CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA EM NIÓBIA PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO - SELOX

Nathália Tavares Costa

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

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Deborah Vargas César

Rio de Janeiro
Abril de 2016

CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA EM NIÓBIA PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO - SELOX

Nathália Tavares Costa

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

Examinada por:

_____
Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

_____
Profª. Deborah Vargas César, D.Sc.

_____
Prof. Martin Schmal, D.Sc.

_____
Profª. Fátima Maria Zanon Zotin, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
ABRIL DE 2016

Costa, Nathália Tavares

Catalisadores de platina suportada em nióbia para oxidação seletiva de CO - SELOX/ Nathália Tavares Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XX, 156 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fábio Souza Toniolo

Deborah Vargas César

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 138 – 149.

1. Nióbia. 2. Platina. 3. Monóxido de carbono 4. SELOX 5. Estudo cinético I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Tenho a impressão de ter sido
uma criança brincando à beira mar,
divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa
ou uma concha mais bonita que as outras,
enquanto o imenso oceano da verdade
continua misterioso diante de meus olhos.”

Isaac Newton

Aos meus pais, Betânia e Carlos, por todo amor, carinho,
apoio e esforço dedicados durante toda minha vida.
Ao Lucas pelo grande amor, paixão e companheirismo,
por me fazer bem só de estar por perto
e por sempre me proporcionar tantos momentos felizes.

AGRADECIMENTOS

É tão bom quando alguém sente gratidão por algo que fizemos! Escrever os agradecimentos com certeza foi a parte que me deixou mais feliz! Mais feliz ainda quando vi quantas pessoas estiveram envolvidas para que eu obtivesse sucesso e concluísse essa etapa! Saibam que sem vocês não isso seria possível! Serei eternamente grata!

Primeiramente, agradeço ao meu anjo protetor que nunca deixou de me acompanhar, afastando-me de todo mal e iluminando meus pensamentos e caminho.

Agradeço a todos meus familiares que sempre torceram pelo meu sucesso e me deram apoio quando mais precisei. Mãe, se tem uma pessoa que me inspira é você! Agradeço por todo amor, sacrifícios, apoio, carinho, reflexões e amizade… Obrigada por sempre me mostrar que o sucesso é alcançado com muito trabalho e bondade! Sem dúvida, você é minha principal incentivadora! Pai, obrigada por ser sempre tão carinhoso, por me paparicar tanto e por lutar sempre por mim! Tudo isso trouxe muito conforto ao meu coração apertado! Agradeço ao meu xodozinho, minha vovó amada, que fez tantas orações e comidinhas gostosas! Agradeço às minhas tias Branca, Karine, Kênia, Lu e Michele, que sempre estiveram por perto me dando carinho, apoio e conselhos! Agradeço também ao meu avô (*in memoriam*) que reconheceu que o maior tesouro da vida é a família! Agradeço também à Gra e à Regina, que sempre estiveram na torcida para que tudo desse certo!

Ao Lucas, eu nem tenho palavras para agradecer! Apenas dizer obrigada não representa tudo possível e impossível que você fez e sempre faz por mim! Não tenho dúvidas de que sem você eu não conseguiria! Espero conseguir retribuir todo amor, carinho, colo, amizade, alegrias, incentivos, mimos, entre tantas outras coisas boas, que você me dedica! Simplesmente digo que te amo profundamente e que continuemos sempre juntos, porque quero estar ao seu lado até ficarmos bem velhinhos! Somos perfeitos juntos!

Agradeço aos meus orientadores, Fabio e Deborah, que confiaram em meu trabalho e em meu potencial. Obrigada pela dedicação, disposição em ensinar e esclarecer dúvidas, pelo incentivo nos momentos difíceis e de desânimo e a todos os ensinamentos.

Agradeço a todos os integrantes do NUCAT: Alessandra, Antônio Roberto (Gordinho), Ayr, Carlos André, Célio, Edmário, Evelyn, Júnior, Leandro, Leila, Letícia, Luana, Lucas, Marcos Anacleto, Marta, Pri Magalhães, Rodrigo Bonfim, Sidnei e Thaylane por

todo suporte técnico, auxílio durante as análises e momentos de alegria e descontração. Um agradecimento especial à Dora, por sempre estar disposta a ajudar, por alegrar nosso dias com chocolates e por todos os conselhos e risadas. Também agradeço especialmente ao Macarrão, por parar tudo que estava fazendo pra me "salvar" tantas vezes quando os equipamentos davam problema e por elogiar meu bronze todos os dias! Hahah E agradeço ao Carlos, por toda ajuda com a unidade!

Agradeço imensamente aos grandes amigos que o PEQ e o NUCAT me deram: Flavinha, Peter, Brackmann! Flavinha, você me ajudou sobremaneira (rs) durante todo o mestrado! Seja com o Word, com conselhos, nas disciplinas, no laboratório, nas tequilas… Minha admiração e carinho por você são infinitos! Peter, ou melhor, leke, agradeço por me mostrar todos aqueles cachorros e tantas outras coisas engraçadas que me trouxeram sorrisos sinceros e deixaram os dias mais alegres! Além do estrogonofe, claro! Vc é show! Brackmann, você é simplesmente demais! Meu agradecimento é pouco pra retribuir toda a ajuda, desabafos e incentivo que você me proporcionou! Torço muito por você, guri!

Agradeço profundamente aos amigos excepcionais do #BONDE que tornaram as caronas sempre divertidas e agregaram muitas risadas, conselhos, esportes, apoio, carnavais, levianos… Marcos, vulgo Rui, você é sensacional! Esse agradecimento é pequeno perto da minha amizade e consideração por você! Marcos, vulgo Bruna Marina, guardarei aquele primeiro pedaço de bolo para sempre no meu coração!! Mari G., minha versão morena, você me mostrou o lado circense do Rio durante nossas incríveis aulas de tecido acrobático! Estarei longe, mas não se esqueça do "Anda! É sua vez, Mari! Sem preguiça!" Heheh… Huds, você mora naquele coração que eu rabiscava no seu caderno em todos os momentos que você me ajudava com a maior boa vontade do mundo! Mari C., prometo tentar fazer aquela pose pra foto!! Hauhau Ioná, sem você esse bonde não seria sério e pontual! Tudo bem que no final virou bagunça! Rs Todos vocês, sem dúvida, se tornaram membros da minha família!! Vocês são demais!!

Ao pessoal da ilha e da G-130/140, meu muito obrigada por me acolherem na reta final, especialmente Sr. Ênio, Dona Jorgina, Debs e Tahyná; por me ajudarem com a parte de modelagem e estimação de parâmetros, principalmente Huds, Guilherme e Iza. Um agradecimento especial ao Tiago, que além de companheiro no NUCAT tornou-se um ótima companhia nas voltas pra casa!

Agradeço por ter conhecido a Ju, coisinha linda, que cuidou de Bi tantas vezes com muito carinho! Ju, nossa amizade é para sempre! Adoro você demais da conta! Agradeço também a Bia, que fez com a fase das disciplinas ficassem mais engraçadas e regadas a salaminho e Buds! E a você Fer, pode contar com minha amizade também! Você é muito especial!

Agradeço ao Casaverde, que se tornou um grande amigo e me apresentou tantos lugares legais do Rio; aos meus vizinhos queridos, Cida e Sr. Pedro, que me trataram como filha! E ao Paulo Luz por todos os conselhos!

Agradeço às minhas amadas FRIENDS, Ana, Dani, Debrinha, Gal *(in memoriam)*, Lovinha, Maris e Ruka que mesmo distante sempre me confortaram e tornaram os feriados e fins de semana tão carinhosos! E Lovinha, Leve Quitandinha que nos aguarde!!

Agradeço aos amigos de longa data que moram no meu coração e que sempre enviaram boas energias: Andrézin, Cássia, Gabi Vilas Boas, Ju e Marcelão.

Agradeço a Stefânia que, com toda disposição, me ajudou no tratamento estatístico dos dados.

Agradeço a Sandra do INMETRO pela realização das análises de MET.

Agradeço à CBMM que gentilmente forneceu nióbio metálico.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para conclusão dessa etapa. E que etapa! Rs

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

CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA EM NIÓBIA PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO – SELOX

Nathália Tavares Costa

Abril/2016

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Deborah Vargas César

Programa: Engenharia Química

O Brasil é o principal produtor de nióbio do mundo, porém toda essa riqueza é mal aproveitada. Materiais de Nb são promissores em diferentes reações de interesse industrial, inclusive aplicações catalíticas. No presente trabalho, investigou-se a atividade catalítica de materiais de Pt suportada em nióbia micro (Nb_2O_5) e nanoestruturaturada (Nb_2O_5-nano) na reação de oxidação seletiva de CO (SELOX). Difração de raios-X, redução à temperatura programada, microscopia eletrônica e espectroscopia na região do infravermelho foram determinantes para detecção da presença de diferentes tipos de sítios de platina nos catalisadores. Para Pt/Nb_2O_5, foi visto que não existe competição entre CO e O_2 pelos sítios Pt^0. As baixas atividades catalíticas de Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano foram relacionadas à dificuldade de retirar as moléculas de CO linearmente adsorvidas em Pt e à presença de poucos sítios ativos expostos, respectivamente. No estudo cinético realizado para Pt/Nb_2O_5, foi constatado que o efeito das pressões parciais de O_2 e CO sobre o TOF_{CO} varia com a temperatura e com as concentrações dos reagentes e que TOF_{CO2} é menor do que a TOF_{H2O}. Ainda que nenhum dos três modelos testados se mostrou totalmente adequado, a compreensão dos resultados possibilitou a proposição de uma rota reacional para a reação SELOX em catalisadores Pt suportada em nióbia, nas condições estudadas.

