

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

**Luciana Vieira Mattos**

***CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> PARA  
A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO***

***SÃO CARLOS – SP  
2010***

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> PARA  
A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO**

**Luciana Vieira Mattos**

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS,  
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, ÁREA DE  
CONCENTRAÇÃO EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE  
PROCESSOS QUÍMICOS.*

**ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF**

**SÃO CARLOS – SP  
2010**

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

M444cb

Mattos, Luciana Vieira.

Catalisadores bimetálicos Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação de oxidação preferencial do CO / Luciana Vieira Mattos. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

86 f.

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

1. Catálise. 2. Prox-CO. 3. Catalisadores de platina. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
**LUCIANA VIEIRA MATTOS** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SÃO CARLOS, EM 30 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf  
**Orientador, UFSCar**



Denilson Rabelo  
**UFG**

Alessandra Fonseca Lucrédio  
Alessandra Fonseca Lucrédio  
**USP**



Ernesto Antonio Urquieta-González  
**UFSCar**

*Dedico este trabalho  
aos meus pais e meus irmãos  
Priscila e Marcos.*

## *Agradecimentos*

Agradeço a Deus, pela vida.

A meus pais pela educação, cuidado e amor incondicional.

A meus irmãos pelo companheirismo e amor.

Ao Prof. Mansur pela orientação, paciência e confiança.

Aos professores, funcionários e alunos do DEQ/UFSCar.

A professora Elisabeth e sua aluna Thaisa por realizarem análises para esse trabalho.

As amigas e companheiras de república Fernanda e Silmara pelo carinho e paciência durante esses dois anos de convivência.

Um agradecimento especial à minha amiga Tati, pelo incentivo e por toda ajuda antes e durante o mestrado.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

**Abstract:**

The objective of this work is to study the preferential oxidation (PROX) of carbon monoxide in H<sub>2</sub>-rich feed streams over Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> catalysts in a feed gas composed of 3% CO, 1.5% O<sub>2</sub>, 80% H<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> (for balance). The temperature effect (in the 100-300°C range) and the Pt and Fe load ones were also analyzed. In order to further understand those catalysts performance, a study comparing them to the monometallic Pt/CeO<sub>2</sub> and Fe/CeO<sub>2</sub> catalysts, both prepared identically with the same Pt and Fe loading, was conducted.

The catalysts were prepared by wet impregnation and the support by the hydrothermal method. The solids were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), B.E.T Surface Area and Temperature Programmed Reduction (TPR). The catalytic reaction experiments were conducted under atmospheric pressure. The results pointed that the activity and selectivity curves of the Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts showed a decrease on the 100 -200°C temperature range. Conversely, both curves of conversion and selectivity became increasingly above 200°C, suggesting the occurrence of the water-gas shift reaction (WGSR). The 0.6% Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst was not only the most active at 200°C but also the most selective in the whole temperature range for the PROX reaction. Furthermore, an increase in CO conversion was shown by all promoted catalysts, in which the 3% Pt catalyst presented the strongest promoter effect, with a significant increase on both CO conversion and selectivity.

**Resumo:**

O presente trabalho teve por objetivo estudar a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX), em um fluxo rico em H<sub>2</sub>, sobre catalisadores Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> sob um fluxo de alimentação contendo 3,0% CO, 1,5% O<sub>2</sub>, 80% H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> para o equilíbrio. Avaliou-se o efeito da temperatura e do teor de Pt e Fe. Para um melhor entendimento do comportamento desses catalisadores foi feito um estudo comparativo com catalisadores monometálicos preparados de forma idêntica e contendo os mesmos teores de Pt e Fe. Os catalisadores foram preparados por impregnação e o suporte pelo método hidrotérmico. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), área superficial específica (B.E.T) e redução à temperatura programada (TPR). Os experimentos de reação catalítica foram conduzidos sob pressão atmosférica. Os catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub> apresentaram um decréscimo tanto na curva de conversão quanto na de seletividade no intervalo de temperatura de 100 a 200°C. Acima de 200°C as curvas de conversão e seletividade tornam-se crescentes sugerindo a ocorrência da reação de deslocamento gás-água. O catalisador 0,6% Pt/CeO<sub>2</sub> foi o mais ativo até 200°C e mais seletivo em todo o intervalo de temperatura. Todos os catalisadores bimetálicos apresentaram um aumento na conversão de CO, sendo que o efeito do ferro foi mais pronunciado no catalisador de 3%Pt-3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>, aumentando significativamente a conversão de CO e a seletividade.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Relação de reagentes utilizados.....	33
Tabela 5.1 - Padrões JCPDS e os dados experimentais da amostra de CeO <sub>2</sub> .....	45
Tabela 5.2 - Resultados das Análises Texturais do suporte e catalisadores.....	48
Tabela 5.3 – Grau de redução calculado a partir das curvas de TPR.....	64
Tabela 5.4 - Resultados das Análises Texturais do suporte e catalisadores.....	64
Tabela 5.5- Perda de massa das amostras após 200°C.....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representativo de uma célula a combustível de hidrogênio.....	14
Figura 2.2 - Estrutura cúbica de face centrada do dióxido de cério.....	29
Figura 2.3 - Modelo estrutural de nanopartículas de céria preparados pelos métodos convencionais.....	29
Figura 2.4 - Nanorods de céria.....	30
Figura 4.1 - Esquema de preparação do suporte óxido de cério.....	34
Figura 4.2 - Esquema de preparação dos catalisadores monometálicos Pt/CeO <sub>2</sub> e Fe/CeO <sub>2</sub> .....	35
Figura 4.3 - Esquema de preparação dos catalisadores bimetálicos Fe-Pt/CeO <sub>2</sub> .....	37
Figura 4.4 - Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.....	43
Figura 5.1 - Difratoograma do suporte céria.....	46
Figura 5.2 - Difratoogramas do suporte céria e dos catalisadores Fe/CeO <sub>2</sub> .....	46
Figura 5.3 - Difratoogramas do suporte céria e dos catalisadores Pt/CeO <sub>2</sub> .....	47
Figura 5.4 - Difratoogramas do suporte céria e dos catalisadores Fe-Pt/CeO <sub>2</sub> .....	47
Figura 5.5 - Redução à temperatura programada do suporte CeO <sub>2</sub> .....	49
Figura 5.6 - Redução à temperatura programada Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51
Figura 5.7 - Redução à temperatura programada do catalisador 0,6%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	51
Figura 5.8 - Redução à temperatura programada do catalisador 1,2%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	52
Figura 5.9 - Redução à temperatura programada do catalisador 3,0%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	53
Figura 5.10 - Redução à temperatura programada do catalisador 4,8%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	54
Figura 5.12- Redução à temperatura programada do catalisador 5,4%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	55
Figura 5.12 - Redução à temperatura programada do catalisador 0,6%Pt/CeO <sub>2</sub> .....	56
Figura 5.13- Redução à temperatura programada do catalisador 1,2%Pt/CeO <sub>2</sub> .....	57
Figura 5.14 - Redução à temperatura programada do catalisador 3,0%Pt/CeO <sub>2</sub> .....	58
Figura 5.15- Redução à temperatura programada do catalisador 4,2%Pt/CeO <sub>2</sub> .....	59
Figura 5.16- Redução à temperatura programada do catalisador 5,4%Pt/CeO <sub>2</sub> .....	60
Figura 5.17- Redução à temperatura programada do catalisador 3,0%Pt-3,0%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	61
Figura 5.18- Redução à temperatura programada do catalisador 4,2%Pt-1,8%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	62
Figura 5.19-Redução à temperatura programada do catalisador 5,4%Pt/0,6%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	63
Figura 5.20 - Conversão de CO a CO <sub>2</sub> sobre Pt/CeO <sub>2</sub> para reação PROX.....	65
Figura 5.21 - Seletividade O <sub>2</sub> em relação à CO sobre Pt/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	66
Figura 5.22 - Conversão de CO a CO <sub>2</sub> sobre Fe/CeO <sub>2</sub> para reação PROX.....	68
Figura 5.23 - Seletividade O <sub>2</sub> em relação à CO sobre Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	69

Figura 5.24 - Conversão de CO a CO <sub>2</sub> sobre Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>69</b>
Figura 5.25 - Conversão O <sub>2</sub> sobre Pt-Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>70</b>
Figura 5.26 - Seletividade O <sub>2</sub> em relação à CO sobre Pt-Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>71</b>
Figura 5.27 - Conversão e seletividade sobre 0,6%Pt/CeO <sub>2</sub> , 5,4% Fe/CeO <sub>2</sub> e 0,6% Pt-5,4% Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>71</b>
Figura 5.28 - Conversão e seletividade sobre 1,2%Pt/CeO <sub>2</sub> , 4,8% Fe/CeO <sub>2</sub> e 1,2% Pt-4,8%Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>72</b>
Figura 5.29 - Conversão e seletividade sobre 3,0%Pt/CeO <sub>2</sub> , 3,0%Fe/CeO <sub>2</sub> e 3,0%Pt - 3,0% Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>73</b>
Figura 5.30 - Conversão e seletividade sobre 4,2%Pt/CeO <sub>2</sub> , 1,8% Fe/CeO <sub>2</sub> e 4,2% Pt-1,8% Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>73</b>
Figura 5.31 - Conversão e seletividade sobre 5,4Pt/CeO <sub>2</sub> , 0,6% Fe/CeO <sub>2</sub> e 5,4% Pt-0,6% Fe/CeO <sub>2</sub> para a reação PROX.....	<b>74</b>
Figura 5.32 - Gráficos de ATG depois da reação PROX (A)CeO <sub>2</sub> , (B)0,6%Fe/CeO <sub>2</sub> , (C)5,4%Fe/CeO <sub>2</sub> , (D)1,2%Pt/CeO <sub>2</sub> ,(E)5,4%Pt/CeO <sub>2</sub> , (F)3,0%Pt-3,0%Fe/CeO <sub>2</sub> .....	<b>75</b>

## SUMÁRIO

	PÁGINA
1. <b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
2. <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
2.1. <i>Células combustíveis</i> .....	13
2.1.1. <i>Princípio de funcionamento das células combustíveis</i> .....	13
2.1.2. <i>Tipos de células combustíveis</i> .....	14
2.2. <i>Gás Natural</i> .....	15
2.3. <i>Hidrogênio</i> .....	16
2.4. <i>Processos de geração de hidrogênio</i> .....	17
2.4.1. <i>Reforma à Vapor</i> .....	17
2.4.2. <i>Oxidação Parcial</i> .....	18
2.4.3. <i>Reforma autotérmica</i> .....	19
2.5. <i>Métodos para Redução dos Níveis de CO</i> .....	19
2.5.1. <i>Purificação com membrana</i> .....	19
2.5.2. <i>Metanação</i> .....	20
2.5.3. <i>Reação de deslocamento gás-água (shift)</i> .....	21
2.6. <i>Oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX)</i> .....	21
2.7. <i>Catalisadores para a reação PROX</i> .....	22
2.7.1. <i>Óxidos metálicos</i> .....	23
2.7.2. <i>Ouro (Au)</i> .....	23
2.7.3. <i>Rutênio(Ru)</i> .....	24
2.7.4. <i>Platina(Pt)</i> .....	24
2.7.5. <i>Efeito de promotores catalíticos</i> .....	25
2.8. <i>Mecanismo de oxidação do CO sobre Pt</i> .....	27
2.9. <i>Dióxido de cério</i> .....	27
3. <b>OBJETIVO</b> .....	31
4. <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1. <i>Reagentes</i> .....	32
4.2. <i>Método de preparação dos catalisadores</i> .....	32
4.2.1. <i>Preparo do suporte óxido de cério</i> .....	32
4.2.2. <i>Preparo dos catalisadores de ferro/ céria, Platina/céria e ferro – platina/ céria</i> .....	34
4.3.1. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	38
4.3.2. <i>Espectroscopia Dispersiva de Raios X</i> .....	38

4.3.3. <i>Área Superficial Específica (B.E.T.)</i> .....	39
4.3.4. <i>Redução a Temperatura Programada (TPR)</i> .....	40
4.3.5. <i>TGA – Análise termogravimétrica</i> .....	41
4.4. <i>Ensaio Catalítico</i> .....	42
5. <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
5.1. <i>Caracterização dos catalisadores</i> .....	45
5.1.1. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	48
5.1.2. <i>Espectroscopia Dispersiva de Raios-X</i> .....	48
5.1.3. <i>Redução à temperatura programada (TPR)</i> .....	48
5.1.4. <i>Análise Termogravimétrica (ATG)</i> .....	64
5.1.5. <i>Área Superficial Específica (B.E.T.)</i> .....	65
5.2. <i>Ensaio Catalítico</i> .....	65
5.2.1. <i>Catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub></i> .....	65
5.2.2. <i>Catalisadores de Fe/CeO<sub>2</sub></i> .....	68
5.2.3 <i>Catalisadores de Fe-Pt/CeO<sub>2</sub></i> .....	70
5.2.4. <i>Efeito da adição de ferro</i> .....	71
5.3. <i>Análise Termogravimétrica (ATG)</i> .....	75
6. <b>CONCLUSÃO</b> .....	77
7. <b>SUGESTÕES</b> .....	79
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	80

## **1. INTRODUÇÃO**

Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de células a combustível estão sendo realizadas em todo o mundo por empresas de energia, montadoras de automóveis, fabricantes de equipamentos eletrônicos, universidades e centros de pesquisa especializados em energia alternativa, com o objetivo de diminuir os custos, as dimensões e aumentar a eficiência destes equipamentos.

O hidrogênio é o combustível preferencial usado nestes dispositivos devido a sua alta reatividade no eletrodo da célula combustível e devido ao baixo impacto ambiental do produto gerado durante a reação, que é a água.

O hidrogênio pode ser produzido por uma variedade de recursos fósseis (carvão, petróleo e gás natural), renováveis (biomassa), e a partir de eletricidade por eletrólise da água usando energias renováveis (como eólica, fotovoltaica, hidráulica, geotérmica) ou outras, como a energia nuclear.

Dentre os diversos tipos de células a combustível, a de polímero condutor iônico (PEMFC – polymer-electrolyte-membrane fuel cell) tem se destacado para a geração de energia elétrica, principalmente por poder substituir os motores à combustão, uma vez que possui pontos favoráveis como operar a temperaturas relativamente mais baixas, baixo custo, longa duração (Ghenciu, 2002) e também por ser de fácil acionamento e desligamento, além das vantagens inerentes como alta eficiência com baixa emissão de poluentes (Wendt et al., 2000).

No caso das células do tipo PEMFC, limitações técnicas tornam difícil o armazenamento direto de hidrogênio. Portanto, este gás provavelmente será gerado no local através da reforma de combustíveis tais como o gás natural, a gasolina, o propano e o metanol (GHENCIU, 2002).

Dentre todas as fontes para produção de hidrogênio, o gás natural, composto principalmente pelo metano, apresenta-se como o mais utilizado, devido à sua abundância e facilidade de conversão em hidrogênio (DIKS, 1996).

A oxidação parcial, a reforma autotérmica e a reforma a vapor são os principais métodos utilizados na reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio que será aplicado em células PEMFC (ERZOS et al., 2005).

As reações de reforma e a oxidação parcial de hidrocarbonetos e álcoois para geração de hidrogênio a ser utilizado nas células a combustível têm como subproduto o monóxido de

carbono, que é um veneno para as células do tipo PEMFC (FU et al., 2003), pois os eletrodos à base de platina desativam irreversivelmente com teor de CO acima de 10 ppm (ACRES et al., 1997).

Portanto, uma etapa adicional é necessária a fim de reduzir a produção de CO a teores aceitáveis. Diferentes métodos podem ser escolhidos para a remoção de CO, sendo que os mais promissores são: a metanação, a difusão seletiva através de membrana e a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX).

Destes métodos, a reação PROX é uma possível solução, pois oferece um potencial de baixo custo e facilidade de execução e sem a perda de H<sub>2</sub>. É um método simples e eficiente para a remoção de CO a teores aceitáveis em fluxos de gás ricos em H<sub>2</sub>. O método consiste na adição de oxigênio ao gás de síntese com a finalidade de oxidar preferencialmente o CO (Ayastuy et al., 2006).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Células a Combustível

Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico, que converte a energia de uma reação eletroquímica em energia elétrica (AMADO et al., 2007).

Usando hidrogênio puro como combustível este dispositivo produz somente água, eliminando assim todas as outras emissões (AMADO et al., 2007). Devido a este fato, as células a combustível podem ajudar a diminuir a dependência de combustíveis fósseis e reduzir a emissão de gases do efeito estufa na atmosfera. Portanto, estes dispositivos são considerados sistemas promissores para um futuro próximo, pois produzem potência e durabilidade, e podem substituir os motores a combustão.

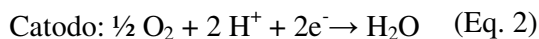
Desde a criação da primeira pilha combustível até os dias atuais, o avanço desta tecnologia permitiu o desenvolvimento de vários tipos de dispositivos para gerar energia de forma mais limpa, ou seja, minimizando os impactos ambientais.

#### 2.1.1. Princípio de funcionamento das células combustíveis

As diferentes tecnologias de células a combustível possuem basicamente a mesma estrutura, ou seja, são compostas de dois eletrodos, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo (AMADO et al., 2007).

São dispositivos que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio (LOPES & GONZALEZ, 2008).

No anodo o hidrogênio alimentado é oxidado liberando elétrons que circulam por um circuito externo gerando uma corrente elétrica no sentido do cátodo, que é alimentado por oxigênio retirado do ar. Os prótons atravessam o eletrólito - que pode ser líquido ou sólido - no sentido do cátodo também, onde ocorre a reação formando água e liberando calor devido à reação ser exotérmica (AMBIENTE BRASIL, 2009).





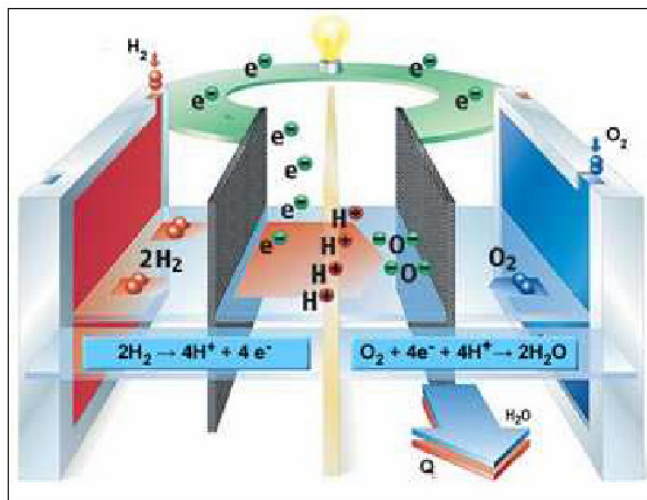
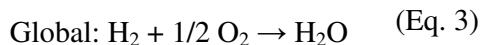


Figura 2.1 - Esquema representativo de uma célula a combustível de hidrogênio.

Fonte: IPEN

### 2.1.2. Tipos de células a combustível

Geralmente, classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação (WENDT et al., 2000). De acordo com o eletrólito as células são classificadas em:

- Polimérico sólido (PEMFC – Próton Exchange Membrane Fuel Cell):

Utilizam como eletrólito uma membrana polimérica que permite a troca de prótons de hidrogênio, trabalham a temperaturas variando entre 80 e 90°C, são sensíveis à contaminação por CO. Esta tecnologia tem sido aplicada principalmente em veículos. São as mais promissoras como alternativa para motores a combustão, por serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além das vantagens inerentes como alta eficiência com baixa emissão de poluentes.

- Células Alcalinas (AFC – Alkali Fuel Cell):

Utilizam como eletrólito hidróxido de potássio em meio aquoso, trabalham a temperaturas variando entre 60 e 90°C, são sensíveis a CO<sub>2</sub>. Esta tecnologia tem sido aplicada principalmente em projetos espaciais e militares.

- Células de Ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell):

Utiliza como eletrólito ácido fosfórico, trabalha a temperaturas variando entre 160 e 200°C, não são sensíveis a CO<sub>2</sub> e são pouco sensíveis a CO, tolerando concentrações de até 1% deste gás a 200°C.

- Células de Carbonato fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell):

Utiliza como eletrólito carbonato de sódio ou de magnésio, trabalha a temperaturas entre de 650 e 700°C e são tolerantes a CO e CO<sub>2</sub>. Esta tecnologia tem sido aplicada em unidades estacionárias de algumas centenas de kW e pelas altas temperaturas permite processo de co-geração.

- Células de Óxido Sólido (SOFC – Solid Oxid Fuel Cell):

Utiliza como eletrólito compostos cerâmicos de cálcio ou de zircônio, trabalha a temperaturas entre 800 e 900°C, são bastante promissoras, pois permitem processos de co-geração.

- Células de Metanol direto (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell):

Utiliza como combustível o metanol sem precisar de reforma prévia e opera a uma temperatura de 120°C. Essa tecnologia pode ser utilizada em telefones e computadores portáteis.

Uma segunda classificação pode ser feita segundo a temperatura de operação. Há assim, dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. As pilhas alcalinas (AFC) e as de membrana polimérica (PEMFC) são consideradas de temperatura baixa, pois operam abaixo de 250°C. As células de carbonato fundido (MCFC) e a de óxido sólido (SOFC) são consideradas de temperaturas intermediária e alta, pois operam entre 500 e 1000°C (AMADO et al., 2007).

As células de alta temperatura não necessitam do uso de metais nobres como catalisadores, mas por outro lado, apresentam algumas limitações quanto à seleção e processamento dos materiais envolvidos devido às altas temperaturas utilizadas, que favorecem processos de corrosão, tensão térmica, fadiga dos distintos componentes, entre outros (WENDT et al., 2000).

## **2.2. Gás Natural**

Após a crise do petróleo dos anos 70, vários países menos desenvolvidos passaram a avaliar a aplicação do gás natural para a produção de energia elétrica, a exemplo do que ocorria com os países industrializados (AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELETRICA, 2009).

No século XX, a partir dos anos 80, o consumo entrou em franca expansão e o gás natural transformou-se na fonte de energia de origem fóssil a registrar maior crescimento no mundo (AMBIENTE BRASIL, 2009).

O gás natural é um combustível de origem fóssil, assim como o petróleo e o carvão. Inodoro, incolor, não tóxico e menos denso que o ar atmosférico este gás é composto principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e apresenta alto grau de pureza (AMBIENTE BRASIL, 2009).

Dentre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de hidrogênio devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem às de petróleo e vem crescendo mais rapidamente do que estas; tendência que deve ser mantida no século XXI (LUNDSFORD, 2000).

### **2.3. Hidrogênio**

O hidrogênio, o mais simples e mais comum elemento do universo, compõe cerca de 70% da superfície terrestre. É um gás incolor, inodoro e insípido e muito mais leve do que o ar. Pelo fato de ser quimicamente muito ativo, é encontrado na maior parte das vezes associado a substâncias tais como petróleo, carvão, água, gás natural, proteínas, entre outras. (PORTAL H2, 2009)

Devido à escassez dos combustíveis fósseis e também à poluição gerada pela queima desses, o hidrogênio tem atraído grande interesse como futuro combustível limpo para células a combustível (ARMOR et al., 1999).

