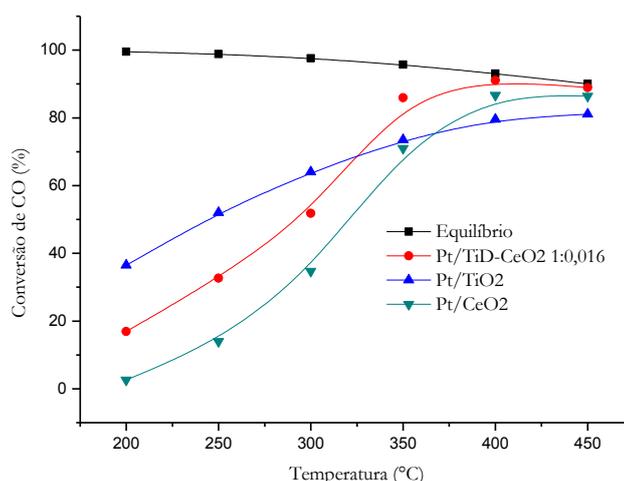


Figura 4.4.2 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.

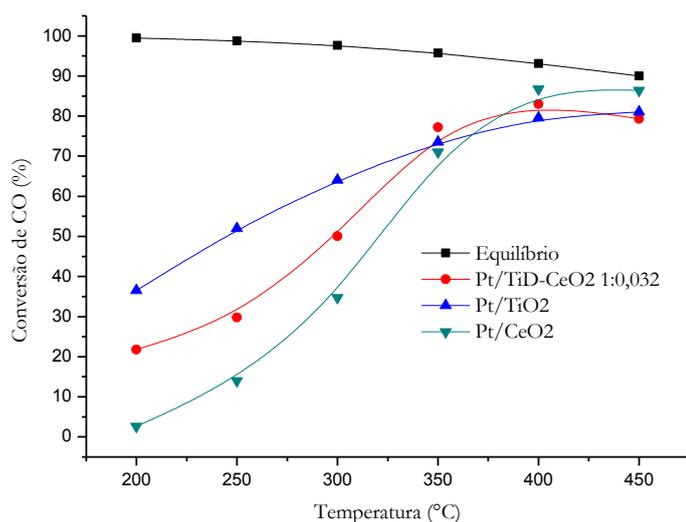


Figura 4.4.3 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.

Comparando os três catalisadores Pt/TiD-CeO₂ das Figuras 4.4.1 a 4.4.3, apesar do deslocamento da curva para as temperaturas mais altas e conversões menores que em Pt/TiD-CeO₂ 1:1 da Figura 4.4.1 a partir da temperatura de 330 °C, Pt/TiD-CeO₂ da Figura 4.4.2 apresenta conversões tão altas quanto atingidas no equilíbrio, em 450^oC atinge a casa de 90% superando Pt/TiD-CeO₂ 1:1. Mas, o comportamento da curva não era esperado, pois um catalisador com menor carga de cério promoveria uma interação que favorece ainda mais a atividade para a WGSR [2, 34].

As áreas obtidas para os suportes das Figuras 4.4.2 e 4.4.3 foram 48 m²/g e 44 m²/g, respectivamente. Já a dispersão metálica dos catalisadores das mesmas figuras foi 35,88% e 35% respectivamente. Os exames de RTP desses catalisadores indicaram picos de redução de entidades PtO_x na mesma temperatura de 140^oC.

A diferença entre as atividades dos catalisadores das Figuras 4.4.2 e 4.4.3, deve-se a maior área BET, maior grau de dispersão e à redutibilidade reforçada de Pt/TiD-CeO₂ 1:0,016 frente à Pt/TiD-CeO₂, não apresentando picos de redução das estruturas Ce-O-Ti.

Como o passo limitante da taxa de reação é a abstração do H⁺ da água [12], o catalisador Pt/TiD-CeO₂ 1:0,032 teve sua estrutura afetada por efeitos térmicos ou pela sinterização antes de Pt/TiD-CeO₂ 1:0,016; suas altas conversões são justificadas pela menor atuação da estrutura de TiO₂ e dispersão melhor estabelecida com a estrutura de PtO_x (~ 36%).

Além disso, poderia se levar em consideração a constatação de Ohno [27], na qual a superfície das partículas de rutila é mais densa em íons Ti^{4+} , o que em hipótese poderia ter provocado um relativo processo de redução mais intenso sobre a estrutura de titânio em HTS, sem a possibilidade de uma regeneração uniforme nas vacâncias produzidas.