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

PLATINUM CATALYSTS SUPPORTED ON NIOBIA FOR SELECTIVE OXIDATION OF CO – SELOX

Nathália Tavares Costa

April/2016

Advisors: Fabio Souza Toniolo
Deborah Vargas César

Department: Chemical Engineering

Brazil is the main producer of niobium in the world, but all this wealth is poorly used. Nb materials are promising in various reactions of industrial interest, including catalytic applications. In this study, we investigated the catalytic activity of Pt materials supported micro (Nb_2O_5) and nanostructured (Nb_2O_5-nano) niobia in the selective oxidation reaction of CO (SELOX). X-ray diffraction, temperature programmed reduction electron microscopy and spectroscopy in the infrared region have been decisive for the presence of different sites in the platinum catalysts. For Pt/Nb_2O_5, it was seen that there is competition between the CO and O_2 Pt^0 sites. The low catalytic activity of Pt/Nb_2O_5 and Pt/Nb_2O_5-nano were related to the difficulty of removing the CO molecules linearly adsorbed on Pt and with the presence of few active sites exposed, respectively. In the kinetic study carried out to Pt/Nb_2O_5, it was found that the effect of the partial pressures of O_2 and CO on TOFCO varies with the temperature and concentrations of reactants and TOF_{CO2} is smaller than TOF_{H2O}. Although none of the three models tested proved fully adequate understanding of the results, it was possible to propose a reaction route to SELOX reaction Pt catalysts supported on niobia, under the conditions studied.

Sumário

Lista de figuras xiv

Lista de tabelas xviii

Lista de abreviaturas xix

1. Introdução 1

2. Revisão bibliográfica 4

2.1 Hidrogênio e a Oxidação Seletiva de CO 4

2.1.1 Hidrogênio: Breve Histórico 4

2.1.2 Hidrogênio: Principais processos de obtenção 5

2.1.3 Células a combustível 9

2.1.4 Oxidação seletiva de CO 11

2.2 Nióbio: Características e Aplicações 15

2.2.1 Nióbio: propriedades, reserva e oferta 15

2.2.2 Aplicações gerais dos compostos de nióbio 17

2.2.3 Nióbio e catálise heterogênea 18

2.2.4 Materiais de nióbio nanoestruturados 23

2.3 Rotas reacionais da reação oxidação seletiva de CO sobre metais suportados 25

3. Metodologia experimental 31

3.1 Síntese dos catalisadores 31

3.1.1 Síntese do catalisador referência 32

3.1.2 Síntese do catalisador convencional 33

3.1.3 Síntese do catalisador nanoestruturado 35

3.2 Caracterização dos catalisadores 36

3.2.1 Fluorescência de Raios-X (XRF) 36

3.2.2 Área específica (Método BET) 36

3.2.3 Quimissorção de CO 37
3.2.4 Difração de Raios-X (XRD) 38
3.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR) 39
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 40
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 41
3.2.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS) 41
3.3 Avaliação catalítica 42
3.3.1 Testes Catalíticos 42
4. Resultados e discussão 52
4.1 Caracterização dos catalisadores 52
4.1.1 Fluorescência de Raios-X (XRF) 52
4.1.2 Área Específica (Método BET) 53
4.1.3 Difração de Raios-X (XRD) 54
4.1.4 Redução à temperatura programada (TPR) 60
4.1.5 Quimissorção de CO 66
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 68
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 72
4.1.8 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS) 77
4.2 Avaliação catalítica 94
4.2.1 Avaliação catalítica de Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano na oxidação seletiva de CO – Efeito da temperatura de reação 95
4.2.2 Estudo cinético para o catalisador Pt/Nb_2O_5 (convencional) 101
4.2.3 Teste de verificação da reação de deslocamento gás-água (reação *shift*) 134
5. Conclusões e sugestões 135
Referências bibliográficas 138
Apêndice A: Detecção experimental do regime cinético 150

Apêndice B: Medidas da conversão de CO em função do aumento e decréscimo da temperatura de reação.....152

Apêndice C: Dados do estudo cinético.....154

Apêndice D: Gráficos de TOF_{CO} observados versus TOF_{CO} preditos pelo Modelo 2 e pelo Modelo 3.....155

Lista de figuras

Figura 1. (a) Sílica pura previamente calcinada; (b) sílica impregnada com Pt antes da calcinação e (c) sílica impregnada com Pt após calcinação. 33
Figura 2. Evaporador rotativo utilizado para impregnação úmida de Pt sobre a nióbia convencional (Nb_2O_5). O balão contém a solução aquosa de Pt e o suporte convencional. 34
Figura 3. (a) Nióbia pura previamente calcinada (suporte convencional – Nb_2O_5); (b) suporte convencional impregnado antes da calcinação e (c) suporte convencional impregnado após calcinação (catalisador convencional)..... 34
Figura 4. (a) Nióbio metálico; (b) nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) após tratamento hidrotérmico e (c) a nióbia nanoestruturada impregnada após calcinação (catalisador nanoestruturado). 36
Figura 5. Unidade experimental utilizada na avaliação catalítica. Destacado em verde o forno em que o reator permaneceu durante as reações, a válvula posicionada no modo *reator* e o saturador que foi usado apenas para os testes da reação *shift*..... 42
Figura 6. Difratogramas de raios-X para (a) sílica (SiO_2) e (b) para o catalisador referência (Pt/SiO_2). Os picos assinalados com os índices de Miller referem-se a platina metálica (JCPDS 4-0802) e a PtO_2 (JCPDS 37-1087). 55
Figura 7. Difratogramas de raios-X para (a) nióbia convencional (Nb_2O_5) e (b) para o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5). Os picos assinalados com os índices de Miller referem-se a Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873)..... 56
Figura 8. Difratogramas de raios-X para (a) nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) e (b) catalisador nanoestruturado (Pt/Nb_2O_5-nano). Em (a) os picos com ● referem-se a Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) e com ♦ a Nb^0 com simetria cúbica (JCPDS 35-0789); em (b) os picos com ● referem-se a fases de Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) e com ∇ a Pt^0 com simetria cúbica (JCPDS 4-0802). 58
Figura 9. Perfil de TPR do catalisador referência (Pt/SiO_2). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 600°C/30 min. 61
Figura 10. Perfil de TPR da nióbia convencional (Nb_2O_5). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 1000°C/30 min. 62
Figura 11. Nióbia convencional (Nb_2O_5) (a) antes e (b) após TPR..... 62

Figura 12. Perfil de TPR do catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 1000°C/30 min. A linha pontilhada em 300°C indica a temperatura de tratamento de redução que foi empregada em todos os catalisadores antes dos testes catalíticos. 63
Figura 13. Perfil de TPR do catalisador nanoestruturado (Pt/Nb_2O_5-nano). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 1000°C/30 min. 65
Figura 14. Isotermas de quimissorção de CO para o catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido com H_2 (300°C/30 min). Os símbolos ■ denotam a isoterma total, ● a isoterma reversível e ▲ a diferença entra elas. 67
Figura 15. Isotermas de quimissorção de CO para o catalisador Pt/Nb_2O_5 previamente reduzido com H_2 (300°C/30 min). Os símbolos ■ denotam a isoterma total, ● a isoterma reversível e ▲ a diferença entra elas. 67
Figura 16. Micrografias da nióbia convencional. Este suporte foi preparado a partir da calcinação do oxalato de nióbio e amônio 600°C/6 h. 69
Figura 17. Micrografias do nióbio metálico. 70
Figura 18. Micrografias da nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) obtida por síntese hidrotérmica. Este suporte foi preparado a partir do tratamento hidrotérmico de nióbio metálico a 200ºC/5 dias. 70
Figura 19. Micrografias da nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) obtida por síntese hidrotérmica que evidenciam a formação de folhas (à esquerda) e de agulhas (à direita). 71
Figura 20. Histograma para diâmetro aproximados dos bastões de nióbia. 72
Figura 21. Imagens de TEM para o catalisador nanoestruturado. 73
Figura 22. Espectro de EDS das áreas assinaladas na Figura 13 à direita para uma amostra do catalisador Pt/Nb_2O_5-nano após impregnação de Pt e calcinação a 500ºC/2h. 74
Figura 23. Imagens de TEM para o catalisador nanoestruturado. Em destaque no quadrado amarelo a possível aglomeração dos bastões 75
Figura 24. Espectros de infravermelho após adsorção de CO em condição de câmara fechada (C.F.) e fluxo de He para SiO_2 e para o catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) a temperatura ambiente. 78
Figura 25. Espectros de infravermelho após adsorção de CO para o catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) sob aquecimento com fluxo de He. 80
Figura 26. Espectros de infravermelho do catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) após adsorção de CO sob aquecimento com fluxo de 5%O_2/He. ... 81

Figura 27. Espectros de infravermelho após adsorção de CO em condição de câmara fechada (C.F.) e fluxo de He para Nb_2O_5 e para o catalisador Pt/Nb_2O_5 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) a temperatura ambiente. 83
Figura 28. Espectros de infravermelho do catalisador Pt/Nb_2O_5 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) após adsorção de CO sob fluxo de He e aquecimento. 85
Figura 29. Espectro de infravermelho para o catalisador Pt/Nb_2O_5 sob aquecimento e fluxo de uma mistura reacional com composição 1%CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He (vazão total = 40 mL/min). 87
Figura 30. Diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula de CO. Fonte: http://www.thestudentroom.co.uk/showthread.php?t=1989489. 89
Figura 31. Espectro de infravermelho para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em condição de câmara fechada após exposição a uma mistura reacional com composição 1%CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He e vazão total de 40 mL/min. 91
Figura 32. Espectros de infravermelho para o catalisador Pt/Nb_2O_5 obtidos a 300ºC sob fluxo da mistura reacional $CO/O_2/H_2$/He de composição variável e vazão total de 40 mL/min. Para cada condição experimental, o espectro foi obtido após 10 min de fluxo. 93
Figura 33. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano. Composição da mistura: 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He; GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$. 95
Figura 34. Conversão de O_2 em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano. Composição da mistura: 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He; GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$. 96
Figura 35. Seletividade para CO_2 em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano. 99
Figura 36. Efeito da pressão parcial de O_2 sobre a taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C; (b) 175°C e (c) 200°C (Vazão total = 100 mL/min). Barras verticais indicam os erros relativos. 103
Figura 37. Efeito da pressão parcial de CO sobre a taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C; (b) 175°C e (c) 200°C (Vazão total = 100 mL/min). Barras verticais indicam os erros relativos. 105
Figura 38. Efeito da pressão de O_2 sobre a seletividade instantânea (S_i) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C, (b) 175°C e (c) 200°C com 1, 2,5 e 4 kPa de CO. 107