A molécula de hidrogênio apresenta grande capacidade de armazenar energia e, por este motivo, sua utilização como fonte renovável de energia elétrica e também térmica vem sendo amplamente pesquisada. Esta molécula possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido – cerca de 120 kJ/g, três vezes mais que o petróleo no seu estado líquido (AMBIENTE BRASIL, 2009).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (CONTE et al., 2001). Atualmente, a eletrólise da água responde por apenas

4% da capacidade mundial de produção de H<sub>2</sub>. A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também são altamente promissoras, mas ainda se apresentam em estágios iniciais de desenvolvimento; quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H<sub>2</sub>, o petróleo por 30% e o carvão por 10% (ARMOR et al., 1999).

A produção eletrolítica de hidrogênio proveniente da eletricidade de células solares ou hidroelétricas tem sido considerada como o mais limpo e desejável método, mas estes processos não fornecem hidrogênio suficiente na atualidade (AYABE et al., 2003).

#### **2.4. Processos de geração de hidrogênio**

A utilização direta de hidrogênio como combustível apresenta complicações devido ao seu armazenamento que exige técnicas complicadas como cilindros de alta pressão. Para solucionar este problema, o hidrogênio pode ser gerado no próprio veículo a partir do processo de reforma de hidrocarbonetos.

Os principais métodos utilizados na reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio para uso em células a combustível são: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (ERSOZ et al., 2006).

##### **2.4.1. Reforma a Vapor**

Entre as reações de intenso uso industrial, uma das mais importantes é a reforma a vapor do metano, atualmente considerada a principal rota para produção de hidrogênio (ARMOR et al., 1999). O catalisador comercial utilizado é o níquel suportado em alumina, com ou sem promotores (MALUF et al., 2003).

As principais reações que ocorrem no processo de reforma a vapor do metano são:

Etapa de reforma a vapor do hidrocarboneto:



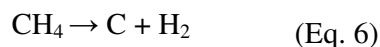
Etapa de conversão do CO (reação de deslocamento):



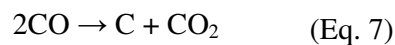
A (Eq. 4) representa a reação de conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio, o chamado gás de síntese. Paralelamente ocorre a reação de deslocamento gás-água (shift) representada pela (Eq. 5) (MALUF et al., 2003).

O principal problema do processo de reforma a vapor é a formação de coque na superfície do catalisador de níquel, que leva à desativação (MALUF et al., 2003). A reforma a vapor é fortemente endotérmica acarretando desta forma um elevado custo operacional devido aos gastos energéticos (FRENI et al., 2000), e a necessidade de operar nestas condições severas pode levar à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador), pois o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono (Equações 6, 7 e 8) o qual se deposita na superfície do catalisador (TRIMM, 1997).

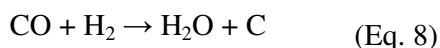
- Reação de decomposição do metano



- Reação de Boudouard (desproporcionamento)



- Reação de Redução do CO



#### ***2.4.2. Oxidação parcial***

A oxidação parcial, como o nome já indica, é a oxidação incompleta do combustível, no caso o metano. Neste processo é necessário um controle de forma a evitar a oxidação total do metano, com a formação de pontos quentes que levam à desativação do catalisador (RABENSTEIN e HACKER, 2008).

Quando comparada com a reforma a vapor do metano, a oxidação parcial apresenta-se como uma alternativa para diminuir os custos energéticos para a produção de hidrogênio, pois é moderadamente exotérmica (CORBO & MIGLIARDINI, 2006). Neste processo, o metano é oxidado para a produção de CO e H<sub>2</sub> de acordo com a Equação (Eq.9)



Entretanto, a reação de reforma a vapor produz uma razão H<sub>2</sub>/CO superior à oxidação parcial, favorecendo a produção de hidrogênio (DIAS & ASSAF, 2004).

### **2.4.3. Reforma autotérmica**

A reforma autotérmica, é o processo de produção do gás de síntese que combina as reações de reforma a vapor e oxidação parcial e é uma alternativa para minimizar os custos energéticos (AYABE et al., 2003).

Essa reação requer menor energia devido à contribuição exotérmica da oxidação parcial. A combinação destas reações pode melhorar o controle da temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou por deposição de carbono (AYABE et al., 2003; LIU et al., 2000).

É especialmente indicada para a produção de hidrogênio, uma vez que não consome energia para sua ocorrência. A principal aplicação potencial do hidrogênio gerado neste processo é como combustível para células a combustível (GHENCIU, 2002).

## **2.5. Métodos para a Redução dos Níveis de CO**

Após as reações de reforma à vapor e shift dos hidrocarbonetos tem-se o chamado gás de síntese, composto por H<sub>2</sub> e CO, que ainda possui cerca de 1% de CO, um potente veneno para o catalisador da célula a combustível que é composto por platina.

Métodos como separação por membrana, reações de metanação e oxidação preferencial de CO (PROX), têm sido estudados para satisfazer o requisito para as células de eletrólito polimérico sólido (PEMFC), onde a concentração de CO deve ser controlada para ser inferior a 10 ppm, de forma a não degradar o desempenho eletroquímico do anodo de platina (PARK et al., 2008).

### **2.5.1. Purificação com membrana**

Dentre os métodos desenvolvidos para a purificação de H<sub>2</sub>, tem-se as membranas de ligas metálicas. O objetivo é a passagem do hidrogênio e bloqueio das impurezas que estão

presentes quando o gás é produzido a partir de fontes de energia fósseis. A separação é um componente crítico da produção de hidrogênio, já que impurezas diminuem a quantidade efetiva de energia que se pode extrair dele.

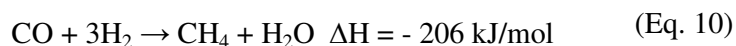
Dentre os metais utilizados o Pd tem se destacado devido a sua alta permeabilidade ao hidrogênio, boas características mecânicas e alta superfície catalítica.

As duas principais vantagens da utilização de membranas difusoras são as seguintes:

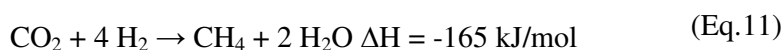
- 1) A remoção  $H_2$  durante a reforma pode aumentar a conversão de  $CH_4$  acima do que é permitida termodinamicamente na temperatura de funcionamento, e
- 2) produção de  $H_2$  com elevado grau de pureza adequado para a aplicação em PEMFC (ARMOR, 1999).

### 2.5.2. Metanação

A metanação é um dos possíveis métodos para redução dos níveis de CO, onde o monóxido de carbono reage com o hidrogênio formando o gás metano conforme a Eq. 10.



Quando ocorre a hidrogenação do monóxido de carbono, pode ocorrer também a hidrogenação simultânea do dióxido de carbono (Eq. 11), embora em menores proporções.



Uma desvantagem da metanação como reação de redução dos níveis de monóxido de carbono é o consumo de hidrogênio. Três moles de hidrogênio são consumidos por mol de monóxido de carbono durante a reação e quatro moles de hidrogênio são necessários para reagir com o dióxido de carbono.

As condições típicas da metanação, utilizando o catalisador convencional  $Ni/Al_2O_3$  promovido com  $MgO$ , requerem temperaturas de 250-300°C e uma pressão de 3,04 MPa (FARRAUTO & BARTHOLOMEW, 1997). Além disso, as altas temperaturas da metanação na presença do dióxido de carbono favorecem a geração do monóxido de carbono, ou seja, favorecem a reação reversa de deslocamento gás-água (R-WGS) (OH & SINKEVITCH, 1993).

### 2.5.3. Reação de deslocamento gás-água (shift)

A reação de deslocamento gás-água, ou reação shift (WGSR – Water Gas Shift Reaction), é uma importante reação para a redução dos níveis de CO e consiste na reação entre o monóxido de carbono e água, tendo como produtos o dióxido de carbono e o hidrogênio (Eq. 12) (GHENCIU, 2002).



Idealmente, pode-se reduzir os níveis de CO para menos que 5000 ppm (Ghenciu, 2002).

Os catalisadores para esta reação devem apresentar atividade a baixas temperaturas, entre 200-400°C, dependendo das concentrações de entrada do CO no reator. A reação é moderadamente exotérmica, então a conversão máxima no equilíbrio é atingida em temperaturas baixas, embora a cinética da reação seja favorável a temperaturas elevadas (GHENCIU, 2002).

A reação é conduzida basicamente em dois estágios, sendo que o primeiro é a chamado reação de deslocamento gás-água de altas temperaturas (HTS – High Temperature Shift) e o outro estágio denominado reação de deslocamento gás-água de baixas temperaturas (LTS – Low Temperature Shift) (GHENCIU, 2002). No primeiro estágio da shift, a reação ocorre entre 350-400°C; o nível de CO é reduzido de 8-10% para níveis menores que 3-5%. O segundo estágio reduz este nível para 0,3-1% CO, operando a temperaturas de 180-240°C.

Em operações industriais, o catalisador convencional usado para a shift de altas temperaturas é uma mistura dos óxidos de ferro e cromo que tem como vantagem um baixo custo, longa vida útil e certa resistência a sulfuração, porém não são ativos a temperaturas menores que 350°C. Já na shift de baixas temperaturas os catalisadores comumente usados são de cobre e zinco suportados, e são muito susceptíveis à desativação (BICKFORD et al., 2005).

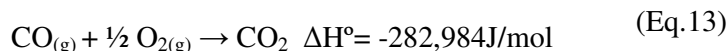
### 2.5.4. Oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX)

Para que o hidrogênio possa ser utilizado na célula PEMFC deve-se primeiro reduzir o teor de CO para valores próximos de 10 ppm (WENDT et al., 2000).

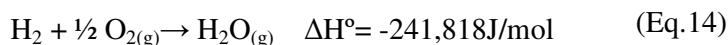


O objetivo deste método é oxidar o CO, presente no fluxo de H<sub>2</sub>, a CO<sub>2</sub> através da passagem de um fluxo de oxigênio. As seguintes reações podem ocorrer durante a reação PROX (PARK et al, 2008):

Reação desejada:



Reação indesejada:



Para tanto, deve-se utilizar um catalisador adequado. Um catalisador PROX eficiente deve possuir elevada atividade de oxidação do CO, apresentar alta seletividade e ser resistente à desativação pelo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que podem estar presentes no fluxo de H<sub>2</sub> (AVGOUROPOULOS et al., 2008). O termo seletivo significa que esta reação pode ser feita na presença de H<sub>2</sub> sem que este seja oxidado a H<sub>2</sub>O.

Em relação à metanação, a PROX consome quantidades menores de hidrogênio. Portanto, entre estes métodos a reação PROX é uma boa solução para a remoção de CO, pois oferece um potencial de baixo custo, facilidade de execução e ocorre sem grandes perdas de H<sub>2</sub> (PARK et al, 2008).

## 2.7. Catalisadores para a Reação PROX

Inicialmente, o estudo dos catalisadores PROX tinha por objetivo a purificação de hidrogênio para a síntese de amônia. Nesse contexto, os catalisadores suportados à base de Pt, Ru e Rh se mostraram eficazes (BROWN et al., 1960). Assim, o catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tornou-se o catalisador convencional para a PROX, exibindo boa atividade e seletividade (ROBERTS et al., 2003).

Mais tarde, Oh e Sinkevitch (1993), testaram diversos catalisadores comerciais na PROX e relataram que catalisadores contendo 0,5% de metais nobres suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguiam a seguinte ordem para a atividade de oxidação do CO: Ru > Rh > Pt > Pd, entre 100-300°C, em um fluxo contendo 0,85% vol H<sub>2</sub>, 900 ppm de CO, 800 ppm O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Todos os quatro catalisadores exibiram um máximo de conversão de CO com o aumento da temperatura.

Desde então, já foram relatados muitos catalisadores mais ativos para a oxidação de CO do que para a oxidação do H<sub>2</sub>, como os catalisadores suportados à base de óxidos metálicos (CoO<sub>x</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub>), ouro e metais nobres (Ru, Pt, e Rh) (PARK et al, 2008).

### 2.7.1. Óxidos metálicos

Metais de transição suportados em seus óxidos como, por exemplo, cobre/óxido de cobre, prata/óxido de prata, níquel/óxido de níquel têm sido estudados para a reação PROX (PARK et al., 2008).

Dentre os óxidos de metais de transição 3d, o óxido de cobalto (CoO) foi o que apresentou melhor desempenho para esta reação (TENG et al., 1999). Além disso, catalisadores desse óxido suportados, também se mostraram ativos para a oxidação preferencial do monóxido de carbono (OMATA et al., 2007).

Entre os óxidos metálicos mistos o CuO-CeO<sub>2</sub> tem sido relatado ser bastante ativo e intensamente estudado por vários grupos (PARK et al., 2008) A maioria destes catalisadores em uma estreita faixa de temperatura mostraram elevadas conversões de CO em condições reais, ou seja, utilizando o fluxo de alimentação contendo H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A concentração de CO na saída em nível de ppm raramente tem sido relatada ao longo deste sistema catalítico. Sua atividade catalítica tem sido relatada a ser fortemente dependente dos métodos de preparação, incluindo condições tratamento prévio (PARK et al., 2008).

### 2.7.2. Ouro (Au)

Catalisadores de ouro suportados são muito ativos para a reação PROX especialmente em temperaturas baixas. Até agora, catalisadores Au/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mg, Mn), Au/CeO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/TiO<sub>2</sub> têm sido relatados como sendo ativos para a PROX (PARK et al., 2008).

De fato, quando puro, o ouro é um catalisador pobre para muitas reações, provavelmente por interagir fracamente com diferentes substâncias. No entanto, vários autores têm relatado que quando se tem ouro altamente disperso sobre suportes de óxidos metálicos há atividade a baixas temperaturas (HARUTA,1997; KAHLICH et al., 1999; BETHKE & KUNG, 2000, AVGOUROPOULOS et al.; 2002).

As propriedades dos catalisadores à base de Au são altamente sensíveis ao procedimento de preparação do catalisador. A presença de cloreto afeta a atividade do

catalisador de duas maneiras: facilita a aglomeração de partículas de Au durante o tratamento térmico e inibe a atividade catalítica pelo envenenamento do sítio ativo (OH et al.; 2002).

Foi observado que catalisadores de ouro suportados desativam muito mais rapidamente quando comparados a catalisadores de platina correspondentes (SCHUBERT et al., 1999).

### **2.7.3. Rutênio (Ru)**

Catalisadores de Ru suportados foram ativamente aplicados a sistemas PROX desde que Oh e Sinkevitch relataram que o Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mais ativo entre os catalisadores comerciais. O catalisador Ru suportado é visivelmente afetado pelos parâmetros de preparação como precursores do metal, agentes redutores e condições de tratamento prévio. A combinação de um tratamento direto com hidrogênio e utilização de um precursor de nitrato resultou em catalisadores de Ru finamente dispersos e altamente ativos para a PROX (CHIN et al., 2003).

Os catalisadores de Ru e Ir suportados, quando comparados aos catalisadores de Rh, se mostram menos seletivos, ou seja, foram também ativos para a reação de oxidação do H<sub>2</sub>, para a reação PROX (PARK et al., 2008).

### **2.7.4. Platina (Pt)**

Os catalisadores de platina são até o momento os mais extensivamente estudados.

Catalisadores de Pt suportados em alumina foram estudados por Oh e Sinkevitch no início da década de 90 utilizando um fluxo de alimentação composto de 0,85% vol H<sub>2</sub>, 900 ppm de CO, 800 ppm O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Este apresentou o máximo de conversão em torno de 200°C e o decréscimo na conversão de CO a altas temperaturas foi atribuído à reação de deslocamento gás-água.

Catalisadores de Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo 1 e 2 %w de metal e preparados pelo método sol-gel foram estudados por Manasilp e Gulari (2002). Inicialmente foi utilizada uma alimentação de entrada contendo 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> e He de forma a avaliar o efeito do teor de metal presente. O catalisador contendo 2% Pt apresentou maior conversão de CO, maior conversão de O<sub>2</sub> e seletividade semelhante ao catalisador de 1%. A conversão máxima ocorreu em torno de 170°C. Além disso, os efeitos da adição de água e CO<sub>2</sub> na alimentação também foram avaliados. A adição do vapor de água surtiu um significativo efeito positivo. A energia de

ativação tanto para a oxidação do CO quanto para a oxidação do H<sub>2</sub> é reduzida e, dessa forma, a conversão aumenta significativamente sem alterar a seletividade. Por outro lado, a presença de CO<sub>2</sub> na alimentação tem um efeito negativo sobre a atividade dos catalisadores. Isto pode ser devido a vários fatores como a shift reversa, formação de carbonatos ou um aumento da concentração superficial efetiva de CO por adsorção dissociativa de CO<sub>2</sub>.

O uso de platina em zeólitas foi avaliado por Watanabe et al. em 1995. Este catalisador apresentou uma alta dispersão e uma seletividade 10 vezes maior em relação ao Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 200°C com uma alimentação de entrada contendo 1,0% CO, 0,5% O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para equilíbrio.

Wootsch et al. (2004) compararam o desempenho de catalisadores de platina suportados em céria e em alumina, preparados por impregnação em fluxo de 70% H<sub>2</sub>, 5% CO, 2–5% O<sub>2</sub> e 17–20% He para o equilíbrio. O catalisador suportado em alumina apresentou um máximo de seletividade e conversão de CO a CO<sub>2</sub> em função da temperatura. Além disso, foi observado que o máximo de seletividade atingido diminuiu com o aumento do fluxo de oxigênio na entrada, enquanto que o máximo de conversão de CO a CO<sub>2</sub> aumentou significativamente e a conversão de O<sub>2</sub> aumentou ligeiramente em todo intervalo de temperaturas. O catalisador de Pt/CeO<sub>2</sub> apresentou um comportamento diferente. Mesmo em temperatura baixas (100°C) a conversão de O<sub>2</sub> foi alta ( $\approx$  100%) e a conversão de CO é representada por uma curva decrescente com o aumento da temperatura, mostrada a partir dos 90°C, onde o catalisador deixa de ser ativo. Além disso, o máximo de seletividade ocorre a temperaturas mais baixas quando comparado com o máximo do catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Logo, o catalisador suportado em céria mostrou-se mais ativo tanto para a oxidação do CO quanto para a formação de água, porém, segundo o autor, a aplicação de Pt/céria para oxidação preferencial do CO é possível apenas em temperaturas baixas, considerando que o catalisador torna-se muito ativo para formação de água em temperaturas acima de 130°C.

### *2.7.5. Efeito de promotores catalíticos*

A atividade e a seletividade podem ser aumentadas utilizando óxidos metálicos como promotores criando, dessa forma, catalisadores bimetálicos. É conhecido que o monóxido de carbono é fortemente adsorvido sobre a superfície de Pt, o que leva a uma inibição da adsorção de O<sub>2</sub>. Uma maneira de superar esse obstáculo é adicionar aos catalisadores de Pt um outro metal para formar um óxido metálico o que cria um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood não competitivo de duplo sítio.

Korotkikh e Farrauto (2000) investigaram o efeito promotor de um óxido (mais tarde revelado por Liu et al. como Fe) sobre a atividade de 5%w Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um reator isotérmico. Com um promotor de óxido metálico e uma relação molar O<sub>2</sub>/CO de 0,5, a conversão de CO teve um aumento significativo de 13,2% para 68% sem afetar a seletividade a 90°C. Dessa forma, foi proposto um mecanismo não competitivo de duplo sítio para a oxidação seletiva do CO. Sugeriu-se que enquanto a platina fornece sítios de adsorção para o monóxido de carbono, o óxido de ferro fornece oxigênio ativo para a oxidação do CO, aumentando a atividade do catalisador promovido.

Watanabe et al. (2003), testaram catalisadores com diferentes proporções Pt:Fe com um total de 6% em peso de metal suportado em zeólita. Em temperaturas inferiores a 200°C e com concentrações de 1,0% CO, 0,5% O<sub>2</sub>, e H<sub>2</sub> para equilíbrio, o catalisador 2:1 Pt:Fe apresentou 100% de conversão de CO e seletividade, enquanto que o catalisador monometálico de Pt atingiu um máximo de ~ 80% de conversão de CO e seletividade ~ 90%. Em temperaturas acima de 200°C, ambos os catalisadores apresentaram redução na conversão de CO e seletividade.

Suh et al. (2005), analisaram catalisadores de platina suportados em alumina e promovidos com Co, Ni e Mn, preparados por impregnação contendo frações em peso de 1% Pt e 1,8% de metais básicos em um fluxo composto de 10100 ppm H<sub>2</sub>, 1100 ppm CO, 990 ppm O<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub> para equilíbrio. Concluíram que a adição de metais para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melhora a sua performance para PROX em grande quantidade. A formação de uma nova fase ativa pela modificação contribui para o aumento da atividade catalítica.

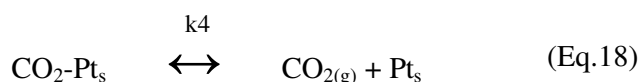
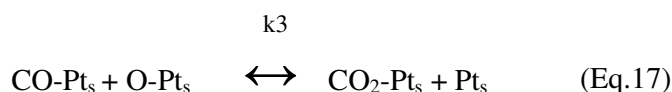
Monyanon et al. (2007), estudaram catalisadores de Pt-Au/CeO<sub>2</sub> preparados por diferentes métodos e variando o teor total de metal. Os métodos utilizados para a introdução do metal sobre o suporte foram impregnação e sol-gel. Constatou-se que o catalisador preparado por sol-gel apresentou maior atividade catalítica e seletividade em relação ao preparado por impregnação, indicando que o método de preparo influencia fortemente na atividade do catalisador. Quanto ao teor, foram analisados catalisadores contendo 1, 2 e 3% em peso de metal total, sempre na proporção 1Pt:1Au. Em temperaturas entre 50 e 90°C não houve diferença significativa na conversão, no entanto a seletividade para o catalisador contendo 1 % de metal foi mais alta em relação aos outros.

## **2.8. Mecanismo de Oxidação do CO sobre Pt**

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood propõe que a transformação de espécies gasosas A e B em C ocorre inicialmente com a adsorção de A e B na superfície do catalisador.

No caso da reação PROX, os reagentes são H<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub> na fase gasosa. Quando se utiliza catalisadores de platina, a oxidação do CO e H<sub>2</sub> têm sido ilustradas pelo mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood, onde CO e H<sub>2</sub> competem pelos sítios ativos.