A atividade do catalisador Pt/TiAA-CeO₂ da Figura 4.4.4 apresenta altas conversões quase atingindo o equilíbrio, e maior estabilidade do que os catalisadores suportados em titânia de estruturas superficiais rutila e anatase das Figuras 4.4.1-3.

De acordo com Ohno [27] e Panagiotopoulou [24] e com os resultados obtidos de medida de área superficial para Pt/TiAA-CeO₂ (109,38 m²/g), a fase anatase pura apresenta áreas maiores do que quando mista de rutila/anatase, e dessa forma, propicia melhores dispersões de promotores como o CeO₂ e das espécies ativas como PtO_x.

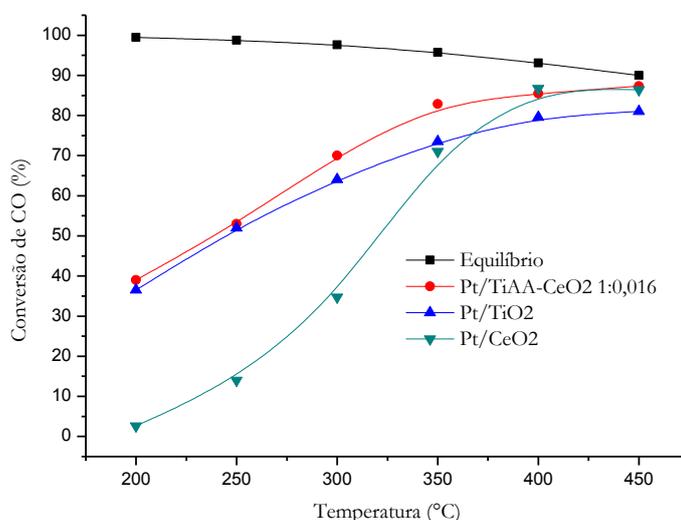


Figura 4.4.4 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.

A melhor dispersão sobre anatase, portanto favorece as interações superficiais das estruturas de óxido de cério com as de óxido de platina e promove a coordenação entre as estruturas (Pt-O-Ce-O-Ti-O) de modo que o comportamento redox mostra a mudança na redutibilidade entre Pt/TiO₂ e Pt/TiAA-CeO₂ e indica a existência de interação superficial de Ce-O-Ti, como no perfil de RTP da Figura 4.3.4 (3) em Pt/TiAA-CeO₂ 1:0,016.

Relacionando este comportamento e a atividade, e , com informações de Rynkowski et al. [36] sobre a redução dos íons Ti^{4+} , a qual começa ocorrer em temperaturas acima de 300 °C pode-se dizer que no início da reação no processo de HTS, a estrutura de titânio teve sua rede desestruturada em vacâncias de oxigênio dependendo dos mecanismos operantes.

Com a existência de entidades de cério bem dispersas e a interação superficial melhor estabelecida, as vacâncias de oxigênio na estrutura de titânio foram ocupadas e regeneradas pela mobilidade de oxigênio armazenado no CeO_2 , de tal forma que, ao se aproximar do processo LTS, a estrutura do titânio passou a garantir a integridade do suporte e a estabilidade metálica de Pt^0 , com dispersão de $\sim 25\%$.

O melhor desempenho catalítico obtido está representado na Figura 4.4.5. Depois das análises anteriores para os catalisadores das Figuras 4.4.1-4, o comportamento de Pt/TiAA- CeO_2 1:0,032 é superior a todos os outros como mostrado também na Figura 4.4.6, atingindo em LTS 200 °C a conversão mínima de 50%, e conversões de equilíbrio em HTS.