Figura 39. Efeito da pressão de CO sobre a seletividade instantânea (S_i) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C, (b) 175°C e (c) 200°C com 1, 2,5 e 4 kPa de O_2..... 109
Figura 40. Valores de TOFCO observados experimentalmente versus preditos pelo Modelo 1 para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em diferentes temperaturas (a) 150ºC, (b) 175ºC e (c) 200ºC (taxas obtidas para o intervalo de pressões parciais 1-4 kPa CO; 1–4 kPa O_2). 122
Figura 41. Visão esquemática da rota reacional sugerida para reação SELOX sobre Pt/Nb_2O_5. 133
Figura 42. Conversão de CO em função da vazão total para o catalisador Pt/SiO_2. Composição da mistura: 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He; T = 200°C. 151
Figura 43. Conversão de CO em função da temperatura em regime estacionário para o catalisador Pt/SiO_2 (GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$). Pontos pretos indicam experimentos com aumento gradual da temperatura. Pontos vermelhos indicam decréscimo gradual da temperatura. 153
Figura 44. Conversão de CO em função da temperatura em regime estacionário para o catalisador Pt/Nb_2O_5 (GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$). Pontos pretos indicam experimentos com aumento gradual da temperatura. Pontos vermelhos indicam decréscimo gradual da temperatura. 153
Figura 45. Valores de TOFCO observados experimentalmente versus preditos pelo Modelo 2 para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em diferentes temperaturas (a) 150ºC, (b) 175ºC e (c) 200ºC (taxas obtidas para o intervalo de pressões parciais 1-4 kPa CO; 1-4 kPa O_2). 155
Figura 46. Valores de TOFCO observados experimentalmente versus preditos pelo Modelo 3 para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em diferentes temperaturas (a) 150ºC, (b) 175ºC e (c) 200ºC (taxas obtidas para o intervalo de pressões parciais 1-4 kPa CO; 1-4 kPa O_2). 156

Lista de tabelas

Tabela 1. Nomenclatura e codificação dos suportes e catalisadores 31
Tabela 2. Condições experimentais para o estudo cinético 47
Tabela 3. Planejamento experimental 48
Tabela 4. Modelos selecionados com as respectivas equações de taxa 49
Tabela 5. Nomenclatura, codificação e teor real de PtO_2, SiO_2 e Nb_2O_5 nos catalisadores 52
Tabela 6. Valores de área específica para cada material 53
Tabela 7. Dados obtidos através da quimissorção de CO para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 após redução prévia em H_2 (300°C/30min) 68
Tabela 8. Temperaturas e seletividade para CO_2 em condições de isoconversão – GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$ (m_{cat} = 150 mg) 100
Tabela 9. Valores obtidos para F_{Obj}, R, k, a e b por meio do Modelo 1. 120
Tabela 10. Valores obtidos para F_{Obj}, R, k_2 e K_1 por meio do Modelo 2. 123
Tabela 11. Valores obtidos para F_{Obj}, R, k" e K_1' por meio do Modelo 3. 123
Tabela 12. Variâncias de predição e experimental e teste F para o Modelo 1 a 150°C, 175°C e 200°C. 125
Tabela 13. Variâncias de predição e experimental e teste F para o Modelo 2 a 150°C, 175°C e 200°C. 125
Tabela 14. Variâncias de predição e experimental e teste F para o Modelo 3 a 150°C, 175°C e 200°C. 126
Tabela 15. Parâmetros estimados com auxílio do software STATISTICA® para o Modelo 1 (os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo) 126
Tabela 16. Parâmetros estimados com auxílio do software STATISTICA® para o Modelo 2 (os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo) 127
Tabela 17. Parâmetros estimados com auxílio do software STATISTICA® para o Modelo 3 (os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo) 128
Tabela 18. Matrizes de correlação para o Modelo 1 a 150°C, 175°C e 200°C. 130
Tabela 19.Matrizes de correlação para o Modelo 2 a 150°C, 175°C e 200°C. 130
Tabela 20. Matrizes de correlação para o Modelo 3 a 150°C, 175°C e 200°C. 131

Lista de abreviaturas

AFC	Alkaline Fuel Cells
BET	Brunauer Emmett Teller
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia
DFMC	Direct Methanol Fuel Cell
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
EDS	Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva
GSHV	Gas Hourly Space Velocity
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LTWGSR	Low Temperature Water Gas Shift Reaction
MARI	Most Abundant Reactive Intermediate
MASI	Most Abundant Surface Intermediate
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells
MCTI	Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação
NUCAT	Núcleo de Catálise
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEMM	Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PEQ	Programa de Engenharia Química
PROX	Preferential Oxidation
SELOX	Selective Oxidation
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMSI	Strong Metal Support Interaction
SOFC	Solid oxide Fuel Cell
SOSI	Surface Oxide Support Interaction
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOF	Tunover Frequency
TPR	Temperature Programmed Reduction

UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
WGSR	Water Gas Shift Reaction
XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescenc

Capítulo 1

Introdução

É cada vez mais recorrente a discussão que abrange a problemática mundial relacionada a preservação ambiental e o aumento da demanda de energia. Dado que a matriz energética mundial está baseada em combustíveis fósseis e que a legislação ambiental tem se tornado mais restritiva, discute-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem fontes energéticas mais limpas e renováveis.

Estudos recentes afirmam que a inserção de tecnologias que usem fontes renováveis de energia tem apresentado progressos em diversos países, entretanto ainda existem grandes obstáculos tecnológicos e econômicos a serem superados (PEREIRA *et al.*, 2013).

Fontes de energia como biomassa, eólica, solar e nuclear apresentam grande potencial para aplicação, assim como diversas limitações (STIGKA; PARAVANTIS; MIHALAKAKOU, 2014). O uso de energia eólica já apresenta um cenário mais promissor, visto que em pouco tempo pode alcançar o estágio de comercialização (PEREIRA *et al.*, 2013).

A substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis reflete os efeitos positivos que estes trazem à natureza, além de minimizar o risco de interrupção de fornecimento por razões geopolíticas (DELLANO-PAZ *et al.*, 2015). Diante o panorama atual é difícil afirmar qual será o substituto aos derivados do petróleo, mas uma grande aposta é a utilização de hidrogênio como combustível em veículos e em plantas estacionárias (SOVACOOL; BROSSMANN, 2012).

As células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica através da reação entre um combustível (hidrogênio) e um agente oxidante (oxigênio) (CARTER; WING; RYAN, 2015). As células do tipo membrana trocadora de prótons (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) merecem

destaque, já que possuem aplicações em fontes estacionárias e móveis e por operarem em baixos intervalos de temperaturas (50 – 100°C) e pressão (CHAGAS *et al.*, 2012).

O hidrogênio utilizado como combustível é obtido, principalmente, através da reforma de hidrocarbonetos e pirólise-gaseificação de biomassa. Ambas as rotas citadas apresentam alto teor de CO na corrente de saída (maior que 10.000 ppm) e uma limitação das células a combustível consiste no fato de que, a concentração de CO na corrente de alimentação deve ser menor que 10 ppm. Alguns processos alternativos de obtenção de H_2 a partir da água também são utilizados, porém ainda apresentam custo mais elevado em relação aos demais.

Diante disso, algumas etapas de purificação da corrente de alimentação são realizadas a fim se obter o teor aceitável de CO. Geralmente, uma sucessão de reações de deslocamento gás-água (reação *shift*) são empregadas, mas somente com esse procedimento ainda não se atinge a concentração desejada. A partir disso, realiza-se a reação de oxidação seletiva de CO (SELOX). A reação SELOX pode ser definida como processo de baixo custo para purificação de correntes ricas em H_2 a concentrações de CO aceitáveis (MAGALHÃES *et al.*, 2010), em que deseja-se a oxidação preferencial de CO a CO_2.

Os catalisadores comumente utilizados nessa reação são de metais nobres como Pt, Rh, Pd e Au suportados em alumina ou sílica, dado que a adsorção de CO nesses metais é mais forte do que a adsorção de H_2 (MARIÑO; DESCORME; DUPREZ, 2004)(ATALIK; UNER, 2006)(LEE *et al.*, 2010)(KIPNIS, 2014). Além de metais nobres, existem vários relatos na literatura em que óxidos de metais de transição são empregados nessa reação, sendo os óxidos de cobalto os mais comuns (JANSSON *et al.*, 2002). Resultados promissores tem sido apresentados com o uso de materiais redutíveis como a céria (CeO_2), por exemplo. Tal material apresenta propriedade redox (Ce^{4+}/Ce^{3+}) e, como consequência, possui capacidade de doar oxigênio da rede ao substrato (GAWADE *et al.*, 2012)(PENG *et al.*, 2014). Mais recentemente, outros materiais redutíveis como zircônia (ZrO_2) (ZHAO *et al.*, 2011) e nióbia (Nb_2O_5) (MOZER; PASSOS, 2011) vêm sendo investigados para essa aplicação.