As etapas elementares para a oxidação do CO são mostradas pelas Eq. 15 a 18 de acordo com Farrauto & Bartholomew (1997), onde CO (g) e O<sub>2</sub> (g) representam CO e O<sub>2</sub> na fase gasosa, Pts representa o átomo Pt superficial ou o sítio ativo para a reação, e CO-Pts, O-Pts e CO<sub>2</sub>-Pts são espécies intermediárias de curta duração na superfície da Pt. K1 e K2 são constantes de equilíbrio de adsorção, definida como K1 = k<sub>1</sub> / k<sub>-1</sub> e K2 = k<sub>2</sub> / k<sub>-2</sub>.



## 2.9. Dióxido de Cério

O cério, elemento químico de número atômico 58, é o mais abundante das terras raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel. Faz parte da família dos lantanídeos e seu estado de oxidação mais estável é o (+3). Diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação (+4) também é estável, principalmente em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ([Xe]4f<sup>0</sup>) (MARTINS et al., 2007).

O óxido de cério ou céria (CeO<sub>2</sub>) é um material que tem sido muito estudado por apresentar ampla utilização em catálise, como material para polimento, como aditivo

cerâmico e como eletrólito sólido, entre outras. Para muitas destas aplicações pós ultrafinos são importantes por apresentarem altos valores de área específica (MUCCILLO, et al., 2005).

As propriedades catalíticas dos compostos de cério têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações. O  $\text{CeO}_2$  é um poderoso promotor que modifica propriedades estruturais e eletrônicas de muitos catalisadores usados em importantes reações industriais tais como a quebra de óleos pesados em zeólitas, a conversão automotiva, a reforma a vapor e seca do metano e reação de deslocamento gás-água (MUCCILLO, et al. 2005). O uso da céria como promotor está normalmente relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e com aspectos estruturais, como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais. Na presença de um metal de transição, o pequeno tamanho do cristal favorece a formação de espécies de oxigênio altamente reativas (CATALUÑA, et al. 2001).

A céria pode atuar como um agente de estocagem de oxigênio, e suas aplicações devem-se muito às suas propriedades ácido-base e redox, que acabam por afetar a estabilidade térmica e estrutural de suportes, oxidação e redução de metais nobres, entre outras.

O óxido de cério é um óxido do tipo fluorita, com uma estrutura cúbica de face centrada (Fig. 2.2) na qual o íon metálico está cercado por oito ânions  $\text{O}^{2-}$  que formam os vértices do cubo. A atuação do óxido de cério na oxidação de CO envolve a participação do oxigênio da rede versus oxigênio da vacância.

O óxido de cério com estrutura cúbica do tipo fluorita apresenta três planos de baixo índice: o plano  $\{111\}$  muito estável, o plano  $\{110\}$ , menos estável e o plano de alta energia  $\{001\}$ . Simulações computacionais predizem que a energia necessária para criar vacâncias de oxigênio no plano está relacionada à estabilidade destes. A estabilidade do plano  $\{111\}$  é maior que dos planos  $\{001\}$  ou  $\{110\}$ , isto faz com ele seja o menos reativo (ZHOU et al., 2004).

Assim, controlar a forma dos cristais do óxido é de suma importância do ponto de vista da aplicação catalítica.

O método mais comum de preparação da céria é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de carbonato, hidróxido ou óxido hidratado e que, geralmente, é obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação (MUCCILLO et al., 2005). Entretanto, os métodos convencionais de preparação de nanopartículas de céria mostram os planos mais estáveis  $\{111\}$  expostos, resultando em menor reatividade. Estes planos estão mostrados na Figura 2.3 (ZHOU et al., 2004).

Recentemente, outros métodos de preparação, como o hidrotérmico apresentam nanopartículas de céria unidimensionais, e os planos expostos para estes sólidos são os mais reativos  $\{001\}$  e  $\{110\}$ . A Figura 2.4 apresenta estes planos para nanorods da céria.

Entretanto, para fins de síntese em escala superior à laboratorial, a técnica da precipitação continua sendo a mais utilizada por sua conveniente razão custo/benefício, boa reprodutibilidade, alto rendimento e por permitir a obtenção de quantidades em grande escala.

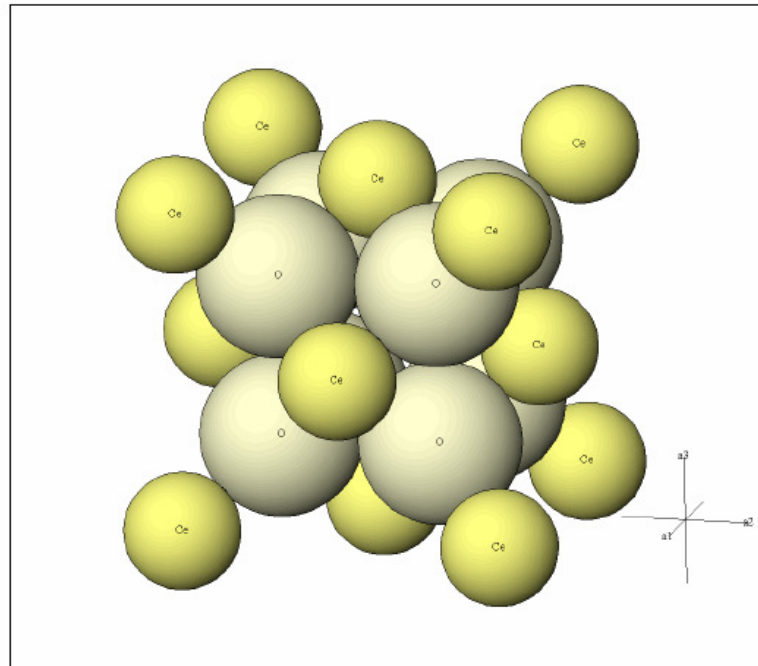


Figura 2.2 - Estrutura cúbica de face centrada do dióxido de cério

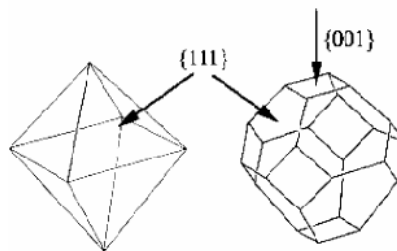


Figura 2.3 - Modelo estrutural de nanopartículas de céria preparados pelos métodos convencionais.



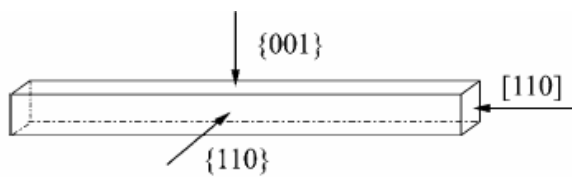


Figura 2.4 - Nanorods de c\u00e9ria.

### **3. OBJETIVO**

O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos para a oxidação preferencial do monóxido de carbono, em baixas temperaturas, em presença de hidrogênio.

Os objetivos específicos incluem:

- Estudar o efeito do teor de platina nos catalisadores suportados em céria;
- Estudar o efeito do teor de ferro nos catalisadores suportados em céria;
- Estudar o efeito da adição de ferro como promotor nos catalisadores de platina suportados em céria;
- Verificar o comportamento dos catalisadores perante PROX-CO sob condições de baixa temperatura e grande excesso de hidrogênio e/ou oxigênio;
- Caracterizar os materiais sólidos para o melhor entendimento das propriedades físico-químicas dos catalisadores

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

Para a preparação, caracterização e realização dos testes catalíticos foram usados os seguintes reagentes:

Tabela 4.1 – Relação de reagentes utilizados

Reagente	Procedência
Nitrato de Cério hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )	Aldrich Chem. Co.)
Hidróxido de sódio (NaOH)	(Aldrich Chem. Co.)
Nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ )	(Aldrich Chem. Co.)
Ácido hexa-cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )	(Aldrich Chem. Co.)
Mistura CO/N <sub>2</sub> (5%)	(White Martins)
Mistura 5% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	(White Martins)
Nitrogênio Líquido	(White Martins)
Hidrogênio 99,99%	(AGA)
Nitrogênio 99,99%	(AGA)
Hélio 99,99%	(AGA)
Ar sintético	(AGA)

### 4.2. Método de preparação dos catalisadores

#### 4.2.1. Preparo do suporte óxido de cério

O suporte óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) foi preparado pelo método hidrotérmico.

A Fig. 4.1 mostra o esquema prático de preparação do suporte céria.

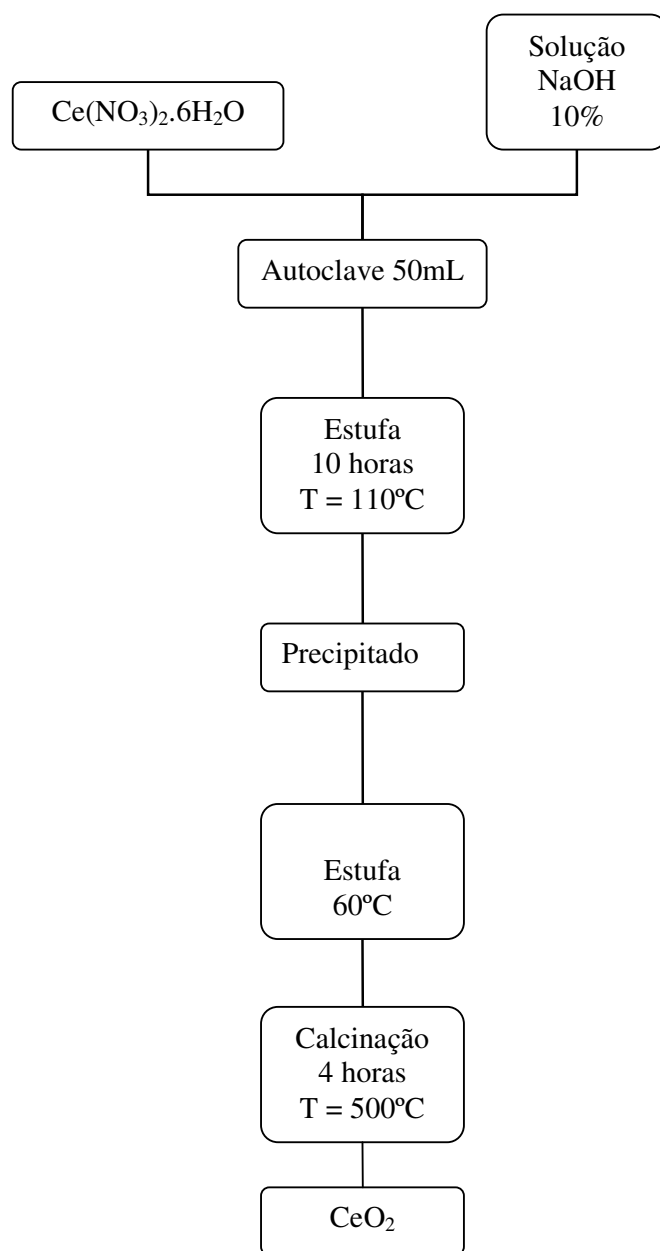


Figura 4.1 – Esquema de preparação do suporte óxido de cério

Inicialmente 1,5g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foi dissolvido em 20 mL de água deionizada a 60°C em um béquer de 50 mL sob agitação constante. Em seguida, sob agitação, 3,5 mL de NaOH 10% foi adicionado formando uma suspensão que permaneceu sob agitação por cerca de 15 minutos. Após isso a suspensão foi transferida para uma autoclave de 50mL e adicionou-se 16,5 mL de água deionizada, de forma que a concentração de NaOH na autoclave se tornasse próxima a 0,2 M. Em seguida, a autoclave foi levada a uma estufa a

110°C onde permaneceu por 10 horas. Depois de resfriado até a temperatura ambiente, o precipitado foi centrifugado por 20 minutos de forma a se depositar no fundo do tubo de centrifuga. Após isso, adicionou-se 40 mL de água deionizada ao precipitado e centrifugou-se novamente para remoção dos íons remanescentes. Posteriormente, o precipitado foi levado a estufa onde permaneceu por 12 horas a 60°C e calcinado a 500°C por 4 horas, com rampa de aquecimento de 1°C/min, resultando em um sólido amarelo.

#### 4.2.2. Preparo dos catalisadores de ferro/ céria, Platina/céria e ferro – platina/ céria

Os catalisadores sintetizados no presente trabalho foram preparados por impregnação. As Fig. 4.2 e 4.3 mostram o esquema prático de preparação dos catalisadores monometálicos e bimetálicos, respectivamente.

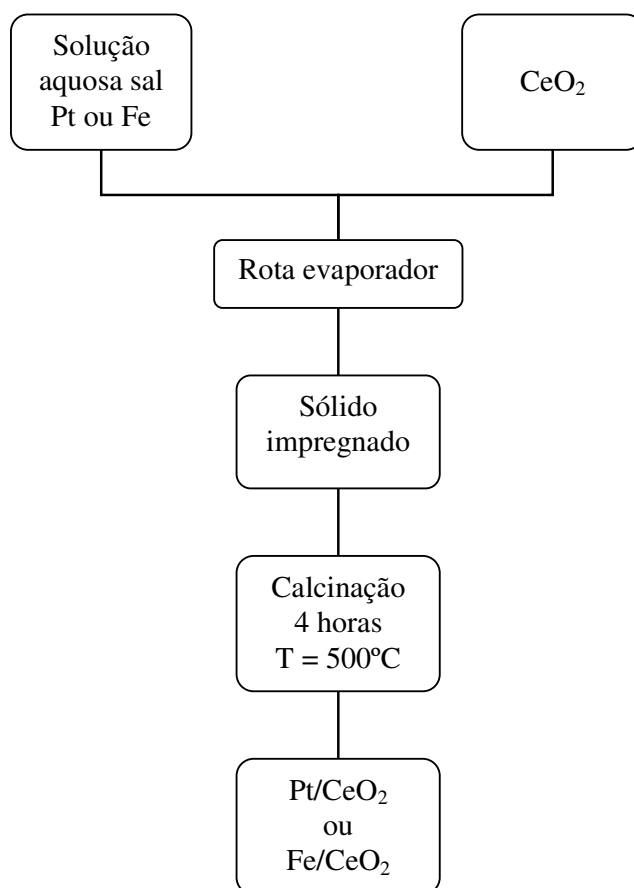


Figura 4.2 – Esquema de preparação dos catalisadores monometálicos Pt/CeO<sub>2</sub> e Fe/CeO<sub>2</sub>

---

Entre os monometálicos foram sintetizados catalisadores de Pt contendo 0,6, 1,2, 3,0, 4,2 e 5,4% em massa desse metal suportado em céria e catalisadores de ferro contendo 5,4, 4,8, 3,0, 1,8 e 0,6% desse metal suportado em céria. Os catalisadores bimetálicos foram sintetizados combinando esses teores de forma que quantidade total de metais em massa em todos os catalisadores fosse 6%.

Para a impregnação dos catalisadores monometálicos inicialmente foi pesado o sal contendo o metal, o qual foi dissolvido em 30mL de água deionizada e adicionado ao suporte em um balão de fundo redondo. Em seguida, o balão foi levado a um rota-evaporador, com temperatura controlada em 70°C, onde permaneceu até total evaporação do solvente. Após isso, o precipitado foi levado à estufa onde permaneceu por uma noite a 60°C sendo posteriormente calcinado a 500°C por 4 horas com rampa de aquecimento de 1°C/min.

No preparo dos catalisadores bimetálicos, a impregnação do primeiro metal foi feita da forma descrita acima. Após isso, o segundo metal foi impregnado seguindo o mesmo procedimento, calcinando-se novamente ao final do processo. O primeiro metal a ser impregnado foi sempre o presente em maior teor.

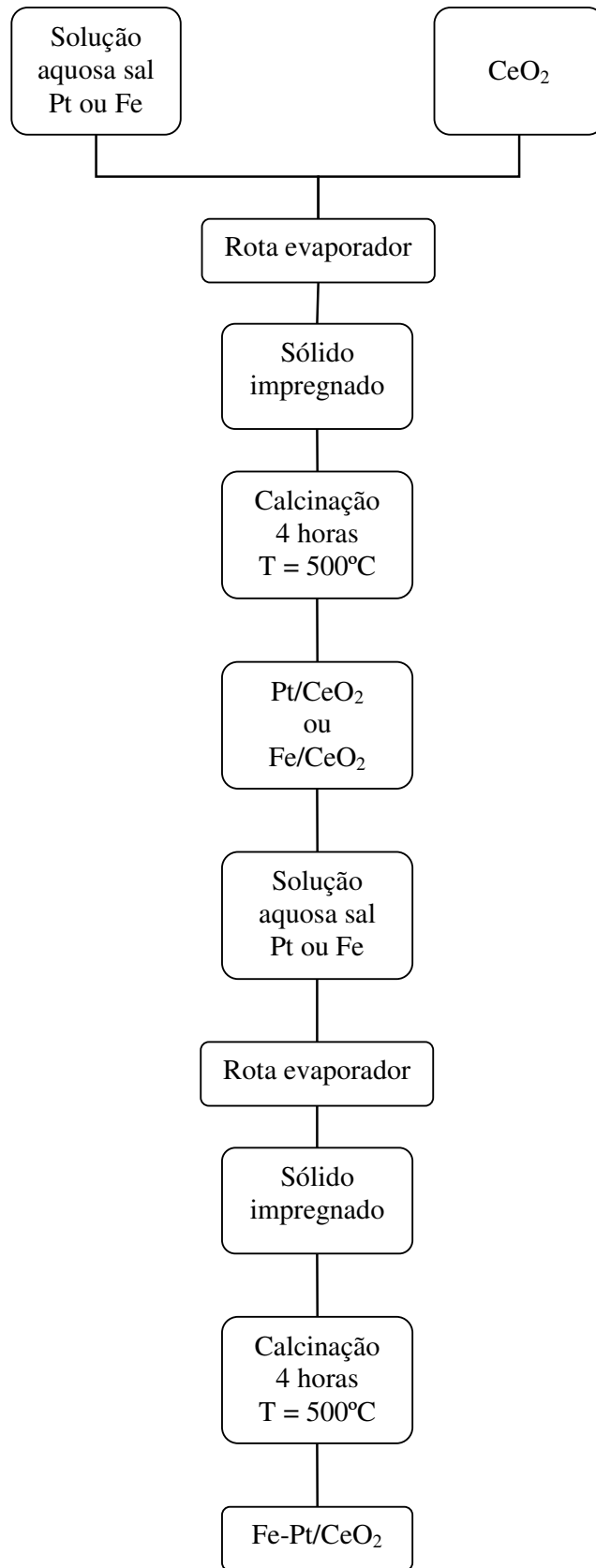


Figura 4.3 – Esquema de preparação dos catalisadores bimetálicos Fe-Pt/CeO<sub>2</sub>

#### 4.3.1. *Difração de Raios X (DRX)*

Nesta técnica, um feixe de raios X incide sobre o sólido causando difração, devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. Para um comprimento de onda específico  $\lambda$ , a rede cristalina fornece um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos. Com base na posição dos picos pode-se identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra.

A difração de raios X, em planos de distância reticular “d”, obedece à condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq.19})$$

onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$\theta$  = ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração;

d = distância interplanar.

Pela equação de Bragg, é possível avaliar os espectros de difração e conhecer a distância entre os planos do cristal e a orientação em relação ao feixe incidente. O ângulo de Bragg ( $\theta$ ) pode ser determinado diretamente na análise.

Os ensaios de DRX dos catalisadores preparados e dos suportes foram realizados pelo método do pó em um equipamento Rigaku Multiflex – 2KW, com as seguintes condições operacionais:

Radiação: CuK $\alpha$ ;

Velocidade de varredura: 2°/min;

Varição do ângulo 2 $\theta$ : 0 – 80.

#### 4.3.2. *Espectroscopia Dispersiva de Raios X*

As análises de EDX foram realizadas em um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

Na análise de EDX, os raios X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de Be e incidem no cristal de Si dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas



proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E) que, por sua vez está relacionada com a frequência da onda eletromagnética/raios-X( $\nu$ ), pela relação  $E = h \nu$ , sendo h a constante de Plank. A equação de Mosely (equação 20) pode ser reformulada em termos de energia conforme a equação 21:

$$\nu \propto Z^2 \quad (\text{Eq.20})$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{Eq.21})$$

Onde:

E são fótons de energia ou energia dos fótons

h é a constante de Plank

Z é o número atômico do elemento X

C é uma constante

Esta carga elétrica (E) é transformada num pulso pelo transistor de efeito de campo, sendo proporcional à energia do fóton que é amplificado e transferido ao processador de dados. Portanto, a energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação.

Fótons de energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector de EDX quase simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra. Com isso, se obtém uma análise semi-quantitativa de cada elemento presente no catalisador.

#### 4.3.3. *Área Superficial Específica (B.E.T.)*

A área superficial específica dos catalisadores foi medida pela adsorção física de nitrogênio sobre o catalisador.

Modelos de adsorção física consideram a formação de mais de uma camada de moléculas sobre a superfície do adsorvente, já que cada espécie adsorvida na primeira camada pode servir como sítio para a adsorção de uma segunda espécie, e assim por diante. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (modelo B.E.T.) considera a formação de uma ou mais camadas de adsorção, sendo que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema e as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si.

Considerando válidas as hipóteses de B.E.T., a adsorção pode ser descrita pela Eq. 22 a baixos valores de pressão parcial:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (\text{Eq.22})$$

Onde:

$P$  = é a pressão de operação;

$V$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $\frac{P}{P_o}$ ;

$P_o$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$C$  = uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

$V_m$  = é o volume da monocamada de adsorção por massa do catalisador.

Através do valor de  $V_m$ , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície (Eq. 23):

$$n = (V_m \cdot N_A) / V_M \quad (\text{Eq.23})$$

Onde:

$N_A$  é o número de Avogadro;

$n$  é o número de moléculas adsorvidas;

$V_M$  é o volume molar do gás nas condições normais de temperatura e pressão.

Assim, pode-se calcular a área superficial específica do catalisador, uma vez que se conhece a área ocupada por cada molécula (e para o nitrogênio este valor é de  $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  a  $T = -195^\circ\text{C}$ ). Os dados experimentais foram obtidos em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

#### 4.3.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de TPR é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre o suporte. Através desta técnica é possível identificar as espécies metálicas presentes nos catalisadores.

Uma mistura gasosa (5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) é passada sobre o catalisador em condições controladas de vazão e pressão, enquanto a temperatura é aumentada uniformemente. O hidrogênio é consumido durante a redução das espécies, e essa quantidade é medida através de um detector de condutividade térmica. A análise fornece informações sobre o número de espécies reduzidas através da quantidade de picos definidos pelo espectro de TPR.

O trabalho experimental foi realizado em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 equipado com detector de condutividade térmica; foi realizada aquisição de dados, que foram registradas por um microcomputador.

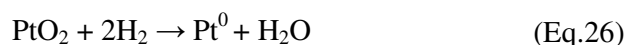
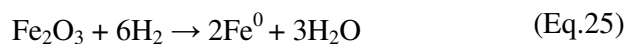
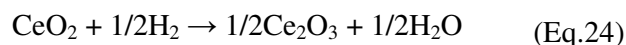
Utilizou-se para as análises um micro reator de quartzo e uma massa de 50 mg de cada catalisador.