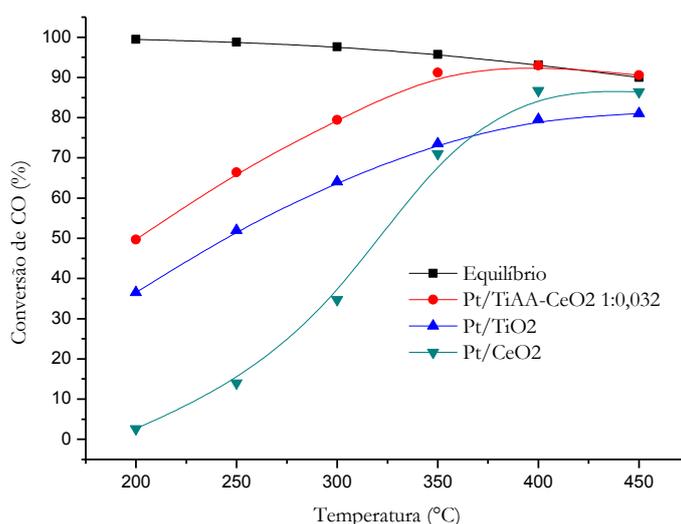


Figura 4.4.5 Conversão de CO em função da temperatura para WGSR cobrindo os regimes HTS e LTS.

O catalisador Pt/TiAA- CeO_2 1:0,032, tem carga nominal equivalente a cerca de 6,5% (%m/m) de óxido de cério, mas por FRX detectou-se 3,6 % m/m de átomos de Ce sem levar em consideração a massa de átomos de oxigênio, mas a relação molar Ce/Ti também por FRX foi de 0,038, o que confere a relação 1:0,032.

Especificamente, esta relação de 0,038 Ce/Ti favorece sinergismo entre as estruturas de óxido de cério e de titânio (anatase), demonstrado pelo conjunto “harmônico” de área BET de 132 m²/g, pela dispersão metálica de 35%, e modificação na redutibilidade de TiO₂ capaz de promover a capacidade de quimissorção de CO pela platina, favorecendo altas conversões, e conversões de equilíbrio.

A estabilidade é mantida pela mesma propriedade de interação superficial da estrutura Ce-O-Ti do catalisador Pt/TiAA-CeO₂ 1:0,016, porém com maior transferência de oxigênio do CeO₂ para a interface, regenerando vacâncias da estrutura de titânio e mantendo a superfície mais ativa em toda a faixa de temperatura da reação.

A contribuição da atividade do suporte de TiO₂-CeO₂ 1:1 está representada na Figura 4.4.6, e cobre durante a faixa térmica de operação de 553 a 202 °C, um delta de conversão entre 13 e 7%, não desativando devido alguma interação Ce-O-Ti.

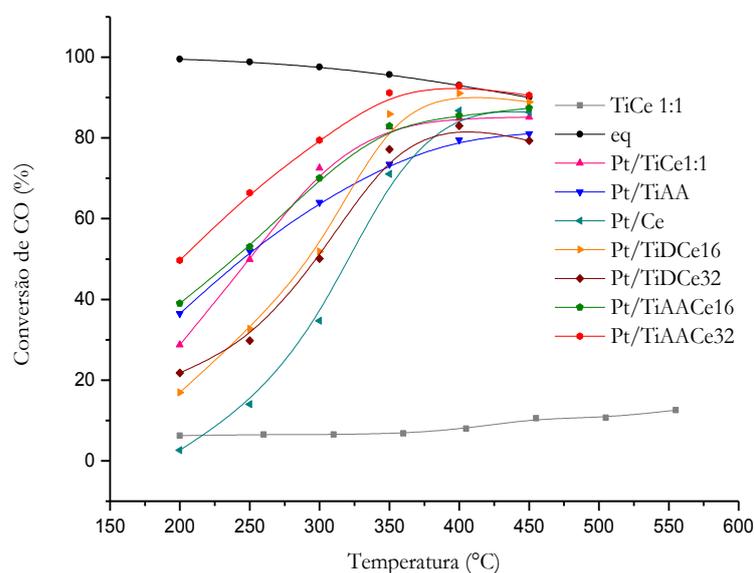


Figura 4.4.6 Atividade para o conjunto dos catalisadores e do suporte ativo de CeO₂

Essa contribuição está de acordo com o trabalho de Vignatti [21] e confirma que quando se trata apenas de suportes puros, TiO₂ não apresenta atividade [21, 33] e CeO₂ atinge conversões de até 30 % a 500 °C desativando a partir de 300 °C.

Na Figura 4.4.7, o catalisador Pt/CeO₂ mostra-se o menos estável sendo que a partir da primeira hora de reação até o final, sua atividade cai consideravelmente de 87 para 75%, isso pode estar relacionado ao processo de nucleação de carbono na céria parcialmente oxidada, levando a uma diminuição na velocidade de dessorção dos produtos e/ou menor número de coordenação de intermediários por sítios.