O Brasil detém praticamente todo o nióbio do mundo, visto que possui aproximadamente 98% das reservas conhecidas (CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2014) e é responsável por 92,81% da produção mundial desse mineral (USGS MINERAL RESOURCES PROGRAM, 2014). Pesquisadores revelam que essa riqueza não é aproveitada e que existe a necessidade de se desenvolverem novas pesquisas que

agreguem valor a esse elemento, com a finalidade de criar mais aplicações tecnológicas aos compostos de nióbio (ALVARENGA, 2013).

A partir disso, a escolha do catalisador de platina suportada em nióbia (Nb_2O_5) para aplicação na reação SELOX foi motivada pelo fato de que o Nb_2O_5 apresenta propriedade redox, além de haver a necessidade de agregar valor aos seus compostos. Poucos relatos para essa aplicação são encontrados com esse material que, aparentemente, apresenta grande potencial. Menos ainda é encontrado em relação aos estudos que trabalhem no desenvolvimento de materiais de nióbio nanoestruturados.

Neste contexto, o objetivo geral da presente dissertação é desenvolver catalisadores de Pt suportada em nióbia visando a sua aplicação na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono, bem como investigar os mecanismos da reação SELOX em catalisadores desse tipo, através da correlação de dados espectroscópicos e cinéticos.

Particularmente, pretende-se:

- Sintetizar nióbia micro e nanoestruturada, que serão utilizadas como suporte catalítico;
- Impregnar 1% de platina nos suportes;
- Caracterizar os materiais;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de oxidação seletiva de CO (SELOX);
- Correlacionar os dados catalíticos com os dados das caracterizações;
- Realizar estudo cinético da reação.

Desse modo, essa dissertação foi estruturada em cinco capítulos. No presente capítulo é apresentada uma breve introdução do que será investigado e qual a motivação do trabalho. O capítulo dois consiste em uma revisão bibliográfica a respeito do uso do hidrogênio como combustível, da reação de oxidação seletiva de CO, em relação aos catalisadores comumente empregados e os mecanismos de reação sugeridos pela literatura, e o estado da arte em relação aos compostos de nióbio. O capítulo três mostra todo o procedimento experimental utilizado para síntese e caracterização dos catalisadores, além da metodologia empregada nos testes catalíticos e no estudo cinético. No capítulo quatro são expostos e discutidos todos os resultados obtidos. No capítulo cinco são apresentadas as conclusões gerais desse trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, são listadas todas as referências bibliográficas utilizadas, seguidas pelos apêndices.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Hidrogênio e a Oxidação Seletiva de CO

2.1.1 Hidrogênio: Breve Histórico

O interesse do uso do hidrogênio como combustível surgiu na década de 1970, quando a OPEC – *Organization of Petroleum Exporting Countries* – declarou um embargo de petróleo aos Estados Unidos (THE OFFICE OF THE HISTORIAN, 2013). Nessa mesma década, um ambicioso programa de pesquisa com hidrogênio começou a ser desenvolvido nos Estados Unidos pela *Energy Research and Development Authority* (SOVACOOL; BROSSMANN, 2012). Quatro anos mais tarde, a IAHE (*International Association of Hydrogen Energy)* foi estabelecida para explorar a viabilidade técnica do uso de H_2 como combustível em veículos e como gerador de eletricidade (VEZIROGLU, 2014). Ainda em 1974, Alemanha, Japão e EUA investiram $10 bilhões (corrigido) em pesquisas com hidrogênio e, dessa década até 1990, foram gastos $20 bilhões pelos países da OECD – *Organisation for Economic Co-operation and Development* (SOVACOOL; BROSSMANN, 2012).

No Brasil, o desenvolvimento da economia do hidrogênio teve início em 2002, quando o Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) classificou as competências científicas e tecnológicas referentes à tecnologia do H_2 no país (RAFFI; MASSUQUETTI; ALVES, 2013).

A partir dessa data, vários grupos de pesquisas relacionadas à essa tecnologia surgiram no cenário acadêmico nacional. Há mais de 20 anos, o Laboratório de Hidrogênio do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ desenvolve pesquisas relativas ao uso energético do hidrogênio (LABORATÓRIO DE HIDROGÊNIO, 2016). Em maio de 2010, esse grupo de pesquisas lançou o primeiro ônibus híbrido movido a hidrogênio no Rio de Janeiro com tecnologia 100% nacional (LABORATÓRIO DE HIDROGÊNIO (PEMM) - COPPE/UFRJ, 2012).

No início de abril de 2014, o veículo começou a circular na cidade universitária da UFRJ, com intuito de suprir o aumento da demanda dos ônibus no campus (COUTINHO, 2014). Segundo Paulo Emílio Valadão de Miranda, professor da COPPE e coordenador do projeto "Ônibus Híbrido Hidrogênio", o uso de H_2 como combustível é uma tendência irreversível em todo o mundo e o Brasil domina a tecnologia com a possibilidade de ser imediatamente comercializável (AGÊNCIA BRASIL, 2012).

Desde 2004, o Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ vem desenvolvendo catalisadores e reatores catalíticos para aplicação em diversos sistemas e reações para geração de hidrogênio. GUARIDO (2007) estudou a atividade de catalisadores Ni/Al_2O_3, Ni/ZrO_2, Pt/Al_2O_3, Pt/ZrO_2 e Cu/Nb_2O_5 na reforma a vapor e oxidação parcial do etanol para produção de H_2. É relatado que a maior geração de H_2 conseguida com o uso do catalisador Cu/Nb_2O_5 deve-se a forte interação entre o metal e o suporte, características da nióbia. VAZZOLER (2015) constatou um grande potencial para a produção de hidrogênio, através do uso catalisadores de níquel suportado em céria (CeO_2) e alumina (Al_2O_3) na oxidação parcial do propano.

O relatório de energia mundial da IEA de 2015 mostrou que a maior parte da demanda energética mundial foi suprida por fontes não renováveis e não sustentáveis: 31,1% representada por petróleo, 28,8% por carvão e 21,4% por gás natural (KEY WORLD ENERGY, 2015). Tendo em vista que as grandes preocupações atuais consistem no suprimento futuro de energia e nas alterações climáticas causadas por fontes antropogênicas, o investimento em tecnologias relacionadas ao hidrogênio representam uma alternativa interessante principalmente ao uso de combustíveis fósseis, dado que podem proporcionar parte da energia necessária para sustentar as economias, além de oferecer uma fonte limpa de energia.

Nesse sentido, os próximos tópicos do presente capítulo serão dedicados aos principais processos de obtenção de H_2, bem como a metodologia de purificação de corrente mais comumente utilizada, denominada oxidação seletiva de CO.

2.1.2 Hidrogênio: Principais processos de obtenção

A atratividade em se desenvolver uma economia de energia voltada ao hidrogênio incluem fatores como a crescente poluição urbana do ar, a demanda por veículos com baixa ou zero emissão de gases prejudiciais, a necessidade da redução do uso de petróleo e combustíveis fósseis, a grande emissão de CO_2 que vem contribuindo com a mudança

climática global e a necessidade de se armazenar fontes de eletricidade renováveis (SOLOMON; BANERJEE, 2006).

A produção de hidrogênio pode ser dividida em duas grandes áreas: a primeira consiste no processamento de combustíveis, como gasolina, amônia, metanol, metano e outros hidrocarbonetos e carvão; e a segunda utiliza fontes alternativas e renováveis, como biomassa e água (HOLLADAY *et al.*, 2009).

Em relação ao processamento de combustíveis, as reações de reforma de hidrocarbonetos são amplamente utilizadas pela indústria. Três técnicas primárias são empregadas: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (HOLLADAY *et al.*, 2009)(AHMED; KRUMPELT, 2001)(JOENSEN; ROSTRUP-NIELSEN, 2002)(ROSTRUP-NIELSEN, 2002). De maneira genérica, pode-se escrever as reações para cada um dos processos acima citados:

- Reforma a vapor

$$C_mH_n + mH_2O \rightarrow mCO + (m + \frac{1}{2}n)H_2$$

$$\Delta H > 0$$

Equação 1

- Oxidação Parcial

$$C_mH_n + \frac{1}{2}mO_2 \rightarrow mCO + \frac{1}{2}nH_2$$

$$\Delta H < 0$$

Equação 2

- Reforma autotérmica

$$C_mH_n + \frac{1}{2}mH_2O + \frac{1}{4}mO_2 \rightarrow mCO + (\frac{1}{2}m + \frac{1}{2}n)H_2$$

Termicamente neutra

Equação 3

Dentre os três processos, a reforma a vapor é a mais utilizada. Nesse processo, o hidrocarboneto reage com o vapor d'agua em presença de um catalisador para produzir hidrogênio, monóxido de carbono (Equação 1) e, em alguns casos, dióxido de carbono. Ocorre também a formação de coque, que é contornada através do uso de catalisadores que minimizem sua formação (TRIMM, 1999). Os catalisadores de níquel, de metais nobres (Pt e Rh) e de cobalto são frequentemente utilizados nessa reação (HOLLADAY *et al.*, 2009).