As condições experimentais foram:

- Rampa de aquecimento: 10°C/min;
- Vazão volumétrica da mistura 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 30 mL/min;
- Faixa de temperatura da análise: temperatura ambiente até 800°C;
- Pressão no reator: pressão atmosférica.

Através da técnica de TPR é possível fazer um estudo da distribuição das espécies presentes na amostra e o mecanismo de redução.

O cálculo do grau de redução foi realizado a partir das áreas sob as curvas de TPR, com o auxílio de curva de calibração obtida pela redução de CuO a Cu<sup>0</sup>. Considerou-se as estequiometrias da redução dada pelas equações Eq 24, EQ 25, EQ26.



#### 4.3.5. TGA – Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é um método dinâmico, e associado à variação da massa da amostra, enquanto a mesma é submetida a um aquecimento com temperaturas controladas. A curva obtida mostra a variação de massa *versus* temperatura, obtendo-se informações da estabilidade térmica, composição inicial da amostra, de compostos intermediários e composição de resíduos, desde que a amostra gere produtos voláteis, oriundos de mudanças químicas ou físicas (CAVALHEIRO, 1995).

As análises termogravimétricas foram realizadas, após o teste catalítico, para quantificar a formação de carbono no catalisador. Utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TG/DTA-INSTRUMENTS, em ambiente oxidante, e aquecimento a 10°C/min até 900°C.

#### 4.4. *Ensaio Catalítico*

Os compostos foram submetidos a testes catalíticos, utilizando-se 400mg de amostra, a fim de verificar o comportamento dos mesmos frente à reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

Antes da reação, foi feita a ativação dos catalisadores, passando-se hidrogênio a 550°C durante 2 horas, para reduzir as espécies na forma de óxido para a forma metálica. A ativação foi realizada *in situ*.

Os ensaios catalíticos foram realizados com um fluxo de alimentação total de 150mL/min contendo 10mL de uma mistura de monóxido de carbono/nitrogênio 10%, 40mL de ar sintético e 100mL hidrogênio. A temperatura de reação variou em patamares com intervalos de 50°C, com medida de conversão dos reagentes em produtos a cada patamar. A vazão dos gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico MKS – Instruments – modelo 247 com 4 canais.

O reator utilizado nos testes catalíticos e na ativação (figura 4.4) foi um reator tubular de quartzo de leito fixo com um poço que serve para acondicionamento de um termopar, que mede a temperatura do leito catalítico durante a reação. O reator é posicionado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico (EDG-FT-3) equipado com um controlador de temperatura (Flyever FE50RP). Na saída do reator, há um termopar que controla a temperatura e envia os dados para um indicador digital de temperatura. A pressão dos gases na entrada do cromatógrafo é controlada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula, que desvia parte do fluxo para o sistema de exaustão. Assim, a vazão de entrada

foi controlada e medida através de um fluxímetro de bolha e um medidor de fluxo mássico, que são colocados em série para garantir sempre o mesmo fluxo de entrada.

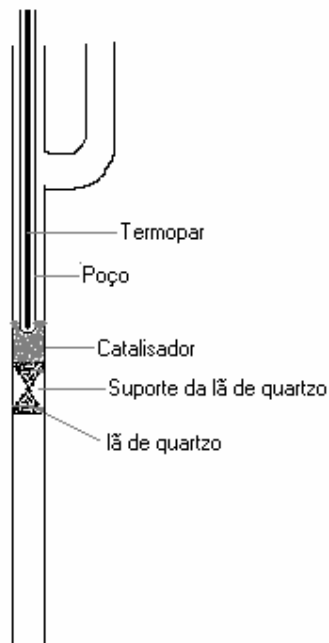


Figura 4.4 - Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos

A análise dos efluentes da reação foi feita através do método de cromatografia para análise de gases, em um Cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com hélio e nitrogênio como gases de arraste.

A conversão de CO foi calculada pela razão molar:

$$X(\text{CO}) = [(n\text{CO}_E - n\text{CO}_S) / n\text{CO}_E] * 100 \quad (\text{Eq.27})$$

Onde,

$n\text{CO}_E$  = número de mols de monóxido de carbono na entrada

$n\text{CO}_S$  = número de mols de monóxido de carbono na saída

A conversão de  $\text{O}_2$  foi calculada da mesma forma, e a seletividade foi calculada do seguinte modo:

$$S_{\text{O}_2, \text{CO}} = [(n\text{O}_{2, \text{CO}}) / n\text{O}_{2, \text{T}}] * 100 \quad (\text{Eq.28})$$

Onde,

$n_{O_2,CO}$  = número de mols de  $O_2$  consumidos para a conversão de CO a  $CO_2$  = metade do número de mols de  $CO_2$  produzidos ( $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ )

$n_{O_2,T}$  = número total de mols de  $O_2$  consumidos = (número de mols de  $O_2$  na entrada – número de mols de  $O_2$  na saída)

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

### **5.1. Caracterização dos catalisadores**

#### **5.1.1. Difração de Raios-X (DRX)**

Os resultados das análises de difração de raios-X (DRX), realizadas para identificação das fases dos compostos formados são apresentados a seguir.

A Fig 5.1 apresenta o resultado de DRX do óxido de cério. O pico de maior intensidade do suporte identifica a céria na forma de cerianita (111) e com estrutura cúbica de face centrada. Os picos característicos conferem com os obtidos no banco de dados dos arquivos JCPDS – International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994) e apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Padrões JCPDS e os dados experimentais da amostra de CeO<sub>2</sub>.

<i>Dados JCPDS CeO<sub>2</sub> (2 <math>\theta</math>)</i>	<i>Dados Experimentais (2 <math>\theta</math>)</i>	<i>h, k, l</i>
28,55	28,58	(111)
33,08	33,14	(200)
47,47	47,56	(220)
56,33	56,40	(311)
59,08	59,16	(222)

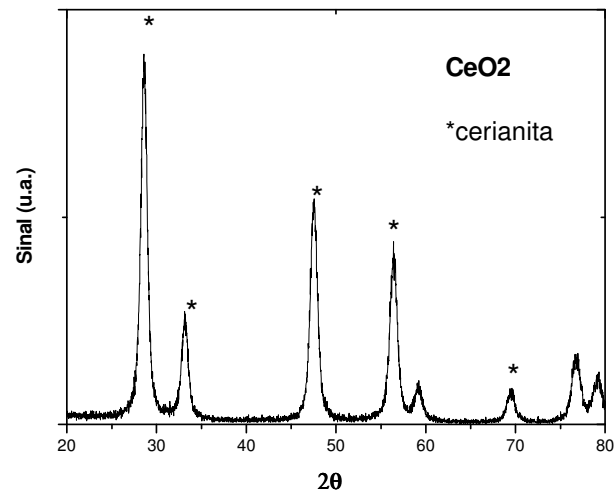
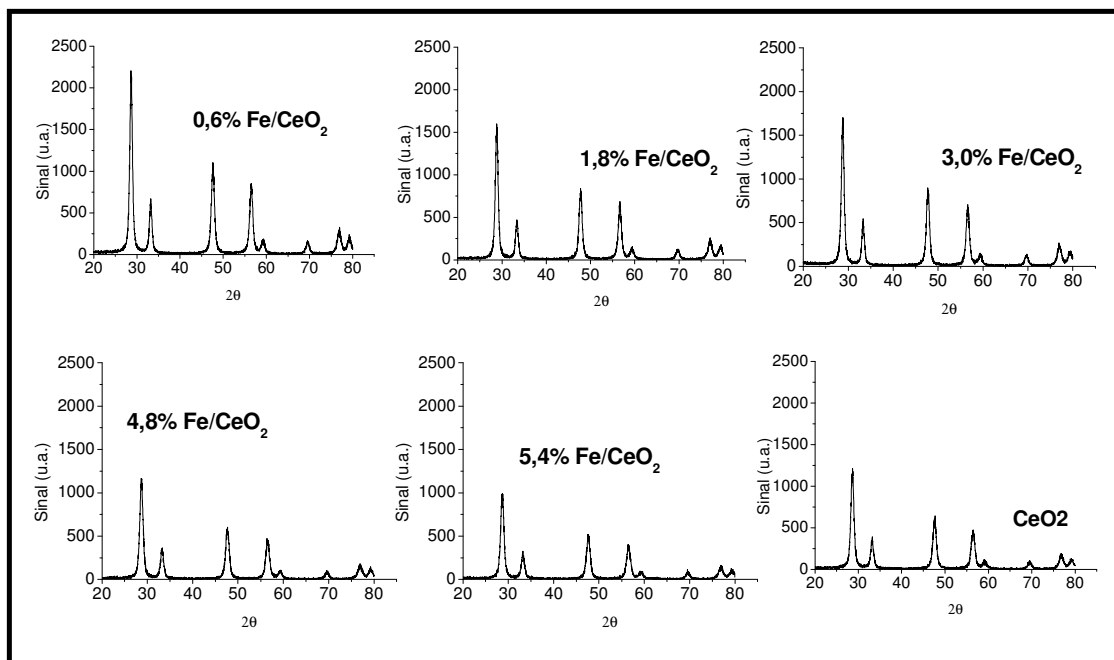
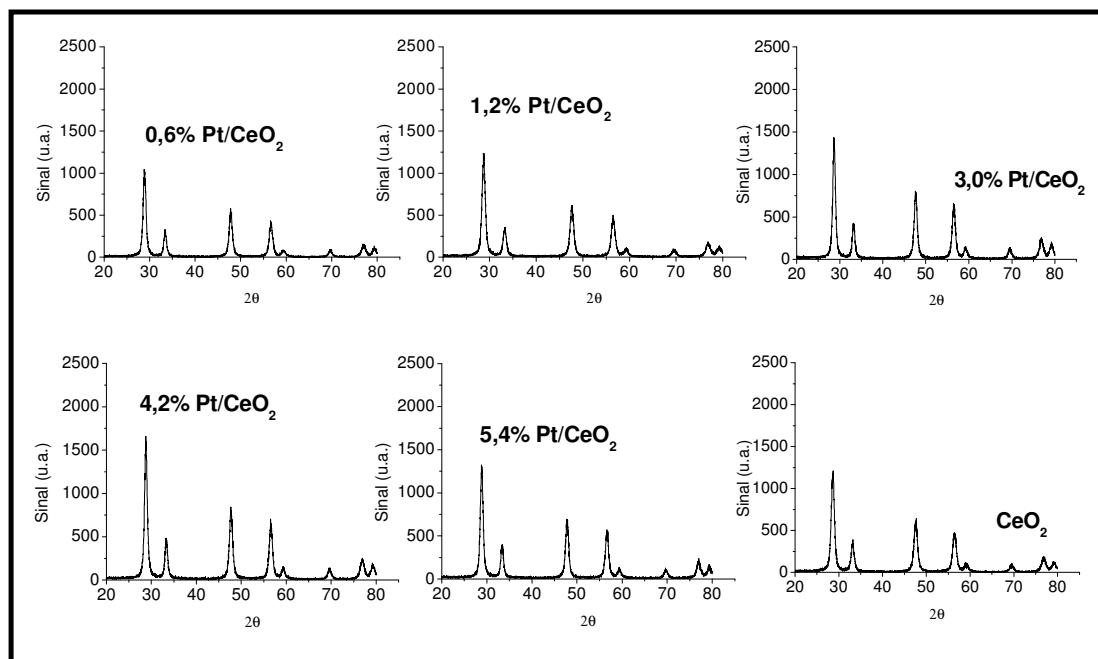
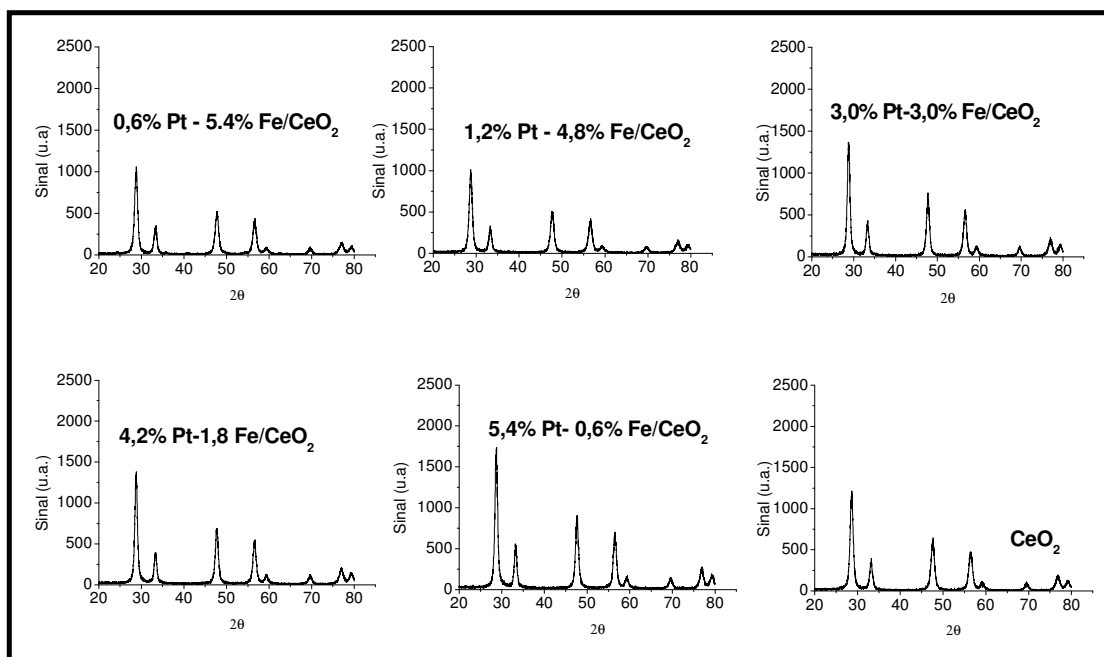


Figura 5.1 - Difratoograma do suporte céria

As figuras 5.2 a 5.4 apresentam os resultados de DRX dos catalisadores sintetizados.

Figura 5.2 - Difratoograma dos catalisadores de Fe/CeO<sub>2</sub>



Figura 5.3 - Difratomogramas dos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>Figura 5.4 - Difratomograma dos catalisadores Pt-Fe/CeO<sub>2</sub>

Não foram encontrados picos referentes aos metais platina e ferro, indicando que estes podem estar presentes como uma fase nanocristalina devido ao baixo teor dos metais presentes nos catalisadores.

### 5.1.2. Espectroscopia Dispersiva de Raios-X

Com as análises de EDX obteve-se uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nos catalisadores estudados. Estas foram realizadas em três pontos distintos de cada amostra, correspondendo à porcentagem de cada elemento. A Tabela 5.2 apresenta a média percentual dos elementos nos catalisadores analisados.

Tabela 5.2 – Composição mássica (%) dos elementos obtidos pela análise de EDX

Catalisadores	Ferro (%)	Platina (%)	Cério (%)	Oxigênio (%)
0,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	0,66		87,21	12,14
1,8%Fe/CeO <sub>2</sub>	2,37		85,20	12,43
3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	3,69		84,00	12,31
4,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	5,10		81,74	13,16
5,4%Fe/CeO <sub>2</sub>	7,26		79,08	13,66
0,6%Pt/CeO <sub>2</sub>		1,17	86,52	12,31
1,2%Pt/CeO <sub>2</sub>		1,60	86,84	11,55
3,0%Pt/ CeO <sub>2</sub>		4,46	80,71	14,84
4,2%Pt/ CeO <sub>2</sub>		6,72	73,19	20,10
5,4%Pt/CeO <sub>2</sub>		8,25	69,19	22,56
0,6%Pt-5,4%Fe/CeO <sub>2</sub>	6,96	1,19	78,85	13,00
1,2%Pt-4,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	4,92	2,30	74,52	18,27
3,0%Pt-3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	3,04	5,08	71,10	20,07
4,2%Pt-1,8%Fe/CeO <sub>2</sub>	2,06	5,69	78,12	14,13
5,4%Pt-0,6% Fe/CeO <sub>2</sub>	0,62	8,95	68,03	22,40

### 5.1.3. Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 5.5 representa a curva de redução do suporte CeO<sub>2</sub>. É possível observar que a céria apresenta cinco picos de redução nas temperaturas de 300, 378, 471, 534 e 887°C.

De acordo com Yao et al. (1984), o perfil de redução da céria apresenta dois picos característicos em torno de 500 e 800°C. Estes picos são atribuídos à redução da céria superficial e da fase bulk, respectivamente. Os íons oxigênio presentes nas camadas superficiais da céria podem ser facilmente removidos em temperaturas relativamente baixas na forma de água. No entanto, o oxigênio da fase bulk necessita ser transportado até a superfície antes de ser reduzido à água, portanto este processo ocorre a temperaturas mais altas.

A presença dos picos a 300 e 378°C, neste trabalho, evidenciam que parte do material reduz-se a uma temperatura menor do que a esperada. De acordo com Rao (1999), um fato importante é que há uma correlação linear entre a área superficial e a quantidade de hidrogênio consumido em regiões de baixa temperatura.

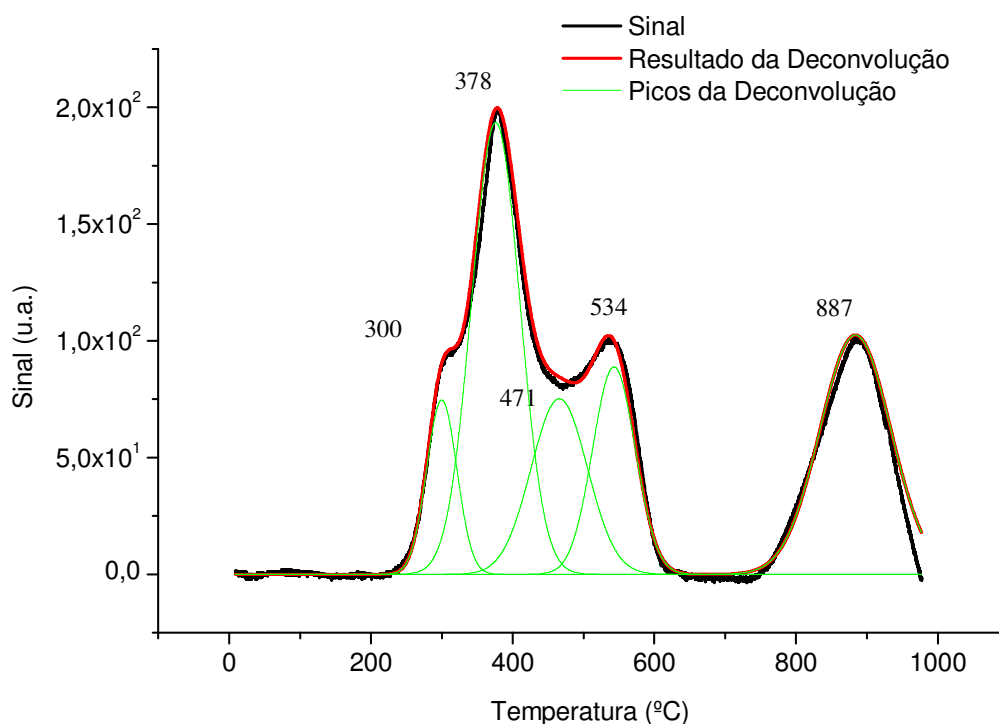


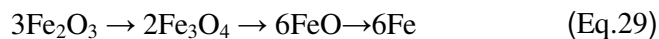
Figura 5.5 – Redução à temperatura programada do suporte CeO<sub>2</sub>

Considerando os pequenos cristais de CeO<sub>2</sub>, pode-se esperar a presença de uma superfície com mais defeitos, ou seja, bastante heterogênea, que por isso pode conter íons O<sup>2-</sup> em diferentes posições e com variados números de coordenação. Por exemplo, a superfície do óxido pode conter imperfeições, como torções, cantos e faces, projetando íons O<sup>2-</sup> de

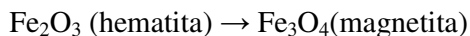
diferentes números de coordenação. A variedade e a quantidade de íons  $O^{2-}$  nessa superfície pode aumentar com o aumento da área específica. A reatividade destes íons  $O^{2-}$  em diferentes posições nos cristais também varia. Pode, portanto, ser previsto que íons  $O^{2-}$  com menor coordenação reduzem-se a temperaturas mais baixas do que aqueles com maior coordenação. Esta previsão explica qualitativamente a presença de diferentes ombros de redução em regiões de baixa temperatura. Dessa forma, os picos a 300 e 378°C podem estar relacionados com a área específica do suporte,  $114\text{m}^2/\text{g}$ , que pode ser considerada alta para o  $\text{CeO}_2$ . Os picos a 471 °C e 534 °C provavelmente relacionam-se à redução da cérta superficial, como previsto na literatura, enquanto que o pico a 887 °C relaciona-se à redução da cérta na fase bulk.

As Figuras 5.6 a 5.10 apresentam o resultado de redução a temperatura programada dos catalisadores de  $\text{Fe}/\text{CeO}_2$ . Ainda de acordo com Rao (1999), além de depender da área superficial, a magnitude de redução da cérta também é dependente da interação desta com o metal. Desta forma, os picos entre 245-279°C presentes nas curvas de TPR dos catalisadores  $\text{Fe}/\text{CeO}_2$  estão possivelmente relacionados com a redução da cérta superficial. O deslocamento do pico de redução para temperaturas mais baixas, quando comparado ao suporte puro, pode ser atribuído à interação entre o suporte e o metal.