O catalisador suportado em TiO₂ aumenta de 85% na primeira hora para 88 % de conversão de CO para uma estabilidade praticamente constante, apresentando uma ligeira queda para 86% apenas no final.

A interação entre Pt e TiO₂ está estabelecida de forma que um processo lento de sinterização poderia justificar essas pequenas variações, e também se pode considerar que em temperaturas acima de 300 °C, o catalisador pode estar operando os mecanismos redox bifuncional como associativo formiato. Este último libera mais energia na dessorção dos produtos devido à maior energia de ligação de dois átomos de oxigênio atados aos sítios, o que reforça a possibilidade de sinterização nas interfaces metálicas.

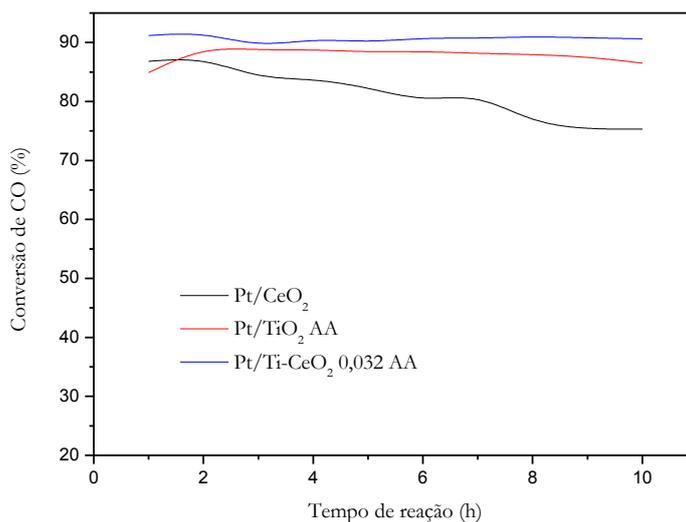


Figura 4.4.7 Ensaios de estabilidade catalítica a 400 °C

Contudo, a estrutura de TiO₂ passa a sofrer com vacâncias de oxigênio em Pt/TiO₂ e sem a sinergia com CeO₂ não há a regeneração da estrutura. Pode-se concluir que a atividade mais elevada e a estabilidade térmica quase constante de Pt/TiAA-CeO₂ justificam-se pela presença da carga nominal de 6,5% m/m de óxido de cério.

A ligeira queda na conversão de 91 a 89% com 3 horas de reação talvez revele uma fase de transferência em que a estrutura de titânio começa a perder átomos de oxigênio e em seguida regenerando-se com a interação superficial Ce-O-Ti. O suporte permanece constantemente estável até completar o período de 10 horas, promovendo o número de coordenação de moléculas de CO nos sítios de Pt⁰.

Na revisão de Ghenciu [6] um reator de shift recebe de 3 a 10% de CO para um processo típico de reforma. Essa concentração depende do catalisador utilizado no reator de reforma a vapor. Sabe-se que concentração abaixo de 1% de CO é esperada como ideal para a corrente efluente do reator de shift.

A composição da alimentação do reator de shift neste trabalho, numa primeira etapa, cobrindo os regimes HTS e LTS, foi uma fração de 8,4% molar de CO e 16,5% de H₂O.

De acordo com os cálculos em Anexos, o catalisador Pt/TiAA-CeO₂ (6,5% m/m) para a primeira etapa do trabalho, produziu concentrações na faixa de 1% durante as temperaturas de HTS aumentando essa concentração até o final da operação.

Deve ser levado em consideração que nestes cálculos a quantidade de água não convertida não foi mensurada e isto implica em acréscimos percentuais nas frações de todos os outros componentes. Além disso, a faixa de 1% é esperada quando a razão estequiométrica entre água e monóxido de carbono é de ao menos 5:1. Como a razão H₂O/CO da taxa de alimentação na primeira etapa foi de 2:1, uma segunda etapa de testes catalíticos se fez necessária para avaliar a composição da corrente de saída do reator.

Nesta segunda etapa, operando somente em regime LTS, ver Figura 4.4.8, as frações de CO e H₂O foram 4,1% e 18,1% respectivamente, assim a razão foi aproximadamente de 5:1 H₂O/CO. Os resultados esperados para essas condições encontram-se em Anexos.