A reforma a vapor apresenta algumas vantagens em relação aos demais processos como menor temperatura de operação, não requer o uso de oxigênio e produz a maior razão H_2/CO (~3:1), entretanto exibe as maiores emissões de poluentes para o ar (HOLLADAY *et al.*, 2009). A reforma a vapor de metano é a rota de síntese de H_2 mais comum (Equação 4).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Equação 4

A produção de hidrogênio através do carvão inclui uma variedade de processos de gaseificação, como de leito fixo, fluidizado ou arrastado. A produção de H_2 através do carvão é comercialmente estabelecida, mas é mais complexa e custosa em relação à reforma de gás natural (RIIS *et al.*, 2006). A Equação 5 representa um processo típico em que carbono é convertido em CO e H_2.

$$C_{(s)} + H_2O + calor \rightarrow CO + H_2$$

Equação 5

Uma rota alternativa para produção de hidrogênio consiste na conversão de biomassa em energia. Esse processo é apontado como abundante, limpo e renovável (NI *et al.*, 2006). O H_2 obtido via pirólise (Equação 6) ou gaseificação (Equação 7) da biomassa, representam as tecnologias mais promissoras para comercialização do H_2 a partir dessa fonte (RIIS *et al.*, 2006). Uma variedade de fontes podem ser utilizadas para converter biomassa em energia como, por exemplo, como culturas herbáceas, lenhosas, agrícolas e aquáticas e resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos (NI *et al.*, 2006).

$$Biomassa + calor \rightarrow H_2 + CO + CH_4 + outros\ produtos$$

Equação 6

$$Biomassa + calor + \text{vapor} \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + HC\ leves\ e\ pesados + carvão\ vegetal$$

Equação 7

Apesar de ser uma tecnologia mais limpa, há necessidade de aprimorar a produção de H_2 através da biomassa, dado que as fontes são produtos não refinados com baixo controle de qualidade, acarretando com isso, combustíveis com padrão inferior e mais heterogêneos (RIIS *et al.*, 2006).

Outro processo de obtenção de H_2 consiste na quebra da água através de vias eletrolíticas, foto-eletrolíticas e fotobiológicas (RIIS *et al.*, 2006). Nesse tipo de processo é utilizada uma fonte renovável de energia.

O processo de eletrólise consiste na quebra da molécula de água em H_2 e O_2 através da aplicação de energia elétrica. A energia elétrica necessária pode ser gerada por fontes limpas e renováveis como hidroelétricas, solar e eólica.

$$H_2O + eletricidade \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}\ O_2$$

Equação 8

Apesar desse processo não contribuir com qualquer emissão de gases prejudiciais ao ambiente, ainda apresenta custo elevado (RIIS *et al.*, 2006).

Uma forma de obtenção bastante atrativa é o sistema fotovoltaico acoplado a eletrólitos que já estão disponíveis comercialmente. Uma célula fotoeletrolítica consiste em um aparato que contém uma cavidade com água envolta por uma camada de eletrólito e por uma superfície de vidro sensível, que capta a energia solar incidente e promove quebra a molécula de H_2O em H_2 e O_2 (RIIS *et al.*, 2006). O grande desafio para o avanço e inovação de células desse tipo é o desenvolvimento de materiais que apresentem alta eficiência e possuam resistência à corrosão (RIIS *et al.*, 2006).

A produção de hidrogênio através de processos fotobiológicos (biofotólise) são controlados por enzimas, como hidrogenases e nitrogenases (NI *et al.*, 2006). Nesta área ainda são necessárias pesquisas básicas e aplicadas a longo prazo.

Ainda em relação à quebra da molécula de água, é relatado que o processo sob altas temperaturas acontece em aproximadamente 3000°C, em que 10% da água é decomposta e o restante pode ser reciclado. Além de operar sob altíssimas temperaturas, esse processo ainda enfrenta problemas em relação à corrosão dos materiais e exige o desenvolvimento e aprimoramento de membranas que suportem altas temperaturas, trocadores de calor e armazenadores de calor (RIIS *et al.*, 2006).

Diante do alto custo econômico e energético e dos aprimoramentos demandados pelas rotas em que se utiliza água para obtenção do H_2, pode-se sugerir que as rotas catalíticas que envolvem as reações de reforma, oxidação de hidrocarbonetos e conversão de biomassa, são processos mais atrativos e viáveis da atualidade. Dessa maneira, é de suma importância o desenvolvimento de catalisadores que sejam mais ativos e seletivos não só à produção de H_2, mas também nos processos catalíticos utilizados para purificação de correntes ricas em hidrogênio, como a reação *shift* e a reação de oxidação seletiva de CO (SELOX). Essas reações serão mostradas com mais detalhes adiante.

Além disso, países com grande potencial para energias renováveis e biomassa abundante, como o Brasil, podem desempenhar um papel importante no desenvolvimento e uso de tecnologias para aplicações na produção de hidrogênio e células a combustível (HOTZA; DINIZ DA COSTA, 2008). No setor automobilístico, por exemplo, a substituição da gasolina por hidrogênio proveniente de fontes renováveis pode levar à redução da emissão de gases do efeito estufa em mais de cinco vezes e da poluição do ar em mais de dez vezes (GRANOVSKII; DINCER; ROSEN, 2007).

2.1.3 Células a combustível

As células a combustível podem ser entendidas como dispositivos capazes de gerar eletricidade através de uma reação eletroquímica em que oxigênio e hidrogênio se combinam para produzir água (FUEL CELL TODAY - THE LEADING AUTHORITY ON FUEL CELL, 2016). São compostas por um anodo e um catodo que envolvem um eletrólito. O anodo é alimentado com um combustível rico em H_2 e o catodo é alimentado com ar, que é a fonte de O_2. No anodo existe um catalisador que promove a dissociação de H_2 em prótons e elétrons, de modo que os prótons migram através do eletrólito para o catodo e os elétrons passam por um circuito externo gerando eletricidade. Quando os prótons encontram o oxigênio no catodo há produção de água e calor (THE OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2013).

As células a combustível podem ser agrupadas em seis tipos: com membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC); com alimentação direta de metanol (DMFC); alcalinas (AFC); com ácido fosfórico como eletrólito mantida no interior de uma matriz porosa (PAFC); com um sal de carbonato fundido como eletrólito imobilizado em uma matriz porosa (MCFC) e de óxido sólido que usam uma fina camada de cerâmica como eletrólito sólido (SOFC) (THE OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2013). Pode-se também encontrar células a combustíveis que aproveitam o calor produzido para aquecimento de água e ambientes e as reversíveis que produzem H_2 e O_2 quando alimentadas com eletricidade (THE OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2013).

As células a combustível com membrana eletrolítica polimérica (PEMFC), comumente conhecidas como células a combustível com membrana trocadora de prótons, geralmente operam em temperaturas relativamente baixas (50 – 100°C) e são as melhores alternativas para uso em automóveis e em plantas estacionárias (HOTZA; DINIZ DA COSTA, 2008)(THE OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2013). Esse tipo de célula exige que a concentração de CO no combustível de alimentação seja inferior a 10 ppm, devido a elevada sensibilidade dos anodos de Pt e Rh normalmente empregados, que facilmente são desativados com a presença de monóxido de carbono (MAGALHÃES *et al.*, 2010)(MARIÑO; DESCORME; DUPREZ, 2004).

Como visto nos principais processos de obtenção de H_2, exceto para a rota em que se utiliza água como fonte de H_2, o CO aparece como produto das reações juntamente com hidrogênio. Para que a tolerância máxima de monóxido de carbono presente na corrente de alimentação das PEMFC seja atendida, uma corrente gasosa contendo H_2 e CO proveniente de uma reação de reforma ou oxidação, necessita ser submetida a reações sucessivas de deslocamento gás-água (ou reação *shift*, WGSR, Equação 9) (JOENSEN; ROSTRUP-NIELSEN, 2002), e finalmente, de oxidação seletiva de CO (SELOX) (Equação 10), diminuindo assim drasticamente o teor de CO na corrente gasosa. Outros processos como metanação, adsorção de CO e reatores com membranas (PARK; LEE; LEE, 2009) também são utilizados na purificação de correntes, entretanto a reação SELOX é a mais interessante economicamente (MAGALHÃES *et al.*, 2010)(CHAGAS *et al.*, 2012). A próxima seção discutirá com mais detalhes a reação de oxidação seletiva de CO (SELOX).

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -41\ kJ/mol$$

Equação 9

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -283\ kJ/mol$$

Equação 10

2.1.4 Oxidação seletiva de CO

De forma geral, a concentração de monóxido de carbono presente na corrente rica em H_2 após sucessivas reações *shift* (aproximadamente 1%v/v) ainda não é tolerada nas células a combustível do tipo PEMFC, que exige concentração de CO abaixo de 10 ppm para anodos de Pt (PARK; LEE; LEE, 2009). O CO restante pode ser oxidado através do fornecimento externo de oxigênio e uso de um catalisador, processo denominado oxidação seletiva ou preferencial de CO (SELOX ou PROX) (Equação 10). Além da Equação 10, pode também haver a oxidação de H_2 (Equação 11) no sistema SELOX (PARK; LEE; LEE, 2009), de modo que uma forma mais realista para representar o processo de oxidação seletiva seria dado pela Equação 12 (MOSCU *et al.*, 2015).

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -242\ kJ/mol$$

Equação 11

$$CO + H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -524\ kJ/mol$$

Equação 12

2.1.4.1 Catalisadores para reação

Uma questão importante para a reação SELOX consiste na busca por catalisadores que apresentem alta atividade e seletividade para oxidação de CO a CO_2, dado que existe competição com a oxidação de H_2 (MARIÑO; DESCORME; DUPREZ, 2004).