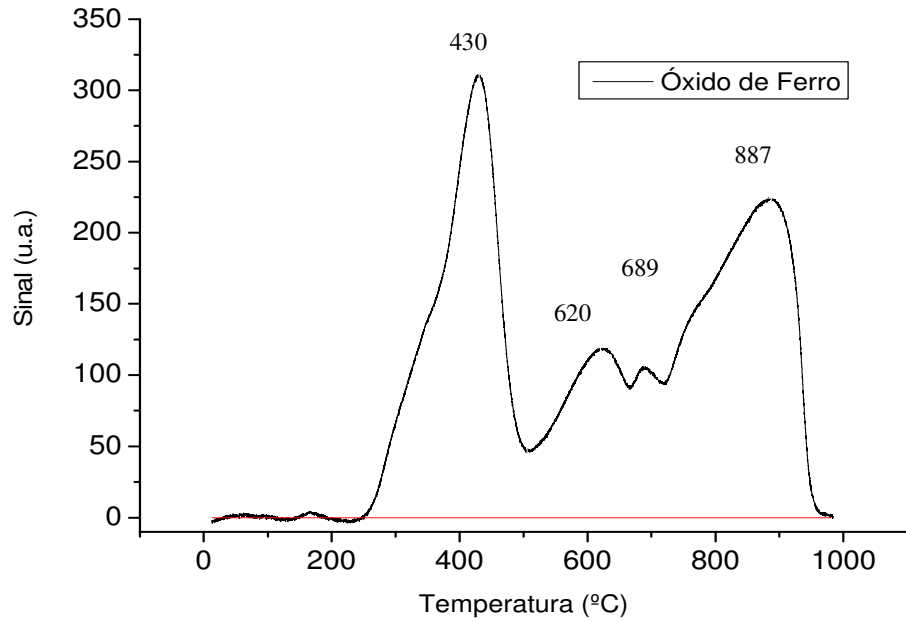
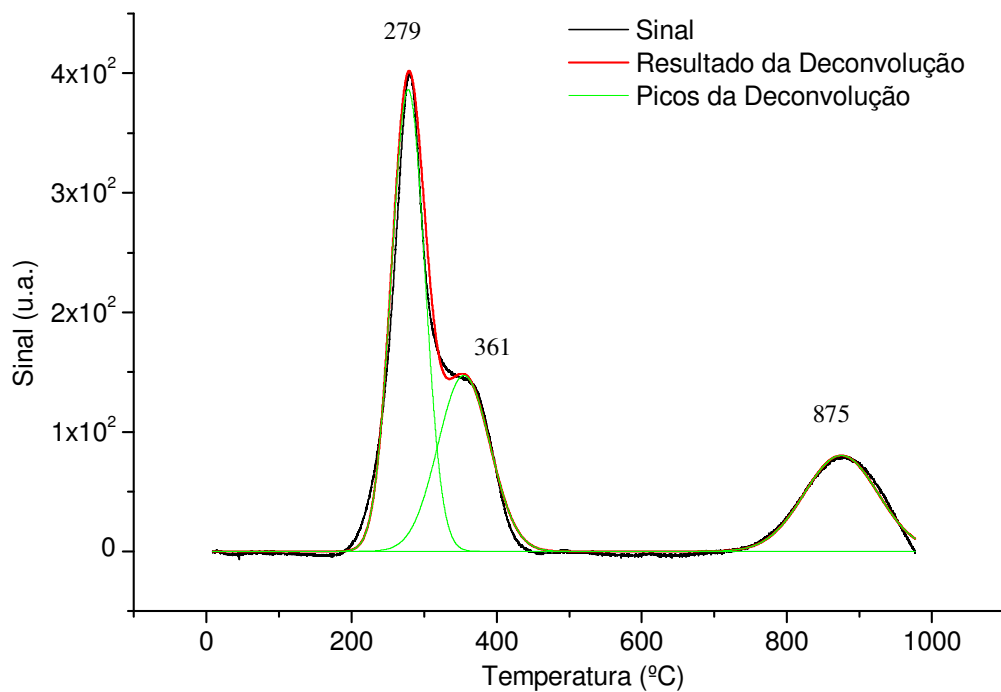
De acordo com Basinska *et al* o processo de redução do óxido de ferro ocorre segundo a Eq.27, partindo das partículas do suporte na fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Picos que aparecem em torno de 430°C são referentes à redução do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e picos em torno de 500°C são referentes à redução  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$ .



Por outro lado, Oliveira et al (2003), postulam que o perfil de redução do óxido de ferro apresenta um pico a baixas temperaturas (em torno de 400°C) devido à formação da magnetita e outro, a valores mais elevados (cerca de 740°C), atribuído à produção de ferro metálico.



A Figura 5.6 apresenta a curva de redução à temperatura programada para o óxido de ferro impregnado em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Como a alumina não é um suporte redutível todos os picos encontrados são referentes à redução dos óxidos de ferro. O pico em 430°C relaciona-se à redução da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), os picos em 620 e 689°C são referentes à redução do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  (óxido de ferro II) e o último pico é devido a redução  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}^0$  (ferro metálico).

Figura 5.6 – Redução à temperatura programada  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Figura 5.7 – Redução à temperatura programada do catalisador 0,6%Fe/ $\text{CeO}_2$ 

A curva referente à amostra 0,6%Fe/ $\text{CeO}_2$  (Figura 5.7) apresenta três picos de redução. O primeiro e o segundo picos, a 279  $^{\circ}\text{C}$  e 361 $^{\circ}\text{C}$ , provavelmente estão relacionados à redução

concomitante do suporte e da hematita a magnetita e o terceiro pico, como já discutido anteriormente, é devido à redução da fase bulk do suporte.

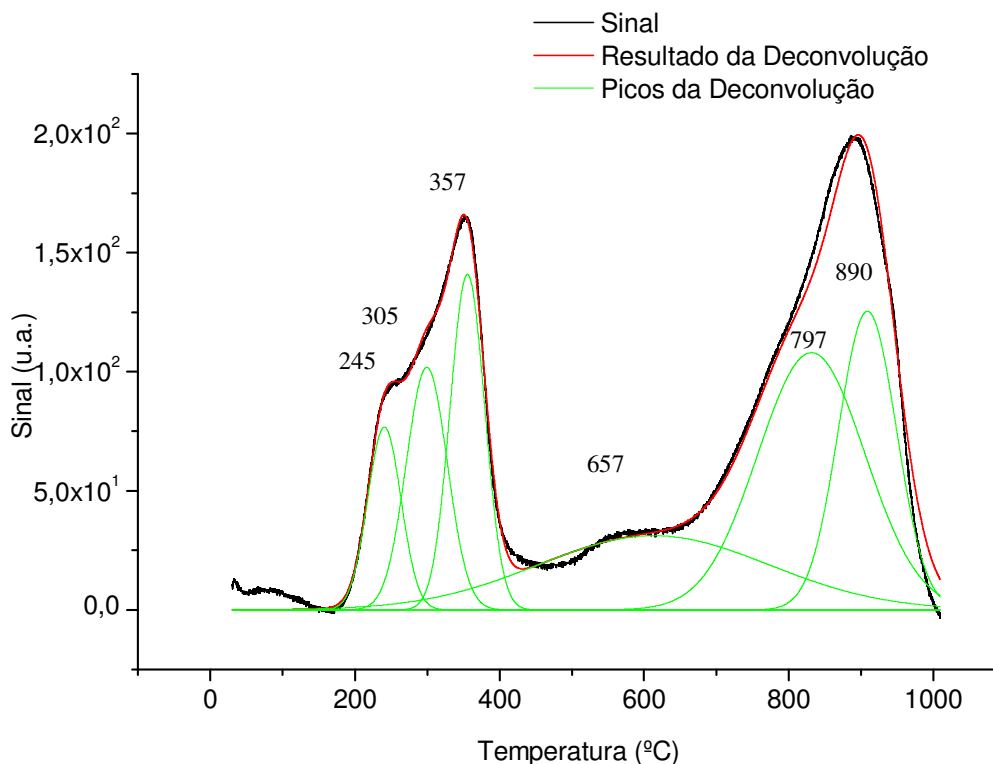


Figura 5.8- Redução a temperatura programada do catalisador 1,2%Fe/CeO<sub>2</sub>

A figura 5.8 apresenta o resultado de TPR do catalisador 1,2%Fe/CeO<sub>2</sub>. Da mesma forma que na amostra anterior, os picos em temperaturas menores, 245°, 305°C e 367°C, podem estar relacionados com a redução concomitante de hematita a magnetita e da céria superficial. Porém, este e os demais catalisadores de ferro apresentam dois picos a mais em relação ao catalisador de 0,6%Fe/CeO<sub>2</sub>. Os picos na faixa de 321°C a 657°C apresentados pelos catalisadores nas Figuras 5.8 a 5.11 podem ser resultantes da redução da magnetita a óxido de ferro (FeO) e os picos de 636°C a 797°C podem estar relacionados à redução de FeO a Fe<sup>0</sup>. Portanto, para o catalisador 1,2%Fe/CeO<sub>2</sub> os picos em 657°C e 797°C sugerem a redução da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a óxido de ferro (FeO) e a redução deste a ferro metálico (Fe<sup>0</sup>), respectivamente.

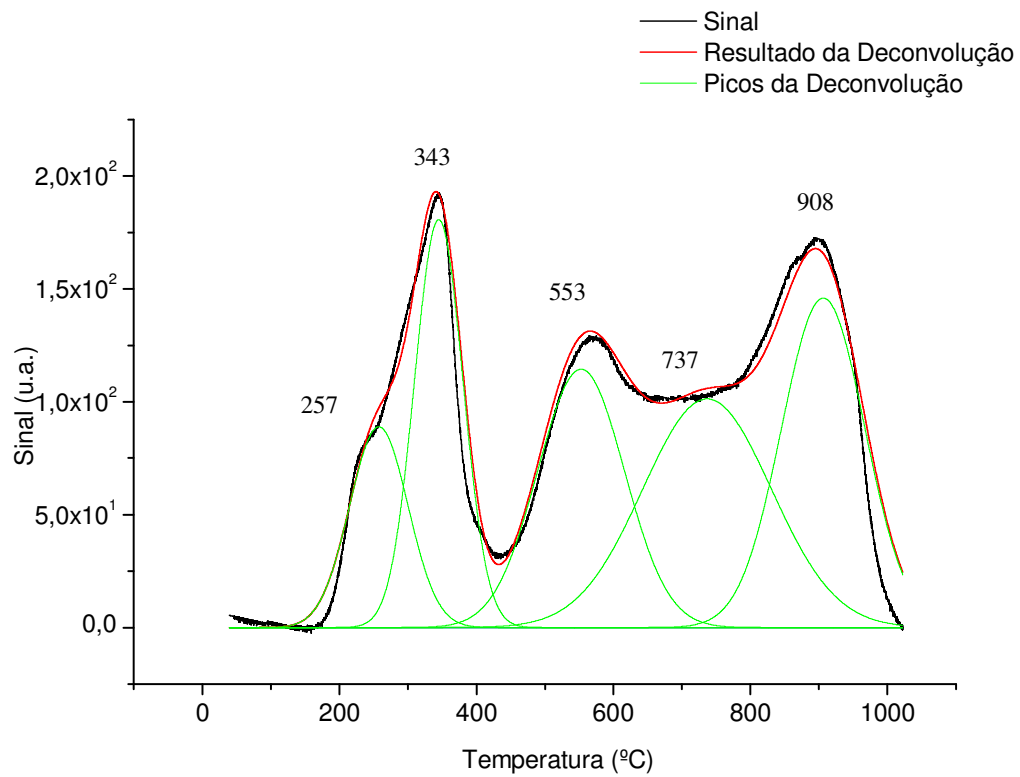


Figura 5.9- Redução a temperatura programada do catalisador 3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>

Na Figura 5.9, os picos em 257°C e 343°C referem-se à redução concomitante da hematita a magnetita e da cérta superficial. O pico em 553°C relaciona-se com a redução da magnetita a óxido de ferro e o pico em 737°C sugere a redução do óxido de ferro a ferro metálico.

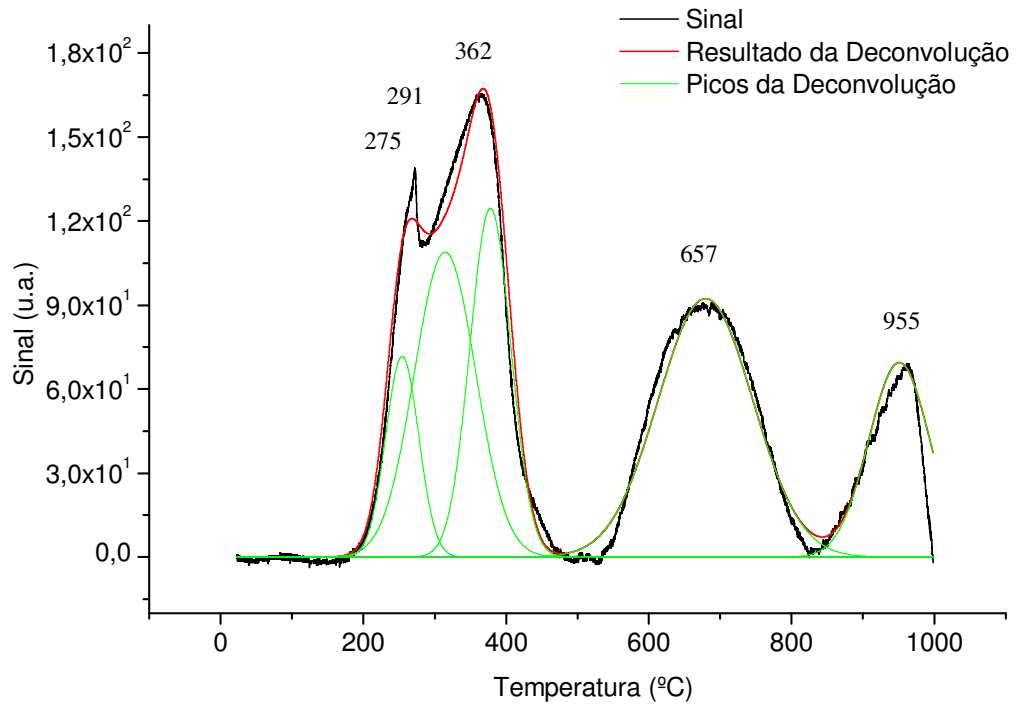


Figura 5.10- Redução a temperatura programada do catalisador 4,8%Fe/CeO<sub>2</sub>

Para o catalisador 4,8% Fe/CeO<sub>2</sub>, o resultado de TPR mostra a sobreposição de 3 picos, a 275°C, 291°C e 362°C. O pico em 362°C pode estar relacionado à redução da magnetita a óxido de ferro, que pode ter se deslocado para temperaturas menores devido à interação metal/suporte, do mesmo modo que o pico em 657°C, referente à redução do óxido de ferro a ferro metálico, também pode ter sido deslocado.



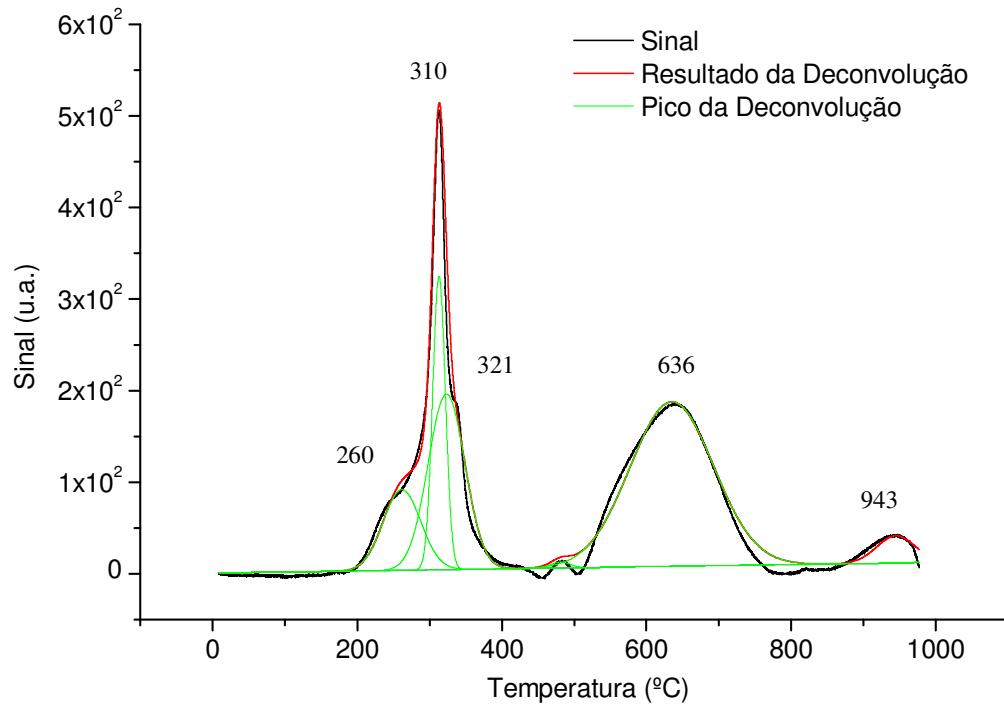


Figura 5.11- Redução a temperatura programada do catalisador 5,4%Fe/CeO<sub>2</sub>

Da mesma forma que no catalisador anterior, a figura 5.11 sugere que o pico de redução do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO deslocou-se para uma temperatura menor que a inicialmente esperada, assim como o pico de redução do FeO a Fe<sup>0</sup>.

Os perfis de redução dos catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub> mostrados nas Figuras 5.12 a 5.16, apresentam um pico a baixas temperaturas (176°C-258°C) que podem ser atribuídos à redução do óxido de platina e um outro em torno de 900°C, o qual é atribuído à fase bulk da céria, como já discutido anteriormente.

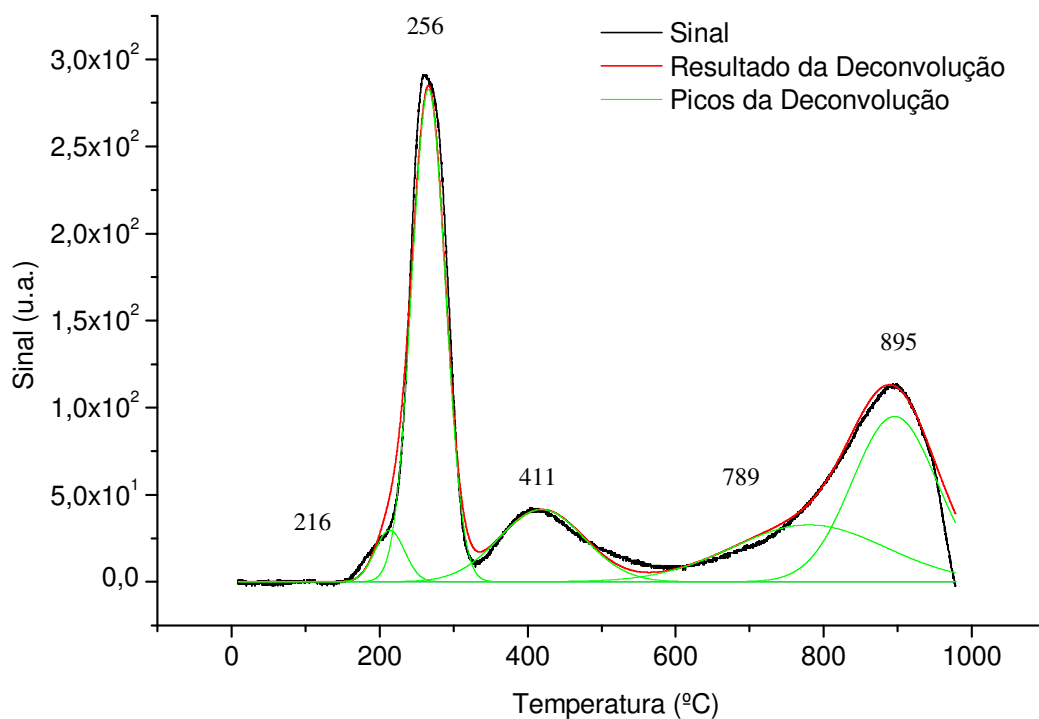


Figura 5.12- Redução a temperatura programada do catalisador 0,6%Pt/CeO<sub>2</sub>

No catalisador de 0,6 %Pt/CeO<sub>2</sub> além dos já citados, os picos em 216°C e 411°C relacionam-se com a redução da céria superficial. No suporte puro esses picos apareciam em torno de 300°C a 534°C. Nos demais catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, estes picos são praticamente imperceptíveis, provavelmente devido à escala do gráfico.

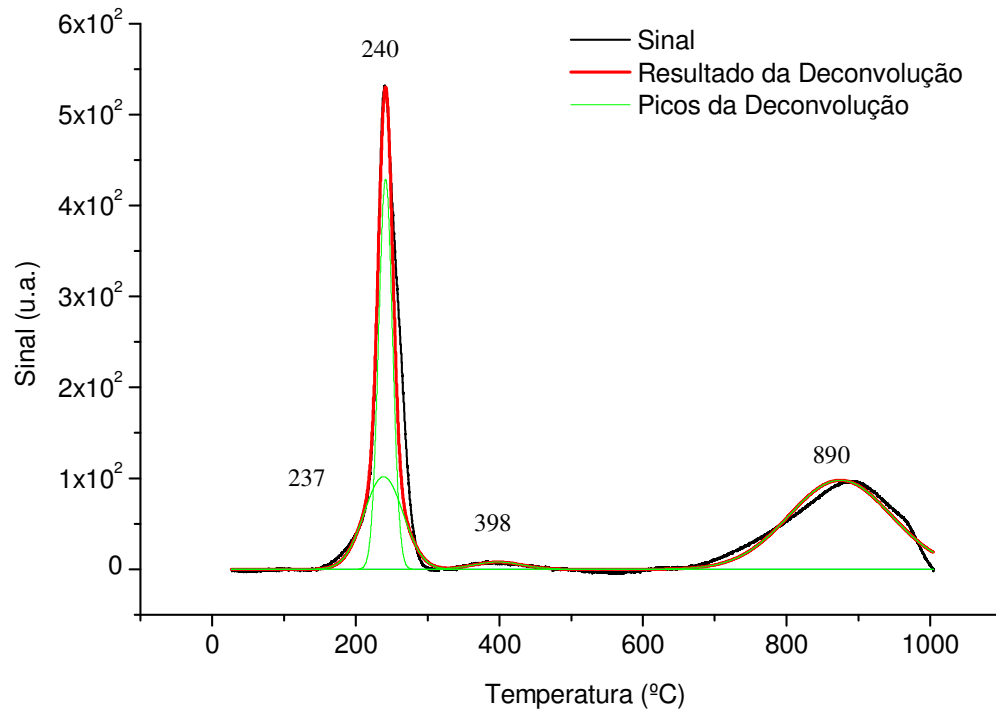


Figura 5.13- Redução a temperatura programada do catalisador 1,2%Pt/CeO<sub>2</sub>