A Figura 4.4.8 exhibe o desempenho dos catalisadores testados em LTS. Em muitos estudos da literatura [2, 6, 7] os autores afirmam que catalisadores para as aplicações automotivas ou em pequenas e médias escalas precisam superar desvantagens de desativação ao serem molhados e longos tempos de condicionamento pré-operação como o processo de redução *in situ*.

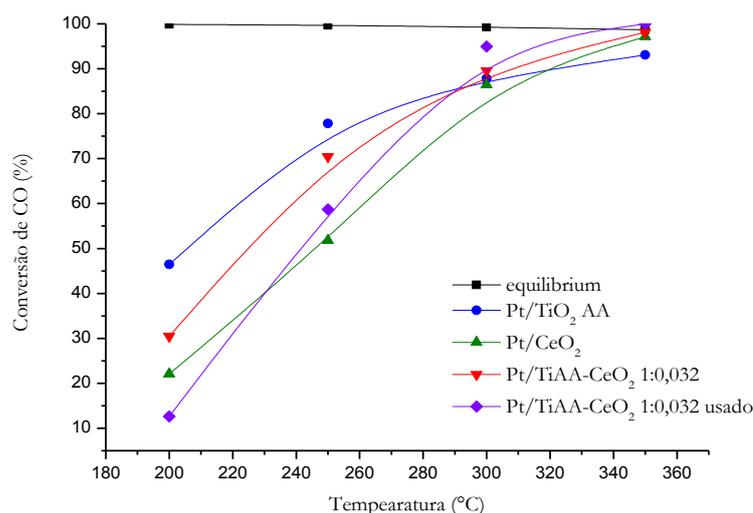


Figura 4.4.8 Conversão de CO em função da temperatura para WGS em regime LTS.

Com o objetivo de testar um catalisador usado sem realizar o processo de redução, Pt/TiAA-CeO₂ (usado) da Figura 4.4.8 mostrou um bom rendimento até 240°C e depois foi desativando até chegar ao mínimo de 10% em 200°C.

Segundo testes de redução a diferentes temperaturas antes do início de reações, no trabalho de González et al. [34], o aumento da temperatura de redução implica numa perda significativa de capacidade de quimissorção de CO para o catalisador Pt/TiO₂, enquanto que para Pt/Ti-CeO₂ a capacidade permanece a mesma.

Nos ensaios da Figura 4.4.8 a temperatura de redução aplicada antes das reações foi de 350°C, já nos ensaios da primeira etapa do trabalho a temperatura de redução foi 450°C. Disso, se conclui que Pt/TiO₂ apresentou melhor desempenho que Pt/TiAA-CeO₂ apesar da boa sinergia existente entre Ce⁴⁺ e Ti⁴⁺.

Além disso, foi dito por Shido e Iwasawa [18] que quando a pressão aumenta sobre a superfície do catalisador, os intermediários carboxílicos e formiatos tendem a bloquear sítios ativos pelo estabelecimento de uma cobertura significativa da superfície.

Essa afirmativa pode vir a acrescentar o entendimento do rendimento inferior do catalisador Pt/TiAA-CeO₂ uma vez que a vazão utilizada nos ensaios da Figura 4.4.8 foi maior que a utilizada nos ensaios da primeira etapa do trabalho.

Somado a isso, a quantidade de hidroxilas na superfície também aumentou, e com esse aumento, a atividade dos centros de redução pode ter ficado sobrecarregada para a estrutura Ce-O-Ti, implicando na queda “inesperada” de atividade de Pt/Ti-CeO₂.

Há ainda uma ressalva, o tempo de reação para Pt/Ti-CeO₂ foi de 3,5 h e para Pt/TiO₂AA foi de 2 h e 50 min. Com essa diferença de 40 minutos pode ser que os efeitos de sinterização tenham contribuído para que a curva de Pt/Ti-CeO₂ tenha caído frente a curva de Pt/TiO₂.

CONCLUSÕES

A platina suportada em óxido de titânio modificado com óxido de cério, com exceção do catalisador Pt/TiD-CeO₂ (6,5% m/m), exibe melhor atividade do que os catalisadores individuais de céria e titânia para as condições utilizadas na primeira etapa do trabalho.

Na segunda etapa, foi observado que dependendo da temperatura de redução *in situ* empregada e das condições de operação, a interação superficial da estrutura Ce-O-Ti apontada como fundamental para melhor rendimento da reação, em relação a catalisadores suportados em óxidos puros, pode não garantir rendimento sempre superior devido às condições empregadas durante a operação. Isto não foi visto nos trabalhos de González et al. [2, 16].