Os catalisadores de platina suportada são mais amplamente utilizados dado que a adsorção de CO é mais forte do que a adsorção de H_2 na superfície desse metal (CHAGAS *et al.*, 2012). Além de Pt, outros catalisadores de metais nobres suportados são citados,

de modo que a atividade catalítica relatada segue a ordem Ru > Rh > Pt > Pd (OH; SINKEVITCH, 1993). Catalisadores metálicos de Au (KIPNIS, 2014) e Ag (HU *et al.*, 2011), bimetálicos como Pt-Sn (MOSCU *et al.*, 2015) e Pt-Fe (KOTOBUKI *et al.*, 2005), perovskitas (SCHMAL; PEREZ; MAGALHÃES, 2014) e óxidos de metais de transição como CuO_x-CeO_2 (POLSTER; NAIR; BAERTSCH, 2009) e CoO_x (GAWADE *et al.*, 2012), também são encontrados na literatura, sendo os óxidos de cobalto os mais comuns (JANSSON *et al.*, 2002). O uso de diferentes suportes como SiO_2 (GRACIA *et al.*, 2003)(PEDRERO; WAKU; IGLESIA, 2005), Al_2O_3 (ATALIK; UNER, 2006)(LOBERA *et al.*, 2010), CeO_2 (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006a)(SOUZA; RIBEIRO; SCHMAL, 2007), zeólitas (SEBASTIAN *et al.*, 2009) também é verificado.

No NUCAT foram desenvolvidos trabalhos em que investigou-se o uso de perovskitas como catalisadores para a reação SELOX (CHAGAS *et al.*, 2012)(MAGALHÃES *et al.*, 2010).

No estudo de CHAGAS *et al.* (2012), foi afirmado que perovskitas suportadas em óxidos são uma boa alternativa para a reação SELOX quando comparados aos catalisadores de metais nobres suportados. Os autores chegaram a essa conclusão, dado que o catalisador com 40% (% mássica) da perovskita $LaCoO_3$ suportada em Al_2O_3 apresentou maior atividade catalítica em relação aos demais materiais testados (10, 20 e 100% $LaCoO_3$), visto que a temperatura referente à 50% de conversão de CO obtida para esse catalisador foi a mais baixa ($T_{50\%}$ = 168°C) (Composição da mistura reacional = 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He, WSHV = 40.000 $cm^3gcat^{-1}h^{-1}$). Além disso, tais autores constataram que a estrutura da perovskita $LaCOO_3$ sintetizada apresentou resistência à redução em atmosfera SELOX até 300°C prevenindo, com isso, reações indesejáveis como a de metanação, reação *shift* inversa e oxidação de H_2.

No trabalho MAGALHÃES *et al.* (2010) foi revelado que a perovskita $La_{0,95}Ce_{0,05}CoO_3$ apresentou grande potencial para a reação SELOX, uma vez que foi mais resistente à reação de metanação (reação paralela) em comparação aos catalisadores CoO_x nas mesmas condições experimentais (Composição da mistura reacional = 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He, WSHV = 40.000 $cm^3gcat^{-1}h^{-1}$). Além disso, foi constatado que a dopagem com Ce causou pequenas mudanças estruturais e alterou o tamanho de cristalito, favorecendo a formação de vacâncias, estoque de O_2^- e, consequentemente, fornecimento de oxigênio ao substrato.

O uso de nióbia como suporte catalítico para reação SELOX é pouco reportado (MOZER; PASSOS, 2011)(MARQUES *et al.*, 2005)(ARANDA *et al.*,

1993)(MARQUES *et al.*, 2006). A nióbia e outros compostos de nióbio são mais frequentemente utilizados como promotores em diversas reações de oxidação seletiva, como a oxidação do etano a ácido acético (BOTELLA *et al.*, 2003), oxidação do propano à ácido acrílico (TAKASHI USHIKUBO, KAZUNORI OSHIMA, ATSUSHI KAYOU, MARIUS VAARKAMP, 1997), oxidação parcial do metano para geração do gás de síntese (HOFFER; GUCZI, 1991), entre outras (JARDIM *et al.*, 2015)(GUERRERO *et al.*, 2009)(GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009)(ROSS; SMITS; SESHAN, 1993). Os efeitos promotor e de suporte estão explicitados nas seções 2.2.3.2 e 2.2.3.3.

MARQUES *et al.* (2006) estudaram a influência das propriedades redutíveis e do efeito SMSI na oxidação total (ausência de H_2) e seletiva (sistema rico em H_2) de CO com catalisadores de Pt e Pt-Sn suportados em alumina e nióbia. Os materiais suportados em alumina (Pt/Al_2O_3 e $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$) foram reduzidos a 300°C e, ambos os materiais suportados em nióbia (Pt/Nb_2O_5 e $Pt\text{-}Sn/Nb_2O_5$), foram reduzidos a 300°C e a 500°C.

Em relação à oxidação total de CO (Condições de reação: 140 mg de catalisador e 80 $mLmin^{-1}$ de $5\%CO/5\%O_2/He$) os autores observaram que, de forma geral, os catalisadores suportados em nióbia apresentaram maior atividade do que aqueles suportados em alumina, com conversão de 100% em temperaturas mais baixas (aproximadamente 160°C). Para os catalisadores de $Pt\text{-}Sn/Nb_2O_5$, o aumento da temperatura de redução acarretou um aumento na atividade catalítica, de forma que, a 160°C, o material calcinado a 300°C apresentou conversão de 76%, enquanto que o calcinado a 500°C converteu 100% na mesma temperatura. Ao comparar os catalisadores $Pt\text{-}Sn/Nb_2O_5$ com os catalisadores $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$ foi observado que o efeito promotor do estanho é menos pronunciado no material em que a alumina é o suporte, dado que a conversão de 100% foi apenas obtida em temperatura igual a 220°C (MARQUES *et al.*, 2006).

Ainda em relação a reação de oxidação total de CO, a maior atividade catalítica dos materiais com nióbia foi atribuída a uma mudança no mecanismo da reação sobre suportes redutíveis. Para os catalisadores suportados em alumina, apenas a fase metálica está envolvida na reação de oxidação, de forma que tanto a adsorção de CO quanto de O_2 ocorrem na Pt e ambos reagem juntos. Em suportes redutíveis, como CeO_2, ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5, etc., o CO adsorve na fase metálica e o O_2 adsorve no suporte de modo dissociativo. Assim, o CO adsorvido no metal reage com o oxigênio ativado (dissociado), o que caracteriza um mecanismo bifuncional (MARQUES *et al.*, 2006).

No sistema rico em H_2 (Condições de reação: 140 mg de catalisador e 80 $mLmin^{-1}$ de 12%H_2/5%CO/5%O_2/He.), a comparação entre as atividades catalíticas dos materiais foi dada em termos da conversão de O_2 e CO. Gás carbônico e água foram os únicos produtos observados pelos autores. Em termos de conversão de O_2, os catalisadores suportados em nióbia atingiram 100% em temperaturas bem mais baixas (90°C – Pt/ Nb_2O_5; 105°C – Pt-Sn/Nb_2O_5) em relação aos catalisadores suportados em alumina (140° para ambos). Entretanto, os materiais com alumina apresentaram maior conversão de CO no intervalo de 70 a 180°C (Conversões máximas: 100% para Pt/Al_2O_3 e 82% para Pt-Sn/Al_2O_3 em 140°C; 52% para Pt/ Nb_2O_5 em 90°C; 36% para Pt-Sn/ Nb_2O_5 em 105°C).

A baixa conversão de CO dos materiais com nióbia foi justificada pelo modelo de adsorção competitiva de CO e H_2. Em baixas temperaturas, tem-se que a superfície da Pt está predominantemente recoberta por CO de modo a inibir tanto a adsorção de H_2, quanto a oxidação. À medida que a temperatura aumenta, a cobertura de CO diminui e a taxa de oxidação de H_2 aumenta que, em consequência disso, gera redução da seletividade. Além disso, relata-se que a dessorção de CO da superfície da nióbia é mais fácil do que da superfície da alumina (ARANDA, 1997), fazendo com que haja mais sítios disponíveis para oxidação de hidrogênio, o que caracteriza outro fator para redução da seletividade.

Para os materiais suportados em nióbia e reduzidos a 500°C foram obtidos os maiores valores de conversão para CO e menores valores de seletividade, quando comparados aos mesmos materiais calcinados a 300°C. O aumento conversão foi atribuída ao efeito SMSI que, nesse caso, favoreceu a reação. Constatou-se que a criação de novos sítios catalíticos pode aumentar tanto a oxidação de CO, quanto de H_2, o que justifica o aumento da conversão e a diminuição da seletividade. Os catalisadores Pt-Sn/Nb_2O_5 apresentaram resultados de conversão e seletividade menos satisfatórios do que os catalisadores Pt/Nb_2O_5. Dessa forma, assumiu-se que a adição de Sn auxilia na supressão do efeito SMSI.

Os autores então ressaltaram que, como nióbia é um suporte redutível, os sítios presentes na interface metal-suporte podem desempenhar um papel importante na oxidação de CO através de um mecanismo bifuncional: a molécula de CO se adsorve em Pt e o oxigênio é dissociado sobre o suporte.

Diante disso, o entendimento de quais são as espécies de nióbio presentes sobre a superfície ou na interface entre as partículas de Pt ainda é uma lacuna da literatura, de forma que essa investigação exige estudos espectroscópicos e mecanísticos, que servirão

de guia para a compreensão dos efeitos do nióbio em diversos sistemas catalíticos, seja como promotor ou como suporte.

2.2 Nióbio: Características e Aplicações

2.2.1 Nióbio: propriedades, reserva e oferta

Em 1801, o nióbio (Nb) foi descoberto pelo químico inglês Charles Hachett ao analisar uma amostra da rocha columbita. Hachett nomeou tal elemento como *colúmbio* (Cb). Em 1950, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) designou *nióbio* o nome oficial desse elemento, em homenagem a deusa Níobe, filha do rei Tântalo, segundo a mitologia grega (NOWAK; ZIOLEK, 1999)(COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2012). Em 1979, foi criado o prêmio anual Charles Hachett com sede em Londres, que contempla os melhores trabalhos publicados sobre a ciência e a tecnologia do nióbio e suas ligas (CHARLES HATCHETT AWARD, 2016a). A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) patrocina esse prêmio desde sua criação, com o objetivo de divulgar o nióbio e suas aplicações (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2016a).