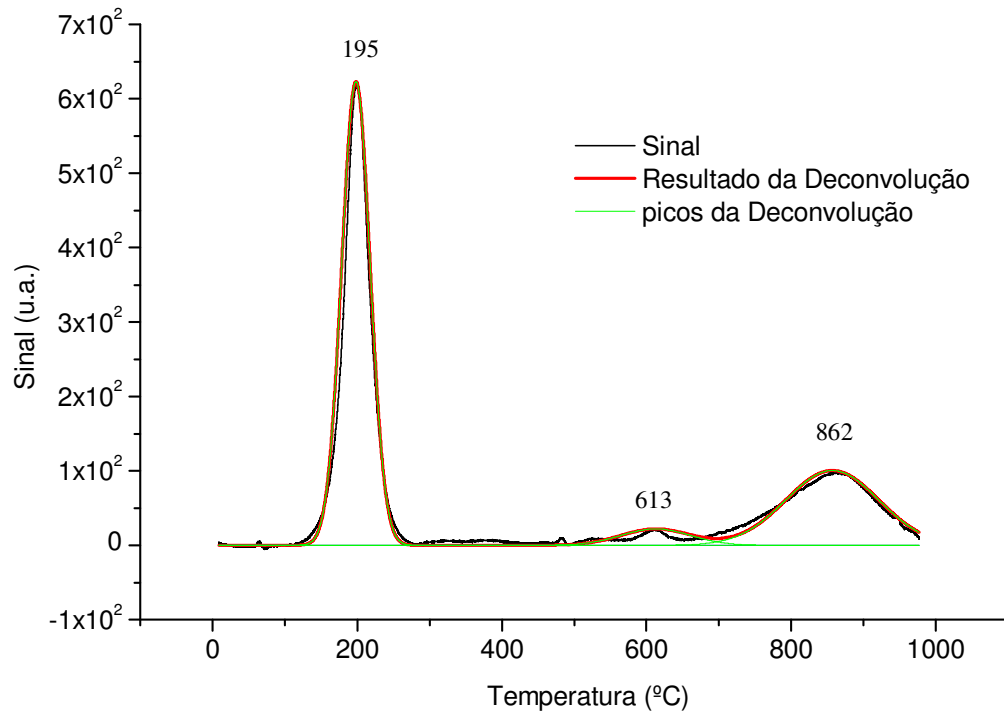


Figura 5.14- Redução a temperatura programada do catalisador 3,0%Pt/CeO<sub>2</sub>

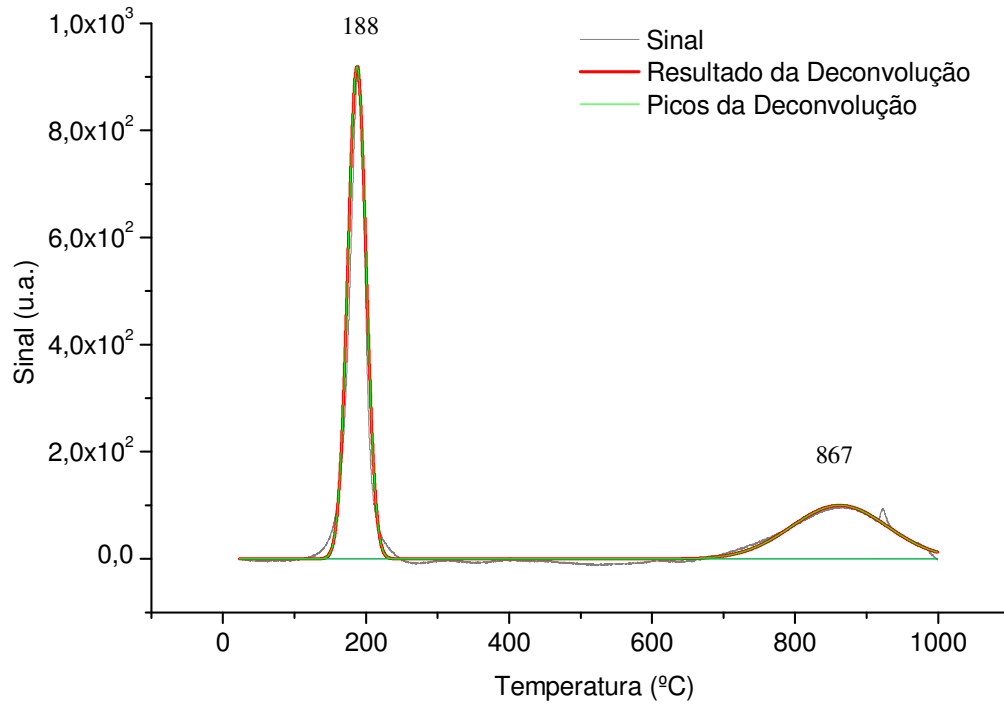


Figura 5.15- Redução a temperatura programada do catalisador 4,2%Pt/CeO<sub>2</sub>

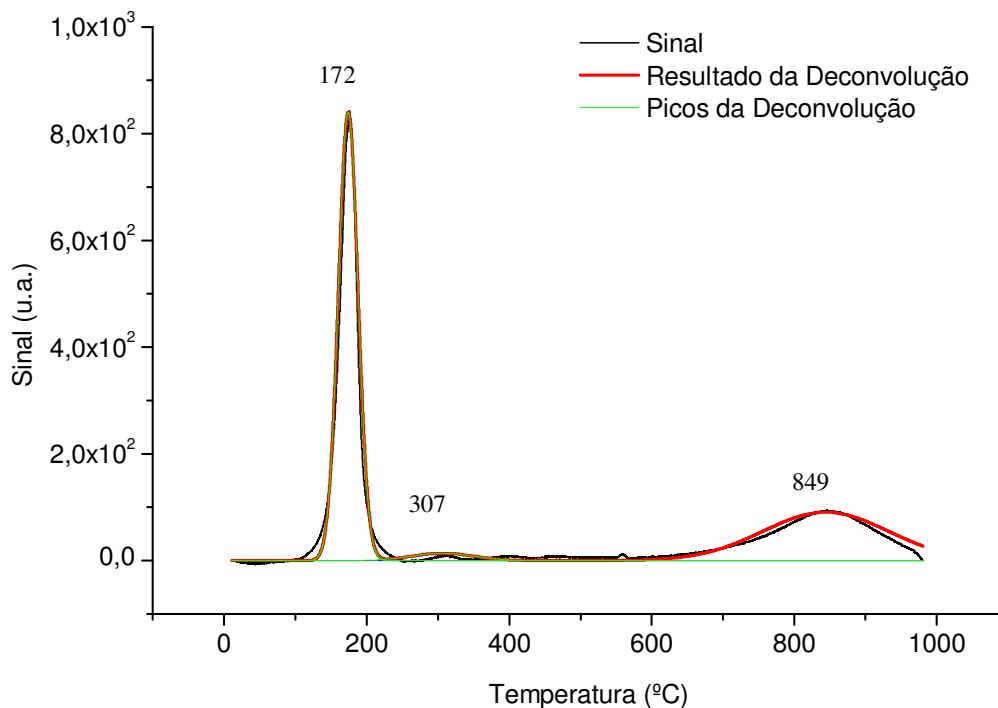


Figura 5.16- Redução a temperatura programada do catalisador 5,4%Pt/CeO<sub>2</sub>

De acordo com Golunski et al. (1994), que realizou estudos de TPR com catalisadores contendo 0,9%Pt/CeO<sub>2</sub>, os íons O<sup>2-</sup> provenientes da superfície da céria que estão próximos à platina são reduzidos, juntamente com o metal nobre, a uma temperatura mais baixa (120-250°C). Logo, os picos a baixas temperaturas, no presente trabalho provavelmente são devidos a uma redução concomitante da céria superficial e dos cristaltos de PtOx.

Além disso, nota-se que com o aumento do teor de platina os picos referentes à redução do óxido de platina e céria são deslocados para temperaturas menores. Estes fatos indicam uma forte interação metal/suporte.

De acordo com estudos de TPR feitos por Hoang et al (2007), catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnação apresentam um pico de redução em torno de 127°C. Como a alumina é um suporte não redutível, este pico é atribuído pelo autor a redução da Pt<sup>4+</sup> a Pt<sup>0</sup>.

As Figura 5.17 a 5.10 apresentam as curvas de redução dos catalisadores bimetalícos de Pt-Fe/CeO<sub>2</sub>.

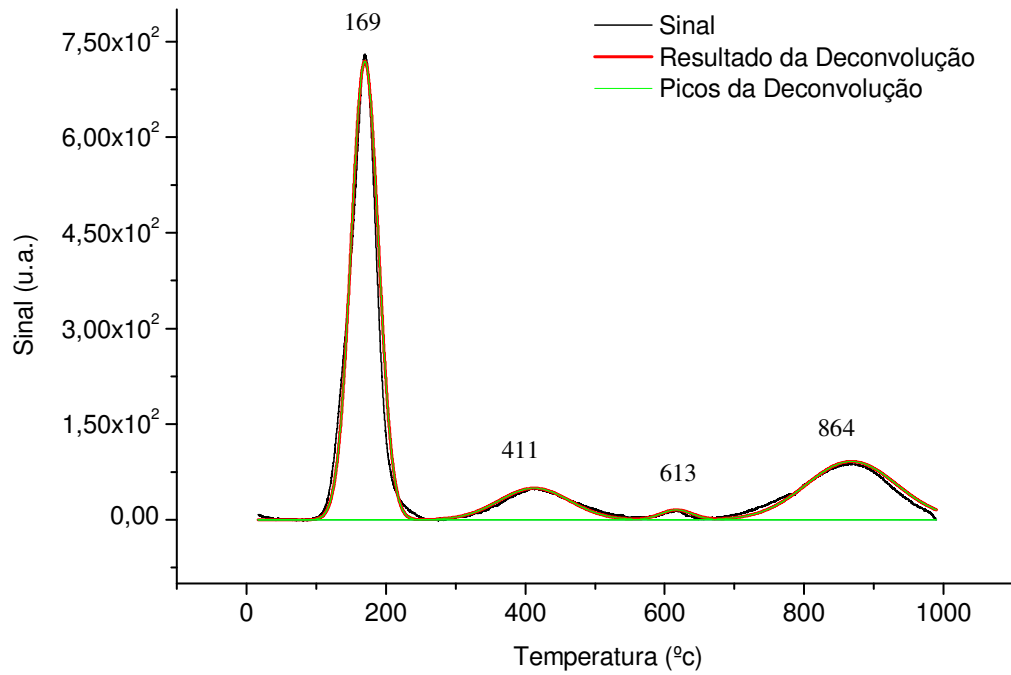


Figura 5.17- Redução a temperatura programada do catalisador 3,0%Pt-3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>

No catalisador 3,0%Pt-3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>, o pico em 169°C relaciona-se provavelmente à redução da platina e de parte da céria superficial, como já explicado anteriormente. Os picos em 411 e 613°C podem ser referentes à redução do óxido de ferro.

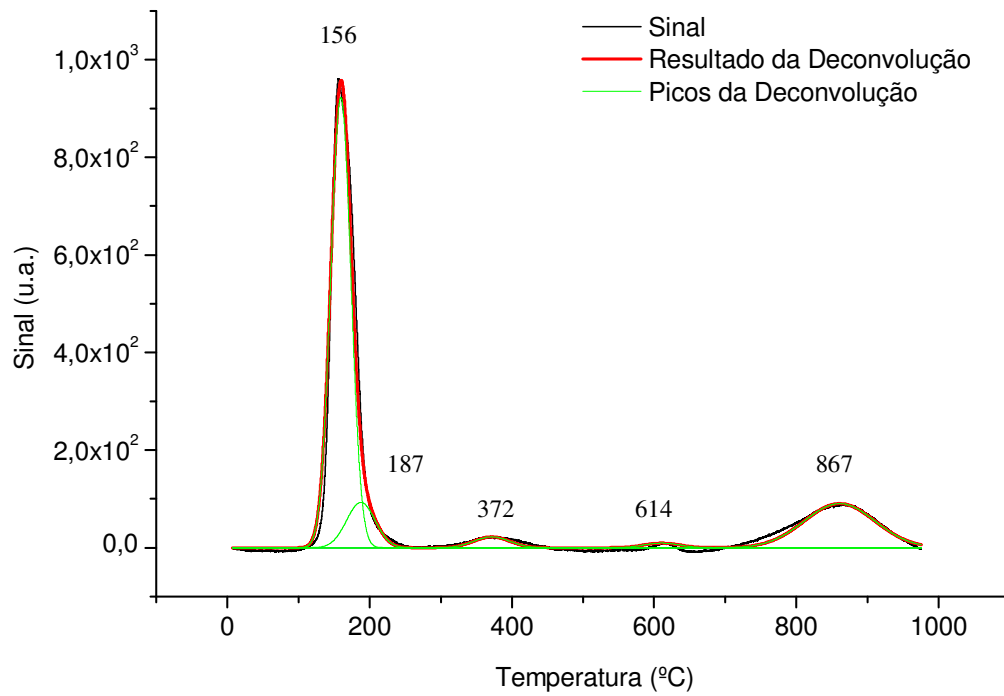


Figura 5.18- Redução a temperatura programada do catalisador 4,2%Pt-1,8%Fe/CeO<sub>2</sub>

A curva de TPR referente ao catalisador 4,2%Pt-1,8%Fe/CeO<sub>2</sub> mostrou-se semelhante à do 3,0%Pt-3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>, porém houve um deslocamento do pico referente à redução da platina para uma temperatura menor.



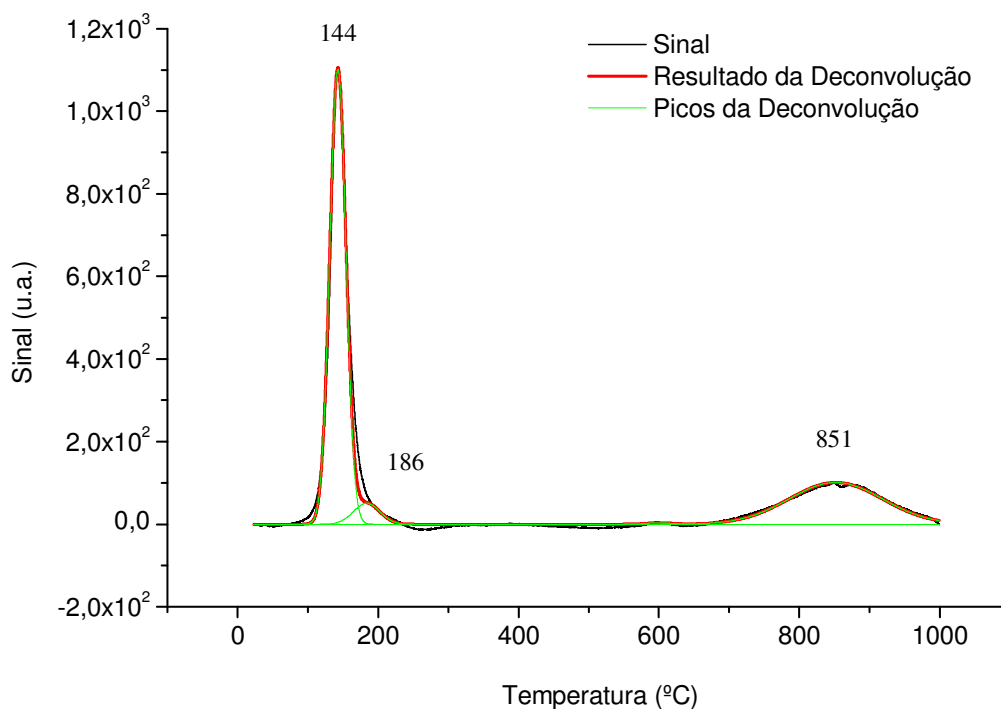


Figura 5.19- Redução a temperatura programada do catalisador 5,4%Pt-0,6%Fe/CeO<sub>2</sub>

O resultado de redução a temperatura programada do catalisador 5,4%Pt-0,6%Fe/CeO<sub>2</sub> apresenta um pico em 144°C, referente à redução da platina. Os picos relacionados à redução do ferro não são perceptíveis nesse gráfico, provavelmente devido à escala do mesmo.

Comparando-se as Figuras 5.17, 5.8 e 5.19 nota-se que, com a adição de ferro os picos são deslocados para temperaturas menores em relação aos catalisadores monometálicos de platina e também se mostram mais intensos.

A Tabela 5.3 apresenta o grau de redução dos metais calculado a partir da área obtida para as curvas de TPR dos catalisadores. Para o cálculo do grau de redução foi utilizada uma amostra padrão de CuO de alta pureza, não suportado. Sabe-se que este óxido irá reduzir-se completamente no processo de TPR, com estequiometria conhecida e deste modo pode-se estabelecer relações quantitativas bem definidas entre as áreas sob os picos de redução e as quantidades de hidrogênio consumidas.

Tabela 5.3 – Grau de redução calculado a partir das curvas de TPR

Amostras	Grau de redução (%)
Céria	67,31
0,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	45,02
1,8%Fe/CeO <sub>2</sub>	48,96
3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	48,96
4,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	19,50
5,4%Fe/CeO <sub>2</sub>	30,08
0,6%Pt/CeO <sub>2</sub>	82,02
1,2%Pt/CeO <sub>2</sub>	74,08
3,0%Pt/ CeO <sub>2</sub>	81,41
4,2%Pt/ CeO <sub>2</sub>	78,15
5,4%Pt/CeO <sub>2</sub>	58,84
3,0%Pt-3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	46,98
4,2%Pt-1,8%Fe/CeO <sub>2</sub>	52,20
5,4%Pt-0,6% Fe/CeO <sub>2</sub>	86,79

### 5.1.5. Área Superficial Específica (B.E.T.)

As medidas das áreas específicas das amostras estudadas neste trabalho foram obtidas pelo método BET, e os valores encontram-se na Tabela 5.4.

Através dos valores da análise textural nota-se uma considerável diferença entre a área do suporte puro e dos catalisadores. Observa-se claramente um decréscimo na área superficial da céria impregnada com o metal que pode ser atribuído ao recobrimento dos poros do suporte.

Tabela 5.4 - Resultados das Análises Texturais do suporte e catalisadores

Suporte/Catalisador	Área superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
CeO <sub>2</sub>	114,6
0,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	78,3
1,8%Fe/CeO <sub>2</sub>	71,2
3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	72,6

4,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	67,6
5,4%Fe/CeO <sub>2</sub>	73,5
0,6%Pt/CeO <sub>2</sub>	83,6
1,2%Pt/CeO <sub>2</sub>	86,2
3,0%Pt/ CeO <sub>2</sub>	74,7
4,2%Pt/ CeO <sub>2</sub>	70,2
5,4%Pt/CeO <sub>2</sub>	74,7
0,6%Pt-5,4%Fe/CeO <sub>2</sub>	80,6
1,2%Pt-4,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	84,2
3,0%Pt-3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	71,3
4,2%Pt-1,8%Fe/CeO <sub>2</sub>	70,7
5,4%Pt-0,6% Fe/CeO <sub>2</sub>	70,0

## 5.2. Ensaio Catalíticos

### 5.2.1. Catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub>

Os catalisadores foram testados na unidade reacional utilizando-se a seguinte composição gasosa: 3%CO, 1,5% O<sub>2</sub>, 70% H<sub>2</sub> e 26,5% de N<sub>2</sub>.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os gráficos de conversão de CO a CO<sub>2</sub> (XCO) e seletividade de oxigênio em relação ao CO (SO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>) referentes aos catalisadores Pt/ CeO<sub>2</sub>.

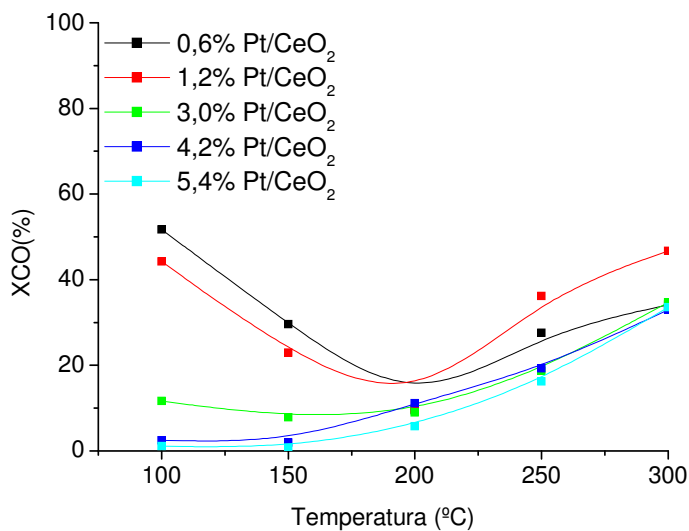


Figura 5.20 – Conversão de CO a CO<sub>2</sub> sobre Pt/CeO<sub>2</sub> para reação PROX

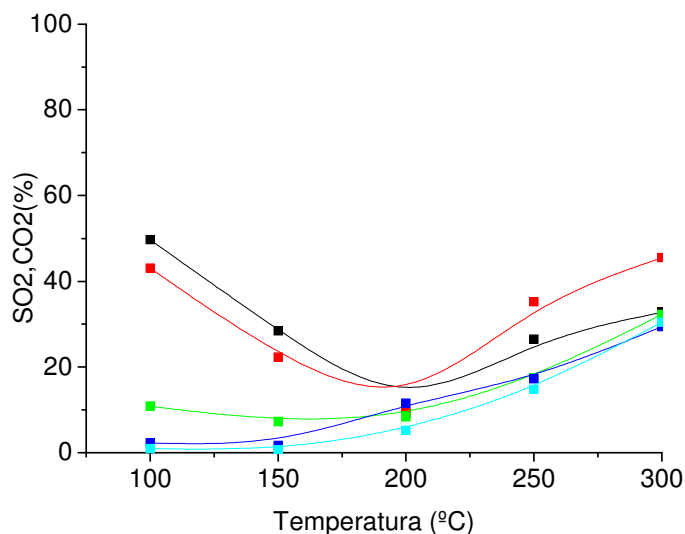


Figura 5.21 – Seletividade do O<sub>2</sub> em relação ao CO sobre Pt/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

No intervalo de temperaturas de 100°C a 200°C para os catalisadores 0,6, 1,2 e 3,0% Pt/CeO<sub>2</sub> e no intervalo de 100°C a 150°C para os demais, nota-se um decréscimo tanto na conversão de CO quanto na seletividade, porém a conversão de O<sub>2</sub> (não mostrada na figura) é sempre de 100% para todos os catalisadores. A curva decrescente de seletividade a CO<sub>2</sub> indica que a reação de formação de água passa a ocorrer de forma mais intensa com o aumento da temperatura. De acordo com estudos feitos por Wootsch et al. (2004), é possível que o hidrogênio seja oxidado diretamente sobre a céria, sendo que esta reação foi observada por Bernal et al (1993), em torno de 130°C. Além disso, os máximos de conversão de CO e de seletividade ocorrem a 100°C. Este fato pode estar relacionado com a adsorção de CO a baixas temperaturas, que segundo Kahlich et al. (1997) é alta entre 90 e 180°C, aliada à propriedade redox da céria. De acordo com Roberts et al. (2003), que estudou catalisadores com 5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a constante de equilíbrio de adsorção de CO sobre a Pt é muito elevada, de tal forma que a superfície do metal pode ser completamente coberta e quando isso acontece a oxidação do CO é lenta, pois o O<sub>2</sub> não pode ser adsorvido na superfície de Pt de forma significativa. Por isso, a capacidade que a céria possui em estocar oxigênio contribui para a alta conversão em temperaturas baixas. Estes comportamentos decrescentes das curvas de conversão de CO e de seletividade estão de acordo com o encontrado por Wootsch et al.

(2004) com catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> preparados por impregnação. Segundo estes autores, catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnação, apresentam um comportamento oposto a este no intervalo entre 100 e 200°C. Este fato sugere que a capacidade de estocagem de oxigênio da céria interfere nos perfis das curvas de conversão e seletividade.