Além disso, os catalisadores suportados em óxido de titânio de partículas menores (anatase) modificados com cargas de óxido de cério mostram melhor estabilidade térmica em temperaturas que cobrem todo o regime de reação HTS e LTS, do que a observada para Pt/TiO₂ e Pt/Ti-CeO₂ com óxido de titânio misto de rutila e anatase.

As caracterizações dos catalisadores por DRX mostraram que as estruturas de óxido de cério nos suportes mistos, estavam presentes em um alto grau de dispersão. Os picos de padrão de cerianita não foram detectados em seus ângulos característicos nos difratogramas dos suportes mistos. Isto indica que a carga depositada na superfície de óxido de titânio ficou abaixo da capacidade de dispersão de óxido de cério em titânia.

Pelos resultados de RTP pôde-se observar que o contato entre a platina e óxido de cério em catalisadores com suportes mistos, facilitaram a redutibilidade dos componentes de óxido de cério para temperaturas mais baixas, e também impediram a sobrecarga de redução de TiO₂ em temperaturas mais altas.

Essa modificação na redutibilidade do suporte quando a platina está suportada em TiO₂-CeO₂ é proposta como a causa da melhor atividade e estabilidade para a WGS.

Para aplicações automotivas Pt/Ti-CeO₂ pode ser considerado uma tendência promissora para a redução dos níveis de CO e geração adicional de H₂, operando preferencialmente na faixa de temperatura de transição entre os regimes HTS e LTS de 400 °C a 250 °C, pelo menos para as condições experimentais empregadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Calcular a taxa de conversão de CO (r_{CO}) e frequência de turnovers (TOF).
- 2) Calcular consumo teórico de hidrogênio a partir dos perfis de redução dos catalisadores.
- 3) Calcular o tamanho das partículas cristalinas de TiO_2 e CeO_2 a partir dos padrões de difração de raios X.
- 4) Caracterizar os catalisadores com exames de XPS (X Ray photoelectron spectroscopy ou Espectroscopia foto-eletrônica de raios X).
- 5) Realizar ensaios catalíticos aplicando a técnica de DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) para um melhor entendimento dos mecanismos operantes.
- 6) Estudar a cinética de reação para os catalisadores preparados.

REFERÊNCIAS

- [1] **Hydrogen energy ltd.** Disponível em: <<http://www.hydrogenenergy.co.uk/>>. Acesso em: 10.set.2010.
- [2] GONZÁLEZ, I.D. et al. A comparative study of the water gas shift reaction over platinum catalysts supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-modified TiO₂. **Catalysis Today**, 149, 372-379, mar.2010.
- [3] **Purdue university, Center of catalyst design, Water gas shift reaction.** Disponível em: <<https://engineering.purdue.edu/CCD/index.php/page=wgs>>. Acesso em: 06.set.2010.
- [4] **Células de combustível, energia do futuro.** Disponível em: <<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html>>. Acesso em: 26.out.2011.
- [5] RHODES, C.; HUTCHINGS, G.J.; WARD, A.M. Water gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. **Catalysis today**, 23, 43-58, 1995.
- [6] GHENCIU, Anca Faur. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. In: BRANDON, Nigel P.; THOMPSETT, Dave. **Fuel Cells Compendium**. Oxford: Elsevier, 2005. p. 91-106.
- [7] DA SILVA, A. L. **Estudo do efeito da adição de Au, Pd e Pt em catalisadores Cu/CeO₂ aplicados à reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura.** 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [8] XUE, E.; O'KEENFEE, M.; e ROOS, J.R.H. Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulfur. **Catalysis Today**, 30, (1996), 107-118.
- [9] CAMPBELL, C. T. Comments on: the activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. **Applied catalysis**, 32, 367-369, 1987.