O nióbio é um metal de transição de número atômico 41 que apresenta coloração prateada com brilho metálico. É sólido a temperatura ambiente, macio, dúctil, maleável, possui elevado ponto de fusão (2468°C) (SOUSA; FERNANDES; GUERRA, 2013) e ebulição (4744°C) e densidade igual a 8,57g/cm³ (JÚNIOR, 2012) . Apresenta resistência ao calor e à corrosão. Esse elemento exibe vários estados de oxidação que passam de +5 a -1, sendo o primeiro o mais estável (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Em temperaturas abaixo de -264°C, o nióbio apresenta propriedades supercondutoras e não reage com ácidos inorgânicos comercias, com exceção do ácido fluorídrico (HF) (SOUZA, 2014).

A abundância desse metal na crosta terrestre é de aproximadamente 24 ppm (GUPTA; SURI, 1994). Devido à forte afinidade geoquímica com o Tântalo (Ta), esses elementos geralmente são encontrados associados na maioria das rochas e dos minerais que ocorrem. São conhecidas mais de 90 espécies minerais de Nb e Ta , em que a columbita-tantalita, $(Fe,Mn)(Nb,Ta_2)O_6$, e o pirocloro, $(Na_3,Ca)_2(Nb,Ti)(O,F)_7$, são as principais fontes de nióbio (JÚNIOR, 2012).

Na década de 1950, houve a descoberta quase simultânea de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), que fez com que o metal se tornasse abundante e importante para o desenvolvimento de materiais de engenharia. Antes disso, o uso do nióbio era limitado, dado que era obtido como subproduto da produção do tântalo (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2012). Atualmente, cerca de 98% das reservas de nióbio conhecidas encontram-se no Brasil, seguido pelo Canadá (1,5%) e Austrália (0,5%) (BRANCO, 2016). Além disso, o Brasil é o principal fornecedor desse minério, responsável por 92,81% da produção mundial. O Canadá vêm em segundo lugar, com 6,30% da produção e outros países contribuem com 0,89% (JÚNIOR, 2013).

As reservas de nióbio lavráveis no Brasil encontram-se em Minas Gerais (75,08%), Amazonas (21,34%) e Goiás (3,58%) (JÚNIOR, 2012). As duas empresas líderes na produção mundial de nióbio e produtos concentrados são Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), com sede no município de Araxá em Minas Gerais – Brasil, e a IAMGOLD Corporation no Canadá (PAPP, 2012).

O Brasil é autossuficiente em nióbio, em que todo consumo interno é suprido por Minas Gerais e o restante é destinado à exportação. Toda produção obtida no estado de Goiás destina-se ao mercado externo. Cerca de 95% da produção brasileira é exportada, principalmente para os países da União Europeia (SOUSA; FERNANDES; GUERRA, 2013). Em 2013, as empresas metalúrgicas nacionais usufruíram de apenas 5% de toda produção de ligas Fe-Nb. Nesse mesmo ano, a receita obtida com a exportação de ligas Fe-Nb foi de US$ 1,6 bilhão, sendo Holanda, China, Cingapura, Estados Unidos e Japão os países importadores (JÚNIOR, 2013). No primeiro semestre de 2014, a produção nacional de nióbio apresentou variação positiva (8,8%) em relação ao mesmo período de 2013, atingindo US$ 827.087.217 (DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014) .

Apesar de o Brasil ser o principal produtor desse minério e de possuir quase todo o nióbio do mundo, pesquisadores revelam que essa riqueza não é aproveitada e que há necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas que agreguem valor a esse elemento, visando a criação de mais aplicações tecnológicas aos compostos de nióbio (LOPES *et al.*, 2014). O fato de o Brasil ser historicamente um país exportador de commodities, herança da época colonial, faz com que matérias-primas com grande potencial tecnológico, como é o caso do nióbio, seja exportado apenas como minério ou ligas Fe-Nb. Um país desenvolvido exporta objetos com tecnologia agregada e obtém lucro muito

mais elevado ao investir na produção de equipamentos mais tecnológicos, e não apenas exportar commodities. Na atualidade, um pais desenvolvido é aquele que gera tecnologia e a vende. Embora tenha partido de um nível de renda bem inferior ao Brasil, a Coreia do Sul atingiu recentemente um nível de renda per capita cerca de 2,5 vezes a do brasileiro e já é considerada por diversos analistas um país desenvolvido. O motivo desse sucesso é relacionado ao apoio do país às grandes empresas da indústria de transformação como a Samsung, LG e Hyundai (LAZZARINI, 2012). Dessa maneira, uma lacuna ainda presente no Brasil consiste no desenvolvimento de tecnologias que agreguem valor ao nióbio e seus compostos como, por exemplo, materiais com aplicação catalítica.

2.2.2 Aplicações gerais dos compostos de nióbio

Em 1925, surgiram as primeiras informações sobre o uso de nióbio em substituição ao tungstênio (W) na produção de aços. No início de 1930, esse elemento começou a ser utilizado para prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis (CHARLES HATCHETT AWARD, 2016b).

Aproximadamente 90% da aplicação do nióbio deve-se à produção de ligas ferronióbio para fabricação de aços microligados de alta resistência, aços inoxidáveis e aços resistentes a altas temperaturas (JÚNIOR, 2012). A finalidade de seu uso como elemento de liga é aumentar a resistência e a tenacidade dos aços sem perda de maleabilidade (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2016b). Esse tipo de material é comumente utilizado na indústria automotiva, nos setores de engenharia, infraestrutura e petroquímico e na fabricação de dutos (IAMGOLD CORPORATION, 2012).

As superligas tem como principais mercados consumidores as indústrias aeroespaciais e o setor de geração de energia elétrica, para produção de motores de aeronaves e para construção de turbinas terrestres, respectivamente. Esse tipo de liga pode operar sob altas temperaturas e são mais resistentes à corrosão (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2016c).

Sob a forma metálica, o nióbio é utilizado na fabricação de ímãs supercondutores, com emprego em equipamentos de ressonância magnética nuclear, para fins médicos e analíticos, e em aceleradores de partículas de alta energia (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2016d).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é utilizado nos setores ópticos e eletrônicos na produção de materiais cerâmicos finos como, por exemplo, capacitores cerâmicos, lentes óticas, ferramentas, peças de motor e alguns elementos estruturais resistentes ao calor e à abrasão (JÚNIOR, 2012).

A partir da década de 90, relatos com materiais a base de nióbio com propriedades catalíticas começaram a surgir. Em catálise heterogênea, diversos trabalhos dedicados ao uso dos compostos de nióbio como fase ativa, como suporte e como agente dopante foram publicados (TANABE, 1990)(JEHNG; WACHS ISRAEL, 1990)(TANABE; OKAZAKI, 1995)(WACHS *et al.*, 1996). Nas seções a seguir, serão apresentadas aplicações dos compostos de nióbio em catálise heterogênea.

2.2.3 Nióbio e catálise heterogênea

Os óxidos de nióbio constituem a classe predominante e possuem a maior parte das aplicações em catálise. A grande variação da ligação Nb–O, acarreta a formação de diferentes estruturas e propriedades, conferindo características peculiares de atividade, seletividade e estabilidade para diversas reações (SOUZA, 2014). Também são encontrados relatos na literatura com o uso de fosfatos (CARNITI *et al.*, 2006), carbetos (MA *et al.*, 2009), sulfetos (ARAY *et al.*, 2014) e nitretos (OYAMA, 1992) com aplicações catalíticas, mas esses materiais não são o foco do presente trabalho. Portanto, os próximos tópicos discutirão as propriedades físicas, estruturais e catalíticas oferecidas pelo pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) ou nióbia, que será estudado nessa dissertação.

2.2.3.1 Nióbia: propriedades físicas e estruturais

Para compreender melhor as propriedades catalíticas oferecidas pela nióbia, convém mostrar suas características físicas e estruturais.

A nióbia (Nb_2O_5) é um sólido branco, estável em ar e insolúvel em água (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Possui massa molar igual a 265,810 g/mol, densidade 4,6 g/cm³ a 25°C e ponto de fusão igual a 1512°C (LIDE, 2004). Sua estrutura é complexa e apresenta considerável polimorfismo. É composta por octaedros de NbO_6, podendo haver distorção (KO; WEISSMAN, 1990). Outros poliedros de coordenação, como NbO_7 e NbO_8, podem eventualmente estar presentes na estrutura. É classificado como um semicondutor do tipo n, com *band gap* entre 3,1 – 4,0 eV (LOPES *et al.*, 2014).

As transições polimórficas do Nb_2O_5 se iniciam em temperaturas por volta de 500°C em que o pentóxido amorfo se cristaliza nas formas TT (pseudohexagonal) e T (ortorrômbica). Em temperaturas próximas a 800°C, apresenta as formas B ou M (monoclínica) e em temperaturas acima de 1000°C tem a forma H (monoclínica) (KO; WEISSMAN, 1990)(NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Em atmosfera de H_2, o Nb_2O_5 é reduzido no intervalo de temperatura de 800 – 1300°C para NbO_2, um sólido preto azulado diamagnético com estrutura de rutilo distorcida. Em temperaturas de redução mais altas (1300 – 1700°C) obtém um sólido cinza, ainda na fase óxido, com estrutura cúbica e condutividade metálica (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O pentóxido de nióbio hidratado ou ácido nióbico ($Nb_2O_5.nH_2O$) possui elevada acidez superficial (H_o = -5,6), correspondendo a 70% da acidez do ácido sulfúrico (TANABE, 1987). Em grande parte, é constituído por estruturas pouco distorcidas de NbO_6, NbO_7 e NbO_8, mas uma pequena fração de NbO_6 pode ter grande distorção. Os grupos muito distorcidos possuem ligações Nb=O que são associados aos sítios ácidos de Lewis, enquanto que os grupos poucos distorcidos possuem somente ligações Nb–O e estão associados aos sítios ácidos de Brϕnsted (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O ácido nióbico começa a cristalizar em 400°C e após ser calcinado a 500 – 600°C nenhuma propriedade ácida é observada (TANABE, 1987). Em temperaturas de calcinação abaixo do intervalo mencionado, a superfície da nióbia permanece estável devido à forte interação da camada superficial com a camada mássica do óxido (*surface oxide-support interaction* – SOSI).