A partir de 200°C com os catalisadores de 0,6, 1,2 e 3,0% Pt e de 150°C com os demais, as curvas de conversão de CO e de seletividade apresentam um comportamento crescente, enquanto que a conversão de O<sub>2</sub> continua a ser de 100%. Acima de 190°C, a adsorção de CO sobre a Pt já não é muito intensa (KIM et al., 2002) e a relação entre as quantidades de CO e de H<sub>2</sub> adsorvidos ( $\theta_{CO}:\theta_{H_2}$ ) tende a diminuir com o aumento da temperatura. Desse modo, seria esperado que tanto a conversão de CO quanto a seletividade diminuíssem ao invés de aumentar. Portanto, este resultado indica a possível ocorrência de uma outra reação que gere CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> acima de 200°C. A presença de água no meio reacional, produzida pela oxidação do H<sub>2</sub>, pode levar à ocorrência de reação de deslocamento gás-água (*shift*). Como relatado anteriormente, na reação *shift* CO e H<sub>2</sub>O são consumidos e CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> produzidos, o que poderia explicar o aumento nos valores de X<sub>CO</sub> e S<sub>O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub></sub>.

Outro fato a ser notado na Figura 5.20 é que, entre 100 e 150°C, ocorre um aumento da conversão de CO à medida que diminui o teor de platina nos catalisadores. Os melhores valores de conversão de CO (52%) e de seletividade ( $\approx 50\%$ ) são referentes ao composto 0,6% Pt/CeO<sub>2</sub>, enquanto que os resultados menos satisfatórios são apresentados pelo catalisador 5,4%Pt/CeO<sub>2</sub>, que são os de menor e maior teor, respectivamente. Este fato contrasta com o relatado por Manasilp e Gulari (2002) para catalisadores com 1 e 2% de Pt suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por sol-gel e estudados num processo reacional com fluxo de alimentação contendo 1%CO, 1%O<sub>2</sub> e 60% H<sub>2</sub>, no qual a conversão máxima de CO aumentou com o aumento do teor de platina no catalisador para o intervalo de temperatura entre 100 e 200°C, sugerindo que a interação metal suporte também foi relevante naquele caso. Estudos anteriores mostraram que quanto maior o teor de céria, maior a dispersão do metal e de acordo com Pozdnyakova et al. (2006), catalisadores 1%Pt/CeO<sub>2</sub> e 5%Pt/CeO<sub>2</sub>, preparados por impregnação apresentaram grau de dispersão de 62 e 18%, respectivamente. Segundo eles, a 110°C o catalisador 1%Pt/CeO<sub>2</sub> apresentaram conversão de CO e seletividade (65% e 66%) superiores aos valores apresentados pelo catalisador 5%Pt/CeO<sub>2</sub> (59%, 60%), semelhante ao que ocorre com os catalisadores do presente trabalho. Logo, a dispersão também é um fator que interfere nos perfis das curvas de conversão e seletividade.

Acima de 200°C, apesar das curvas tornarem-se crescentes, de um modo geral os catalisadores com menor teor de platina são os que continuam a apresentar melhores resultados.

Em todos os testes catalíticos não houve a formação do metano, indicando que todo o CO reagido converteu-se a CO<sub>2</sub>.

### 5.2.2. Catalisadores de Fe/CeO<sub>2</sub>

As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam as curvas de conversão de CO a CO<sub>2</sub> (XCO), seletividade do oxigênio em relação ao CO (SO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>) e conversão de O<sub>2</sub> (XO<sub>2</sub>) obtidas com os catalisadores Fe/ CeO<sub>2</sub>.

Nota-se que tanto a conversão de CO a CO<sub>2</sub> quanto a seletividade e a conversão de O<sub>2</sub> aumentam com o aumento de temperatura.

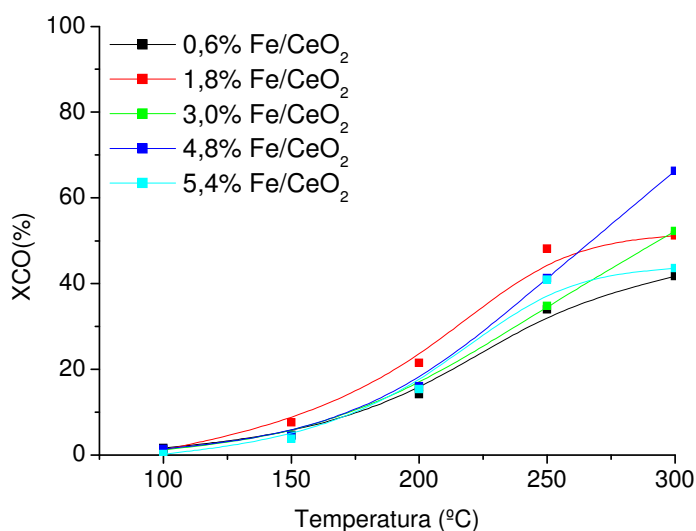


Figura 5.22 – Conversão de CO a CO<sub>2</sub> sobre Fe/CeO<sub>2</sub> para reação PROX

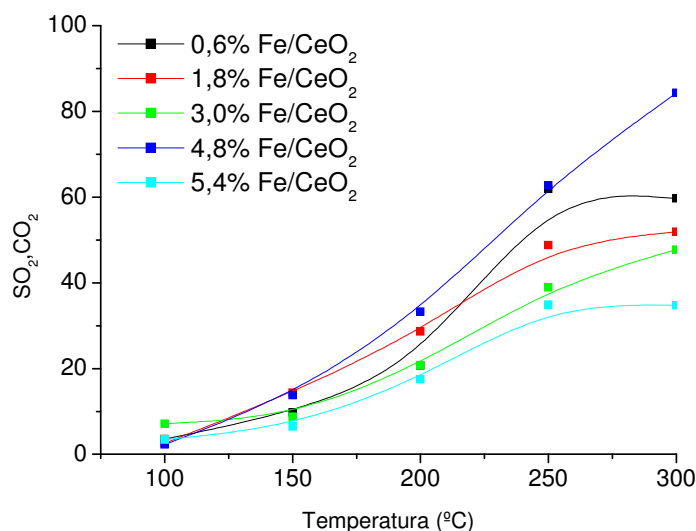


Figura 5.23 – Seletividade  $O_2$  em relação à  $CO$  sobre  $Fe/CeO_2$  para a reação PROX

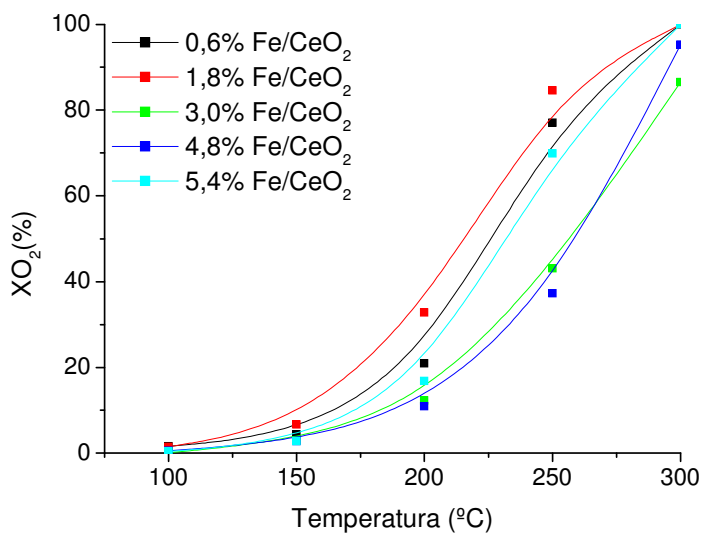


Figura 5.24 – Conversão de  $O_2$  sobre  $Fe/CeO_2$  para a reação PROX

A partir de 200°C, os valores obtidos para a conversão de  $CO$  a  $CO_2$ , conversão de  $O_2$  e seletividade foram razoáveis para todos os catalisadores.

A partir de 150°C a curva de conversão de  $CO$  começa a aumentar, indicando que está havendo formação de  $CO_2$ . Da mesma forma, as curvas de seletividade e de conversão de  $O_2$  também aumentam com a temperatura. Isso indica que mais  $O_2$  está sendo consumido. Este  $O_2$  pode estar reagindo diretamente com o  $CO$  formando  $CO_2$ , ou então pode reagir com o  $H_2$

formando água. No último caso, as elevações na seletividade e na conversão de CO podem ser atribuídas à ocorrência da reação de deslocamento gás-água, que produz CO<sub>2</sub> e hidrogênio.

Analisando-se a figura 5.22 nota-se que a variação no teor de Fe não gera uma grande diferença nos valores de conversão. Até 150°C os catalisadores apresentam valores muito semelhantes. Porém, o catalisador 1,8%Fe/CeO<sub>2</sub> apresentou, em relação aos outros, maior conversão de CO a CO<sub>2</sub> e maior conversão de O<sub>2</sub> em todo intervalo de temperaturas, indicando a existência de um ponto ótimo em relação ao teor de ferro.

### 5.2.3 Catalisadores de Fe-Pt/CeO<sub>2</sub>

As figuras 5.25 e 5.26 mostram as curvas de conversão CO a CO<sub>2</sub> (XCO) e de seletividade (SO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>) relativas aos catalisadores bimetálicos Pt-Fe/CeO<sub>2</sub>. A conversão de O<sub>2</sub> (XO<sub>2</sub>), não mostrada, foi de 100% para os catalisadores bimetálicos com teores de 3,0, 4,2 e 5,4% Pt em todo o intervalo de temperatura. Para o catalisador com teor de 0,6%Pt nas temperaturas de 100 e 150°C os valores de XO<sub>2</sub> foram de 71,4 e 95,6%, respectivamente, e de 100% para as demais temperaturas estudadas. Para o catalisador com teor de 1,2%Pt a XO<sub>2</sub> a 100°C foi 39,1% e igual a 100% nas demais temperaturas.

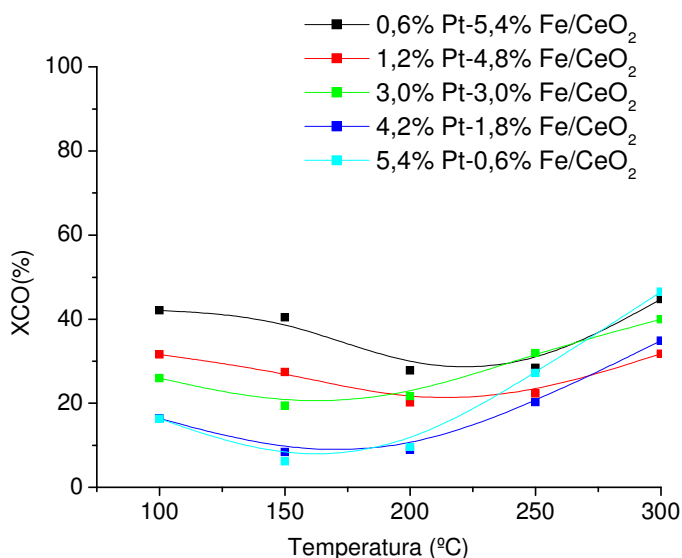


Figura 5.25 – Conversão O<sub>2</sub> sobre Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX



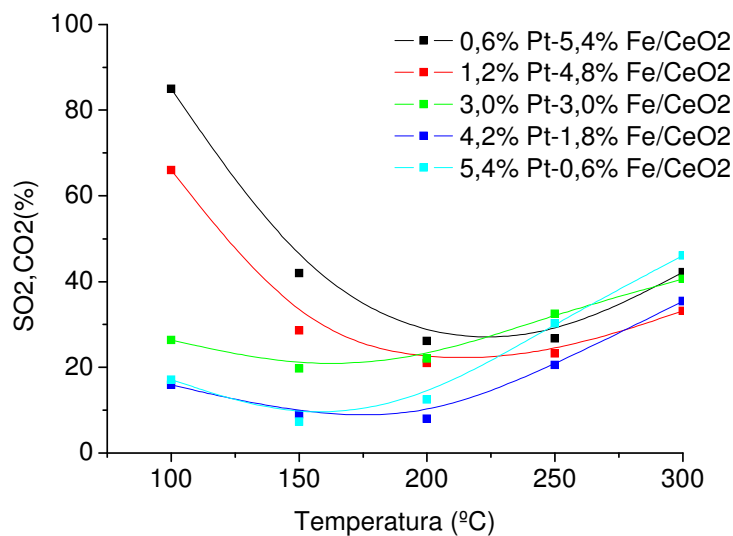


Figura 5.26 – Seletividade O<sub>2</sub> em relação à CO sobre Pt-Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

Observa-se que até 150°C a conversão de CO com os catalisadores bimetálicos aumentam à medida que o teor de platina diminui, ocorrendo o mesmo com a seletividade até 175°C. Este comportamento é semelhante ao dos catalisadores monometálicos de platina.

#### 5.2.4. Efeito da adição de ferro

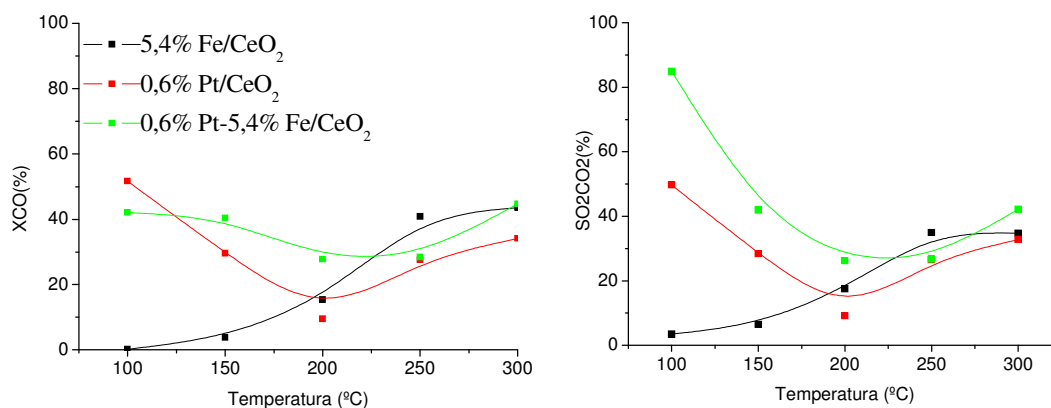


Figura 5.27 – Conversão e seletividade sobre 0,6%Pt/CeO<sub>2</sub>, 5,4% Fe/CeO<sub>2</sub> e 0,6%Pt-5,4%Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

A figura 5.27 apresenta os dados de conversão de CO a CO<sub>2</sub> e de seletividade para os catalisadores 0,6%Pt/CeO<sub>2</sub>, 5,4%Fe/CeO<sub>2</sub> e 0,6%Pt-5,4%Fe/CeO<sub>2</sub>. Comparando-se o catalisador bimetálico em relação ao respectivo monometálico de platina, nota-se um aumento na conversão no intervalo de 125 a 300°C e 300°C e um aumento na seletividade em todo o intervalo de temperatura.

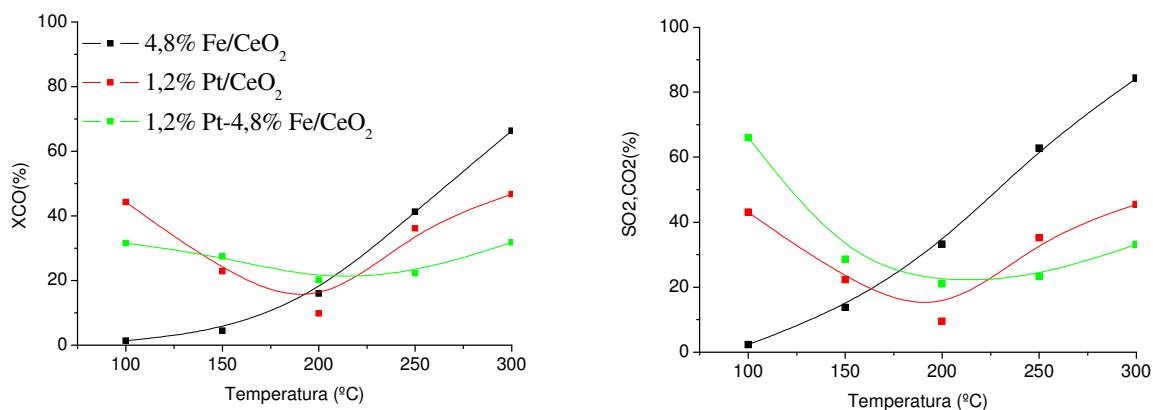


Figura 5.28 – Conversão e seletividade sobre 1,2%Pt/CeO<sub>2</sub>, 4,8% Fe/CeO<sub>2</sub> e 1,2%Pt-4,8%Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

De acordo com a figura 5.28, com o catalisador 1,2%Pt-4,8% Fe/CeO<sub>2</sub> a atividade aumentou ligeiramente no intervalo de 150 a 175°C, e a seletividade aumentou no intervalo de 100 a 225°C com a adição de ferro. Porém, salienta-se como já descrito anteriormente, que a conversão de oxigênio caiu de 100% para o catalisador não promovido a 100°C para 39,1% para o catalisador bimetálico.

Observando as figuras 5.29 a 5.31 fica claro que, para estes catalisadores, tanto a conversão quanto a seletividade se mostraram superiores em relação aos catalisadores monometálicos de platina.

Todos os catalisadores bimetálicos de Pt tornaram-se bem mais seletivos do que os respectivos monometálicos. De acordo com Korotkikh et al. (2000), a conversão de CO a 90°C sobre catalisadores com 5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é claramente reforçada quando se adiciona ferro como promotor. A seletividade, por sua vez, é semelhante para ambos os catalisadores, sendo um pouco maior para os bimetálicos. Isto indica que a adição deste promotor reforça tanto a reação de oxidação do CO, pois aumenta a conversão, quanto à de H<sub>2</sub> pelo fato da seletividade não ter sido muito alterada. Este fato pode ser atribuído ao fornecimento de oxigênio

dissociado do óxido de metal promotor, melhorando ambas as taxas de oxidação. No presente trabalho, em todos os casos, a seletividade apresentou uma significativa mudança.

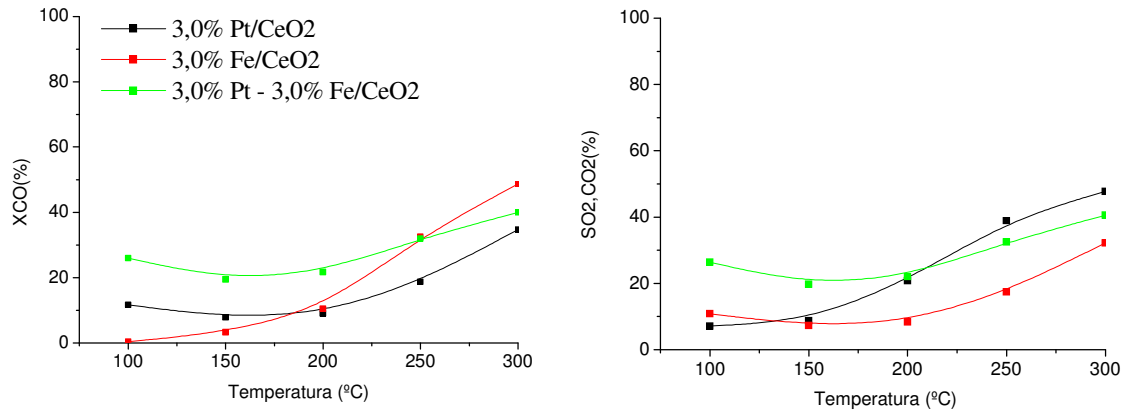


Figura 5.29 – Conversão e seletividade sobre 3,0%Pt/CeO<sub>2</sub>, 3,0%Fe/CeO<sub>2</sub> e 3,0%Pt - 3,0%Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

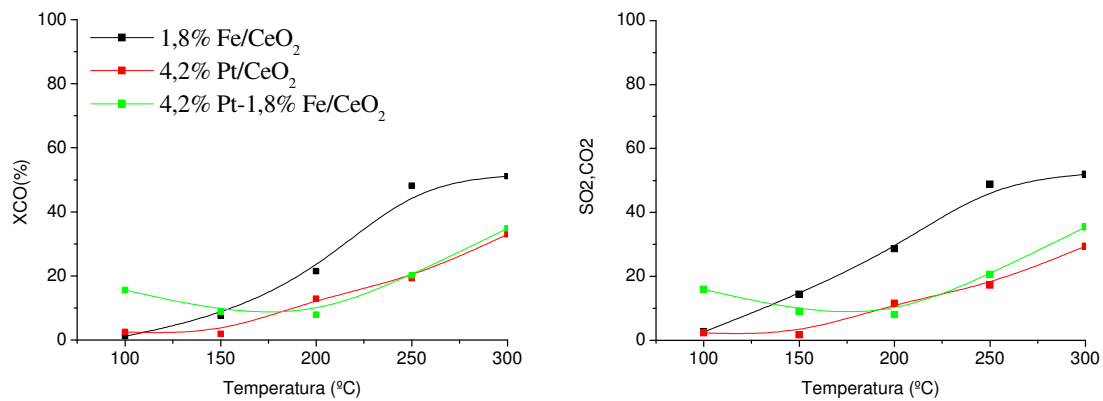


Figura 5.30 – Conversão e seletividade sobre 4,2%Pt/CeO<sub>2</sub>, 1,8% Fe/CeO<sub>2</sub> e 4,2%Pt-1,8%Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

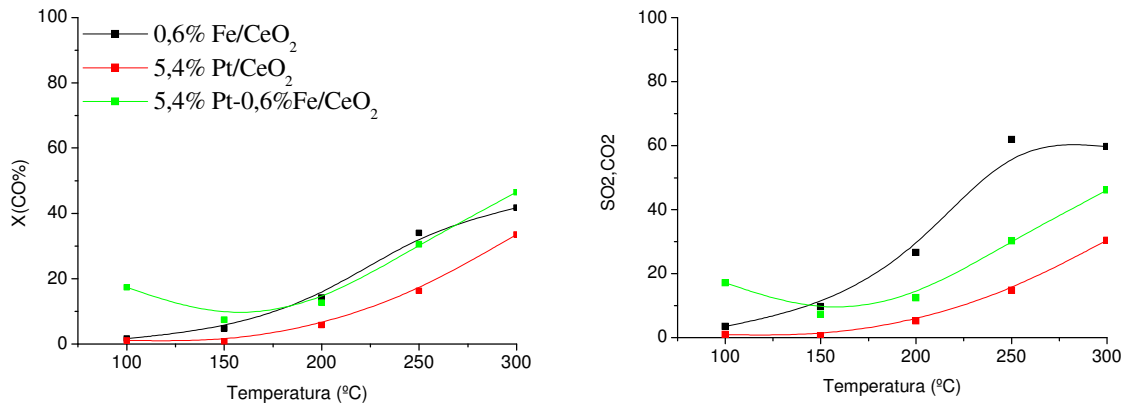


Figura 5.31 – Conversão e seletividade sobre 5,4Pt/CeO<sub>2</sub>, 0,6% Fe/CeO<sub>2</sub> e 5,4%Pt-0,6%Fe/CeO<sub>2</sub> para a reação PROX

Tanto a conversão de CO quanto a seletividade aumentaram em todos os casos.