- [10] SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Reactant-promoted reaction mechanism for water gas shift reaction on Rh-doped CeO₂. **Journal of catalysis**, 140, 71-81, 1993.
- [11] CIOLA, Remolo. Catalisadores heterogêneos. **Fundamentos da catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1981. p. 15-28.
- [12] GOKHALE, A.A.; DUMESIC, J.A.; MAVRIKAKIS, M. On the mechanism of low temperature water gas shift reaction on copper. **Journal of American chemical society**, 130, 1403-1414, 2008.
- [13] PEPPLEY, B. A. et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. **Applied Catalysis. A General**, 179, (1999), 31-49.
- [14] GORTE, R.J.; ZHAO, S. Studies of the water-gas shift reaction with ceria-supported precious metals. **Catalysis today**, 104, 18-24, 2005.
- [15] WANG, X.; GORTE, R. J.; WAGNER, J. P.. Deactivation mechanisms for Pd/Ceria during the water-gasshift reaction. **Journal of catalysis**. 212, 225-230 (2002).
- [16] JELIC, J.; MEYER, R. J. A density functional theory study of water gas shift over pseudomorphic monolayer alloy catalysts: Comparison with NO oxidation. **Journal of catalysis**, 272, (2010), 151-157.
- [17] FLAHERTY, D. W. et al. Mechanism for the water-gas shift reaction on monofunctional platinum and cause of catalyst deactivation. **Journal of catalysis**. Xxx (2011) xxx-xxx.
- [18] SHIDO, T.; IWASAWA, Y.. Reactant – promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on Rh-doped CeO₂. **Journal of catalysis**, 141, 71-81, (May, 1993).
- [19] FERREIRA, A. P. **Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método sol-gel: efeito do cério na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano**. 2009. 298 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [20] SHUMACHER, N. et al. Interaction of carbon dioxide with Cu overlayers on Pt (111). **Surface science**, 602, 702-711, (2008)
- [21] VIGNATTI, Ch. et al. Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts. **International journal of hydrogen energy**, 35, 7302-7312, (2010).

- [22] SHIDO, C.; IWASAWA, Y. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO_2 , in relation to reactant-promoted mechanism. **Journal of catalysis**, 136, 493-503, (1992).
- [23] JACOBS, G. et al. Low temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. **Journal of catalysis**, 229, 499-512, (2005).
- [24] PANAGIOTOPOULOU, P. et al Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/ TiO_2 catalysts. **Journal of catalysis**, 240, 114-125, (2006).
- [25] AZZAM, K.G. et al. A bifunctional catalyst for the single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications (Part 2). **Journal of catalysis**, 251, 163-171, (2007).
- [26] PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. Effect of morphological characteristics of TiO_2 – supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction. **Journal of catalysis**, 225, 327-336, 2004.
- [27] OHNO, T. et al. Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of catalysis**, 203, 82-86, 2001.
- [28] DEO, G. et al. Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B). **Applied catalysis A: General**, 91, 27-42, (1992).
- [29] SPANOS, N. et al. Investigation of rutile, anatase and industrial titania/water solution interfaces using potentiometric titration and microelectrophoresis. **Journal of colloid and interface science**, 173, 374-382, 1995.
- [30] ZHU, H.; DONG, L.; CHEN, Y. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts. **Journal of colloid and interface science**, 357, 497-503, 2011.
- [31] JACOBS, G. et al. Low temperature water-gas shift: in situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/ CeO_2 fuel processing catalysts for fuel cell applications. **Applied catalysis A: General**, 252, 107-118, 2003.
- [32] ZHU, H. et al. Characterization of copper oxide supported on ceria-modified anatase. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 219, 155-164, 2004.

- [33] PANAGIOTOPOULOU, P.; KONNDARIDES, D.I. Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction. **Catalysis today**, 112, 49-52, 2006.
- [34] GONZÁLEZ, I.D. et al. Performance enhancement in the water-gas shift reaction of platinum deposited over a cerium-modified TiO₂ support. **Catalysis communications**. 9, 1759-1765 (2008).
- [35] CARDOSO, Dilson. Adsorção de um fluido sobre sólidos. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987. P. 43 – 89.
- [36] RYNKOWSKI, J. et al. Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. **Applied catalysis A: General**, 203, 335-348, 2000.
- [37] PANAGIOTOPOULOU, P. et al. Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts. **Journal of catalysis**, 240, 114-125, 2006.
- [38] MEUNIER, F. et al. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO₂ catalyst during R-WGSR. **Journal of catalysis**, 236 (2), 381-392, (2004, Sep).
- [39] LIU, X. et al. Deactivation of Pt/CeO₂ water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, 56, 69-75, 2005.
- [40] KALAMARAS, C.M.; AMERICANOU, S.; EFSTATHIOU, A.M. “Redox” VS “associative formate with –OH group regeneration” WGS reaction mechanism on Pt/CeO₂: Effect of platinum particle size. **Journal of Catalysis**, 279, 287-300, 2011.