O catalisador que apresentou maior aumento na conversão e na seletividade foi o de 3,0% Pt- 3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>. Isto sugere que pode haver uma concentração ótima de ferro em relação à de platina que leve à uma maior conversão e seletividade.

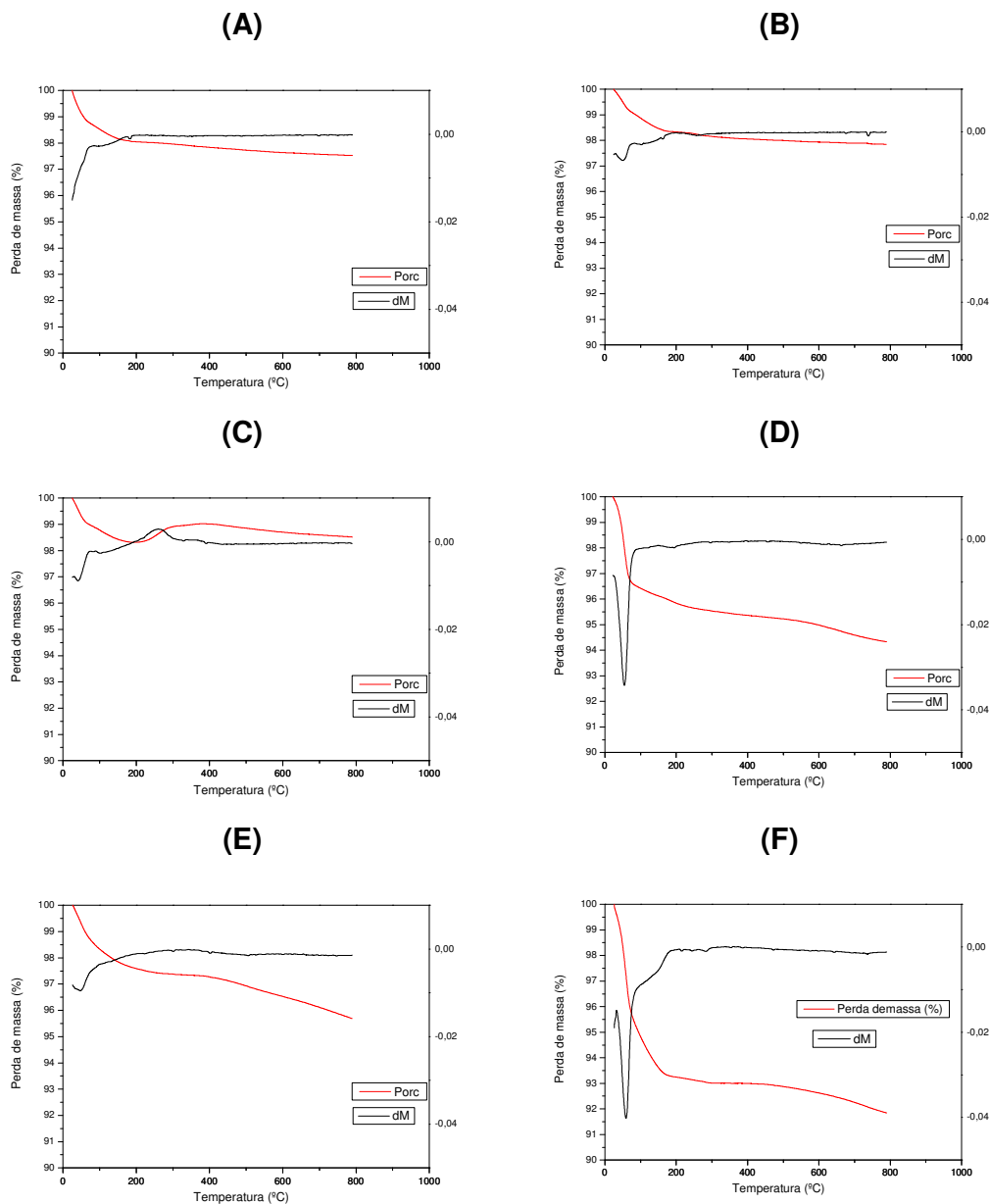
De acordo com Kotobuki et al (2005), catalisadores de Pt-Fe/M adsorvem menos CO e mais O<sub>2</sub> do que o catalisador Pt/M. Segundo estes autores, a adição de ferro é eficiente para modificar a relação de CO e O<sub>2</sub> adsorvidos, mas não interfere na adsorção de H<sub>2</sub>.

#### 5.1.4. Análise Termogravimétrica (ATG)

Os resultados das análises de ATG para os catalisadores depois da reação PROX são apresentados na figura acima, na qual pode-se observar a porcentagem de perda de massa (%) em função da temperatura (°C). Curvas da derivada de massa em relação à temperatura (dm/dT) também são apresentadas nessa figura.

Os catalisadores apresentam comportamento semelhante, com uma perda mais acentuada de massa até por volta de 200°C. O ganho observado para o catalisador 5,4%Fe/CeO<sub>2</sub> pode estar relacionado com a reoxidação dessa amostra, que ainda poderia estar parcialmente reduzida após ser retirada do reator.

Nas temperaturas inferiores a 200°C, a variação de massa pode ser atribuída perda de líquidos retidos, como a água e entre 600-790°C, podem estar relacionadas à gaseificação de coque.



**Figura 5.20** - Gráficos de ATG depois da reação PROX: (A)  $\text{CeO}_2$ , (B) 0,6% Fe/ $\text{CeO}_2$ , (C) 5,4% Fe/ $\text{CeO}_2$ , (D) 1,2% Pt/ $\text{CeO}_2$ , (E) 5,4% Pt/ $\text{CeO}_2$ , (F) 3,0% Pt-3,0% Fe/ $\text{CeO}_2$

A Tabela 5.4 apresenta o cálculo das perdas de massa das amostras após 200°C, que podem ser atribuídas à presença de carbono. O sinal negativo indica a remoção de carbono depositado e conseqüente perda de massa, e o sinal positivo indica ganho de massa devido a oxidação de alguma espécie reduzida.

Tabela 5.5 – Perda de massa das amostras após 200°C.

Amostra	$\Delta m(\%)$	$\Delta m(\text{mg})$
CeO <sub>2</sub>	-0,1592	-0,52303
0,6%Fe/CeO <sub>2</sub>	-0,48385	-0,1463
5,4%Fe/CeO <sub>2</sub>	0,19588	0,059
1,2%Pt/CeO <sub>2</sub>	-1,50496	-0,4562
5,4%Pt/CeO <sub>2</sub>	-1,90303	-0,5721
3,0%Pt-3,0%Fe/CeO <sub>2</sub>	-1,39916	-0,4208

A deposição de carbono foi maior nos catalisadores de platina quando comparados aos de ferro. O suporte CeO<sub>2</sub> apresentou uma menor deposição de carbono em relação às amostras.

## 6. CONCLUSÕES

Nas análises de DRX não foram observados picos de difração referentes aos metais Fe e Pt, sugerindo que estes podem estar altamente dispersos em partículas não detectáveis por DRX.

As análises de áreas BET mostraram que os catalisadores apresentaram uma área menor em relação à do suporte puro, o que pode ser devido ao recobrimento parcial da superfície da céria pelos óxidos dos metais.

No suporte céria, os picos de redução observados em temperaturas elevadas são devidos à redução da céria bulk, enquanto os de baixas temperaturas são devidos à céria superficial.

No catalisador 0,6% Fe/CeO<sub>2</sub> além dos picos referentes à redução do suporte, há também um pico que pode estar relacionado à redução da hematita a magnetita. Nos demais catalisadores de Fe/CeO<sub>2</sub> foram observados, além desses picos, outros dois relacionados à redução do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO e do FeO a Fe<sup>0</sup>.

Nos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> encontrou-se um pico referente à redução de Pt juntamente com a redução de parte da céria superficial (172-256°C). Este pico deslocou-se para temperaturas menores com o aumento do teor de platina, sugerindo que há uma forte interação metal/suporte.

Nos catalisadores bimetálicos, picos referentes à redução do óxido de ferro não aparecem em todos os catalisadores, muito provavelmente devido à escala do gráfico que, com o aumento do teor de platina, torna os picos relacionados à redução do ferro imperceptíveis. Além disso, observa-se também que os picos referentes à redução da platina ocorrem a temperaturas menores quando comparados aos respectivos catalisadores monometálicos, sugerindo que interferência do ferro na temperatura de redução do óxido de platina.

Os ensaios catalíticos mostraram que para catalisadores monometálicos de platina, a conversão de CO e a seletividade decrescem até temperaturas em torno de 200°C e acima dessa as curvas de conversão e seletividade tornam-se crescentes, sugerindo a ocorrência da reação *shift*. Além disso, a conversão de CO e a seletividade aumentam à medida que o teor de platina diminui e a conversão de O<sub>2</sub> é sempre próxima a 100%. Dessa forma, o catalisador 0,6%Pt/CeO<sub>2</sub> foi o que apresentou um melhor desempenho, com conversão máxima de 52% e seletividade de 40% a 100°C.

Já para os catalisadores Fe/CeO<sub>2</sub>, tanto a conversão de CO a CO<sub>2</sub> quanto a seletividade e a conversão de O<sub>2</sub> aumentam com o aumento de temperatura e a variação no teor de Fe não gera uma grande diferença nos valores de conversão. O catalisador 1,8%Fe/CeO<sub>2</sub> apresentou, em relação aos outros catalisadores, maior conversão em todo intervalo de temperatura. Isso sugere que as partículas de Fe podem estar mais dispersas neste catalisador quando comparado com os demais.

Os catalisadores bimetálicos apresentaram durante o ensaio catalítico um comportamento semelhante aos monometálicos de platina, porém a conversão de CO foi maior nos bimetálicos. Quanto à seletividade, enquanto os catalisadores bimetálicos com teores de 3,0, 4,2 e 5,4% de Pt apresentaram uma alta na taxa de seletividade, os bimetálicos com teores de 0,6 e 1,2% Pt apresentaram uma queda em relação aos monometálicos de platina.

Pode-se sugerir então, que nos catalisadores 3,0, 4,2 e 5,4%, a adição de ferro promoveu mais a reação oxidação do CO e nos catalisadores 0,6 e 1,2%Pt a reação mais promovida foi a oxidação do H<sub>2</sub>.

O catalisador que apresentou maior aumento na conversão e na seletividade foi o de composição 3,0% Pt- 3,0%Fe/CeO<sub>2</sub>. Este fato sugere que pode haver uma concentração ótima de ferro em relação à concentração de platina, que leve a uma maior conversão e seletividade.



## **7. SUGESTÕES**

As sugestões para continuidade do trabalho são apresentadas a seguir:

- Sintetizar os materiais sólidos por outras técnicas, como sol-gel e precipitação, visando obtenção de área superficial específica mais alta que a alcançada pela técnica de impregnação;

- Abordar outras técnicas de caracterização, como Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Difusa, para estudo da interação dos reagentes com a superfície do catalisador, e Microscopia Eletrônica de Transmissão para determinação da dispersão e da forma e tamanho das partículas metálicas suportadas;

- Adição de CO<sub>2</sub> e/ou H<sub>2</sub>O nos gases de alimentação da reação de PROX-CO, a fim de verificar possíveis efeitos inibidores na conversão do CO e na seletividade da reação.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ACRES, G.J.K.; FROST, J.C.; HARDS G.A.; POTTER, R.J.; RALPH, T.R.; THOMPSETT, D.; BURSTEIN, G.T.; HUTCHINGS, G.J. **Electrocatalysts for fuel cells**. *Catalysis Today* v.38, p.393-400, 1997.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts**. *Applied Catalysis A: General* 241, p. 261-269, 2003

AYASTUY, J.L.; GIL-RODRÍGUEZ, A.; GONZÁLES-MARCOS, M.P.; GUTIÉRREZ-ORTZ, M.A. **Effect of process variables on Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst Behaviour for the PROX reaction**. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, p.2231-2242, 2006.

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. **Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações**. *Química Nova* 30, p.189-197, 2007.

ARMOR, J.N. **The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>**. *Applied Catalysis A: General*, 21, p.159-176, 1999.

AVGOUROPOULOS, G.; THEOPHILOS, I.; PAPADOPOULOU, C.; BATISTA, J.; HOCEVAR, S.; MATRALIS, H. K. **A comparative study of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen**. *Catalysis Today* 75, p.157-167, 2002.

AVGOUROPOULOS G.; PAPAVALIOU, J.; THEOPHILOS, I. **PROX reaction over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst with reformat gas containing methanol**. *Catalysis Communications*, 9, p.1656-1660, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>

BERNAL, S.; CALVINO, J.J.; CIFREDO, G. A.; GATICA, J. M.; OMIL, J.A.P. J.; PINTADO M.; **Hydrogen chemisorption on ceria: influence of the oxide surface area and degree of reduction**. *J. Chem. Soc.* 89, p.3499-3505, 1993

Bethke, G.; Kung, H. **Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**. *Appl. Catal. A: Gen.* 194, p.43-53, 2000.

BICKFORD, E. S.; VELU, S.; SONG, C. **Nano-structured CeO<sub>2</sub> supported Cu-**

**Pd bimetallic catalysts for the oxygen-assisted water–gas-shift reaction.** *Catalysis Today* 99, p.347–357, 2005.

BROWN, M.L.Jr.; GREEN, A.W.; COHN, G.; ANDERSEN, H.C. **Purifying Hydrogen by Selective Oxidation of Carbon Monoxide.** *Ind. Eng. Chem.* 52, p.841, 1960.

CATALUÑA, R.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. **Caracterização de catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO.** *Química Nova* 24, p. 55-59, 2001.

CAVALHEIRO, E.T.G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G.O. **A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas.** *Química Nova*, 3, p.305-308, 1995.

CHIN, Soo Yin; ALEXEEV, Oleg S.; AMIRIDIS Michael D. **Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over Ru catalysts.** *Applied Catalysis A: General* 286, p.157-166, 2005.

CONTE, M., IACOBAZZI, A. ROCHETTI, M., VELLONE, R., **Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives.** *Journal of Power Sources*, 100, 171, 2001.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. **Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy* 32, p.55-66, 2007.

DIAS, J. A. C; ASSAF, J.M. **Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals.** *Journal of Power Sources*, 130,106-110, 2004.

DICKS, A.F. **Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow.** *Journal of Power Sources* 61, 113-124, 1996.

EYRE, N. J.; OZDEMIROGLU, E.; PEARCE, D. W. e STEELE, P. **Fuel and Location Effects on the Damage Costs of Transport Emissions.** *Journal of Transport Economics and Policy* 31, p.5-24, 1997.

ERSOZ, A.; OLGUN, H.; OZDOGAN, S. **Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells.** *Journal of Power Sources* 154, 67-73, 2006.

FARRAUTO, R.J.; BARTHOLOMEW, C.H. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. 1. ed. Londres: Blackie Academic & Professional, 1997.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. **Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions**. *Journal of Power Sources* 87, p.28-38, 2000.

SILVA, T.F. DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA REFORMA E OXIDAÇÃO COMBINADAS DO GÁS NATURAL. *Dissertação de mestrado* – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2003

FU, Q.; KUDRIAVTSEVA, S.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI STEPHANOPOULOS, M. **Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction**. *Chemical Engineering Journal* 93, p.41-53, 2003.

GHENCIU, Anca Faur. **Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 389-399, 2002.

GOLUNSKI, Stanislaw E.; HATCHER, Helen A.; RAJARAM, Raj R. **Origins of low-temperature three-way activity in Pt/CeO<sub>2</sub>**. *Applied Catalysis B: Environmental* 5, p.367-376, 2005.

HARUTA, M. **Size-and support-dependency in the catalysis of gold**. *Catalysis Today* 36, p.153-166, 1997.

HOANG, D. L.; FARRAGE, S.A.-F.; RADNIK, J.; POHL, M.-M.; SCHNEIDER, M.; LIESKE, H.; MARTIN A. **A comparative study of zirconia and alumina supported Pt and Pt-Sn catalysts used for dehydrocyclization of n-octane**. *Applied Catalysis A: General*, 333, p.67-77, 2007.

International Energy Agency. Disponível em: <http://www.iea.org>;

KAHLICH, M.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. **Kinetics of the selective Low-Temperature Oxidation of CO in H<sub>2</sub> Rich Gas over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. *Journal of Catalysis* 182, p.430-440, 1999.

KAHLICH, M. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM R. J. **Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. *Journal of Catalysis* 171, p. 93-105, 1997.

- KIM, D.H.; Lim, M. S., **Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts.** *Applied Catalysis a - General* **224**, p.27-38, 2002.
- KOROTKIKH, O.; FARRAUTO, R. **Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: Fuel cell applications.** *Catalysis Today* **62**, p. 249-254, 2000.
- KOTOBUKI, Masashi; WATANABE, Akiko; UCHIDA, Hiroyuki; YAMASHITA, Hisao; WATANABE, Masahiro. **Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt-Fe/mordenite catalysts.** *Journal of Catalysis* **236**, p.262-269, 2005.
- LIU, Xinsheng; KOROTKIKH, Olga; FARRAUTO, Robert. **Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst.** *Applied Catalysis A: General* **226**, p.293-303, 2002.
- LIU, Chen-Wei; WEI, Yu-Chen; WANG, Kuan-Wen. **Preparation and surface characterization of Pt-Au/C cathode catalysts with ceria modification for oxygen reduction reaction.** *Electrochemistry Communications* **11**, p.1362-1364, 2009.
- LÖFFLER, D. G.; TAYLOR, K.; MASON, D. **A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen.** *Journal of Power Sources* **117**, p.84-91, 2003.
- LOPES, T.; CONZALEZ, E.R. **Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons.** *Química Nova* **31**, p.551-555, 2008.
- LUNSFORD, J.H. **Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century.** *Catalysis Today*, **63**, p. 165-174, 2000.
- MALUF, S. S; ASSAF, E. M; ASSAF, J. M. **Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano.** *Química Nova* **26**, p.181-187, 2003.
- MANASILP, A; GULARI, E. **Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications.** *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, p.17-25, 2002.
- MARINO, Fernando; DESCORME, Claude; DUPREZ Daniel. **Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX).** *Applied Catalysis B: Environmental* **54**, p.59-66, 2004.

MARTINS, Tereza S.; HEWER Thiago L. R.; FREIRE Renato S. **CÉRIO: PROPRIEDADES CATALÍTICAS, APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E AMBIENTAIS.** Química Nova 8, p. 2001-2006, 2007

MONYANON, Sutarawadee; PONGSTABODEE, Sangobtip; LUENGNARUEMITCHAI, Apanee. **Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt, Au monometallic catalyst, and Pt–Au bimetallic catalyst supported on ceria in hydrogen-rich reformat.** Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 38. p. 435–441, 2007.

MUCCILLO, E. N. S.; PORFÍRIO, T. C.; TADOKORO, S. K.; REY, J. F. Q.; ROCHA, R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO R. **Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas.** Cerâmica 51, p.157-162, 2005.

OH, S.H.; SINKEVITCH R.M. **Carbon-Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel-Cell Feedstreams by Selective Catalytic-Oxidation.** Journal of Catalysis 142, p. 254-262, 1993.

OH,H.S., YANG, J. H., COSTELLO, C. K., WANG, Y. M., BARE, S. R., KUNG M. C. **Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts.** Journal of Catalysis 210, p.375-386, 2002.

OMATA, Kohji; KOBAYASHI, Yasukazu; YAMADA Muneyoshi. **Artificial neural network-aided design of Co/SrCO<sub>3</sub> catalyst for preferential oxidation of CO in excess hydrogen.** Catalysis Today 117, p.311-315, 2006.

OMATA, Kohji; KOBAYASHI, Yasukazu; YAMADA Muneyoshi. **Artificial neural network aided virtual screening of additives to a Co/SrCO<sub>3</sub> catalyst for preferential oxidation of CO in excess hydrogen.** Catalysis Communications 8, p.1-5, 2007

PARK E. D.; LEE D.; LEE H. C. **Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream.** Catalysis Today 139, p.280-290, 2009.

Portal Ambiente Brasil. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>

Portal H<sub>2</sub>. disponível em: <<http://www.portalh2.com.br>>

POZDNYAKOVA, O.; TESCHNER D.; WOOTSCH, A.; KRÖHNERT, J.; STEINHAEUER, B.; SAUER, H.; TOTH, L.; JENTOF, F. C.; KNOP-GERICKE, A.; PAÁL, Z.; SCHLÖGL, R. **Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I:**

**Oxidation state and surface species on Pt/CeO<sub>2</sub> under reaction conditions.** Journal of Catalysis 237, p. 1-16, 2006.

RAO, G. Ranga. **Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR.** Bulletin of Materials Science 22, p.89-94, 1999.

ROBERTS, G. W.; CHIN, P.; SUN, X; SPIVEY, J. J.; **Preferential oxidation of carbon monoxide with Pt/Fe monolithic catalysts: interactions between external transport and the reverse water-gas-shift reaction.** Applied Catalysis B: Environmental 46, p.601-611, 2003.

SANCHEZ, R. M., UEDA, A., TANAKA, K. H. M. **Selective Oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxides.** Journal of Catalysis 168, p.125-127, 1997.

SCHUBERT, M.M., KAHLICH M. J., H.A. GASTEIGER H. A., BEHM R.J. **Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in-situ DRIFTS study.** Journal of Power Sources, 84 p.175-182, 1999.

SONG, C. S. **Fuel Processing for low temperature and high temperature Fuel Cells- challenges, and opportunities for sustainable Development in the 21<sup>st</sup> century.** Catalysis Today, 77, p. 17-49, 2002.

TENG, Y.; SAKURAI H.; UEDA, A.; KOBAYASHI, T. **Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts.** International Journal of Hydrogen Energy 24, p.355-358, 1999.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Células a Combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade.** Química Nova 12, 268-272, 1989.

WATANABE, M.; UCHIDA H.; IGARASHI H.; SUZUKI M. **Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reformed Gases.** Chemistry Letters 24, p. 21-22, 1995.

WATANABE, Masahiro; UCHIDA, Hiroyuki; OHKUBO, Kyoko; IGARASHI, Hiroshi. **Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/zeolite catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental 46, p.595-600, 2003.

WENDT H.; GÖTZ M.; LINARDI M. **Tecnologia de células à combustível.** Química Nova 23, p.538-546, 2000.

WOOTSCH, Attila; DESCORME, Claude; DUPREZ Daniel. **Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts.** Journal of Catalysis 225, p.259-266, 2004.

ZHOU, Enhanced; WANG, Xun; SUN, Xiaoming; PENG, Qing; LI, Yadong. **Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes.** Journal of Catalysis 229, p.206-212, 2005.