ANEXOS

A seguir estão relacionadas nas Tabelas 4.4.1-7, as composições da corrente efluente do reator para cada catalisador na razão H_2O/CO de 2:1.

Tabela 4.4.1 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiD-CeO ₂ 1:0,016					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂	8,61	9,00	8,57	5,26	3,45	1,93
CO ₂	7,67	8,15	7,37	4,83	3,20	1,89
CO	1,73	1,41	2,23	7,50	10,40	12,80
N ₂	82,00	81,50	82,00	82,40	83,00	83,00

Tabela 4.4.2 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiD-CeO ₂ 1:0,032					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂	7,86	8,09	6,79	4,08	1,83	1,11
CO ₂	6,58	6,91	5,46	3,32	1,48	0,89
CO	2,96	2,60	4,53	8,18	10,95	11,74
N ₂	82,58	82,39	83,19	84,41	85,74	86,25

Tabela 4.4.3 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiD-CeO ₂ 1:1					
Espécies	Temperatura					
	450	400	350	300	250	200
H ₂	8,58	8,12	8,13	7,78	3,20	1,27
CO ₂	7,98	7,44	7,38	6,55	2,95	0,97
CO	1,33	2,05	2,17	2,86	8,27	10,63
N ₂	82,09	82,39	82,30	82,79	85,56	87,12

Tabela 4.4.4 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiAA-CeO ₂ 1:0,016					
Espécies	Temperatura					
	450	400	350	300	250	200
H ₂	8,48	8,30	7,62	6,12	3,81	3,21
CO ₂	7,57	7,34	6,72	5,23	3,21	2,71
CO	1,89	2,28	3,10	5,16	7,89	9,09
N ₂	82,03	82,06	82,54	83,47	85,07	84,98

Tabela 4.4.5 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiAA-CeO ₂ 1:0,032					
Espécies	Temperatura					
	450	400	350	300	250	200
H ₂	8,87	9,12	8,76	6,61	4,85	1,90
CO ₂	7,47	7,92	7,57	5,82	4,04	1,66
CO	1,39	1,12	1,56	3,85	5,55	8,00
N ₂	82,25	81,82	82,09	83,71	85,54	88,42

Tabela 4.4.6 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiAA					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂	8,10	7,92	7,16	5,80	4,56	4,07
CO ₂	6,81	6,91	6,16	5,08	3,83	3,54
CO	2,79	2,80	3,71	5,48	7,06	7,81
N ₂	82,27	82,35	82,95	83,63	84,52	84,56

Tabela 4.4.7 Composições em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/CeO ₂					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂	8,38	8,39	6,14	3,19	1,43	0,73
CO ₂	7,58	7,63	5,55	2,88	1,23	0,66
CO	2,05	2,15	5,70	10,42	13,11	14,16
N ₂	81,98	81,82	82,59	83,49	84,21	84,43

A seguir estão relacionadas nas Tabelas 4.4.8-11, as composições da corrente efluente do reator para cada catalisador na razão H₂O/CO de 5:1.

Tabela 4.4.8 Composição em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/CeO ₂					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂			5,17	4,49	2,72	1,08
CO ₂			4,45	3,97	2,28	0,69
CO			0,24	1,13	4,07	6,50
N ₂			90,14	90,40	90,96	91,71

Tabela 4.4.9 Composição em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/TiO ₂ AA					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂			5,03	4,74	4,16	2,67
CO ₂			4,20	4,05	3,60	2,28
CO			0,51	0,89	1,63	3,90
N ₂			90,25	90,30	90,59	91,12

Tabela 4.4.10 Composição em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/Ti-CeO ₂ AA 1:0,032 novo					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂			4,99	4,49	3,44	1,25
CO ₂			4,34	4,04	2,97	1,08
CO			0,13	0,78	2,21	5,16
N ₂			90,52	90,67	91,37	92,50

Tabela 4.4.11 Composição em base molar (%) da corrente efluente do reator de WGSR

Catalisador	Pt/Ti-CeO ₂ AA 1:0,032 usado					
	Temperatura					
Espécies	450	400	350	300	250	200
H ₂			5,21	4,95	3,14	0,93
CO ₂			4,60	4,30	2,45	0,73
CO			0,0	0,37	3,02	6,16
N ₂			90,18	90,36	91,37	92,16