Além da acidez, os compostos de nióbio apresentam propriedades redutoras, efeito promotor e efeito de forte interação metal-suporte (*strong metal-support interaction* – SMSI), que podem desempenhar um papel importante em processos catalíticos (RODRIGUES *et al.*, 2012). Os dois efeitos aqui mencionados serão enfatizados nos próximos tópicos.

2.2.3.2 Efeito promotor

De modo geral, os promotores são empregados em catalisadores suportados e podem ser divididos em promotores estruturais e eletrônicos. No primeiro caso, o promotor tem como finalidade melhorar e estabilizar a dispersão de fases ativas. No segundo, é responsável pelo aprimoramento das propriedades catalíticas da fase ativa.

Um material que é dito promotor tem habilidade de modificar as propriedades quimissortivas, de forma que a força de quimissorção entre os reagentes e os intermediários pode ser afetada (VAYENAS *et al.*, 2002).

Segundo GUERRERO-PÉREZ & BAÑARES (2009) o efeito promotor o nióbio deve-se, principalmente, à sua versatilidade e capacidade de se combinar com diversos elementos. Através de sua interação, ele pode modular as propriedades redox e aumentar a acidez, o que acarreta sistemas mais eficientes e seletivos para reações de oxidação seletiva e amoxidação. É relatado que ao se adicionar pequenas quantidades de nióbia aos catalisadores habituais, a atividade catalítica aumenta consideravelmente, de modo que o tempo de uso do catalisador se torna mais longo (GUERRERO *et al.*, 2009) (NORONHA *et al.*, 2000).

No trabalho de NORONHA *et al.* (2000) foi avaliado o efeito promotor do Nb_2O_5 na reação de oxidação do propano sobre catalisadores de $Pd/Nb_2O_5/Al_2O_3$. Foi observado que a adição de 10% nióbia ($Pd/10\%Nb_2O_5/Al_2O_3$) promoveu 100% de conversão de propano em temperatura inferior (~425°C) à temperatura obtida com o catalisador Pd/Al_2O_3 (~ 450°C), comumente empregado nessa reação (Condições de reação: 50 mg de catalisador diluídos em 500 mg de quartzo; $2\%O_2/0.4\%C_3H_8/97.6\%N_2$ com vazão de 200 mL/min; 200 – 500°C). Esta melhora foi atribuída ao efeito promotor do nióbio, visto que a presença de estruturas poliméricas NbO_x próximas a monocamada, favorecem a razão ideal entre as espécies superficiais Pd^0/Pd^{2+} necessárias para a oxidação do propano.

O efeito promotor do Nb em catalisadores Pt/Al_2O_3 também foi estudado por GUERRERO, MILLER & WOLF (2007). Os autores avaliaram se o uso de nióbio como promotor em catalisadores de Pt suportada em alumina na reação SELOX (Condições de reação: 200 mg de catalisador; 0.8% CO, 0.8% O_2 e 51% H_2 com vazão de 195 mL/min; da temperatura ambiente até 200°C). Os teores de Nb utilizados variaram entre cinco a 50% ($1\%Pt/x\%Nb\text{-}Al_2O_3$, em que x corresponde à porcentagem de Nb utilizada, obtido por coprecipitação do oxalato amoniacal de nióbio e a alumina coloidal). Tais autores constataram que os catalisadores com 5% e 20% de Nb apresentaram conversão de CO a CO_2 por volta de cinco e duas vezes maior, respectivamente, em relação aos catalisadores com 30 e 50% de Nb e ao catalisador não promovido ($1\%Pt/Al_2O_3$), em toda faixa de temperatura avaliada (20 a 220°C). Os catalisadores com teor mais elevado de Nb apresentaram conversão de CO bastante semelhante ao catalisador não promovido no intervalo de temperatura mencionado. A seletividade a CO_2 também foi maior para os catalisadores com 5% e 20% de Nb, que variou entre 50% a 100% para ambos.

Assim como sugerido em outros trabalhos que utilizam diversos promotores para aplicação na reação SELOX (PEDRERO; WAKU; IGLESIA, 2005)(WOOTSCH; DESCORME; DUPREZ, 2004), GUERRERO, MILLER & WOLF (2007) indicaram que a maior atividade dos catalisadores promovidos com teores mais baixos de nióbia (5% e 20%) pode estar relacionada ao fato de o nióbio inibir o fenômeno de derramamento (ou *spillover*) de oxigênio e/ou hidrogênio, ambos envolvidos na oxidação de hidrogênio, i.e., com menos espécies de hidrogênio e oxigênio sobre a superfície do catalisador, menor a chance de ocorrer a reação indesejada de oxidação de H_2 a H_2O.

Alguns anos mais tarde, o mesmo grupo de pesquisas (GUERRERO *et al.*, 2009) investigou o efeito promotor do nióbio em catalisadores 1%Pt/x%Nb-Al_2O_3 na reação de oxidação seletiva de CO sob as mesmas condições acima citadas, através de várias técnicas espectroscópicas. Com os dados de XAFS (*X-ray Absorption Fine-Structure*) e de infravermelho foi constatado que a adição de pequenas quantidades de Nb (<5%) estabilizou 40% da platina como Pt^{2+}, mesmo após de tratamentos de redução. À medida que aumentou-se a carga de Nb, espécies NbO_x foram formadas inicialmente como ilhas isoladas, em seguida, como monocamada, e finalmente em forma tridimensional nos óxidos com maior teor de Nb. Foi justificado que a menor atividade catalítica e seletividade dos materiais com maior quantidade de Nb estava associada a estas espécies NbO_x, que cresceram ao redor dos cristais Pt e afetaram a interface entre Pt-alumina e, consequentemente, as espécies adsorvidas interface metal-suporte. Além disso, alguns parte do Nb poderia estar decorando a superfície de Pt, de forma a alterar o estado de oxidação requerido.

Sendo assim, nota-se que o aperfeiçoamento das propriedades catalíticas com uso do nióbio ainda não está bem esclarecido e consiste uma lacuna da literatura, carecendo de estudos que investiguem tais propriedades.

2.2.3.3 Efeito de suporte

O efeito de interação entre o metal e o suporte foi pioneiramente estudado em 1960 por Nehring e Dreyer. Foi observado que havia uma competição entre reações de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano em catalisadores de platina suportada em TiO_2, Al_2O_3, MgO e SiO_2. Além disso, constatou-se que o uso do catalisador Pt/TiO_2 favorecia fortemente as reações de desidrogenação. Esse fato foi atribuído a um efeito

eletrônico entre o metal e o suporte, entretanto a influência do suporte não foi claramente justificada (HALLER; RESASCO, 1989).

A evidência desse efeito foi inicialmente estudada com metais do grupo 8 suportados em titânia (TiO_2). A análise dos resultados de quimissorção H_2 e CO em diferentes temperaturas de redução mostrou que a quimissorção era fortemente suprimida em catalisadores reduzidos acima de 500°C. Foi então proposto que a fase metálica era recoberta por espécies parcialmente reduzidas de TiO_x, denominado efeito de forte interação metal-suporte (SMSI) (TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978)(TAUSTER, 1978). A partir disso, foi reportado que o efeito SMSI não ocorria apenas em TiO_2, mas também em vários óxidos redutíveis como V_2O_5, Nb_2O_5, MnO, La_2O_3, CeO_2 (UCHIJIMA, 1996).

O efeito SMSI é descrito na literatura segundo dois modelos: geométrico e eletrônico (ARANDA, 1997). Ainda está em discussão qual vertente o representa de forma mais adequada. No modelo geométrico assume-se que há recobrimento da fase ativa por espécies reduzidas do suporte. No modelo eletrônico afirma-se que há transferência de elétrons das espécies reduzidas do suporte para a fase ativa, fazendo com que a energia de adsorção seja modificada (ARANDA, 1997). Além disso, é relatado que o efeito SMSI ocorre em extensão variada de acordo com o tipo de reação. Em reações sensíveis a estrutura, o efeito SMSI afeta de forma negativa, enquanto que em reações insensíveis a estrutura a supressão é moderada (NOWAK; ZIOLEK, 1999)(UCHIJIMA, 1996)(RESASCO; HALLER, 1983). Particularmente para a nióbia, existem relatos que o efeito SMSI pode ocorrer quando é utilizada como suporte (BLACKMOND; KO; HU, 1985) ou como promotor (HU; KUNIMORI; UCHIJIMA, 1991).

ANDERSON, BURCH & CAIRNS (1986) investigaram a reversibilidade do efeito SMSI nos catalisadores Pt/TiO_2 e Rh/TiO_2 em experimentos de quimissorção de H_2 antes e após a reação de hidrogenação de CO. Foi observado que os materiais reduzidos com H_2 a 500°C apresentaram capacidade de quimissorção bem inferior aos materiais reduzidos a 300°C, de modo que a redução na quimissorção foi atribuída ao efeito SMSI em que espécies reduzidas do suporte (TiO_x) recobriram as partículas metálicas. Depois de certo tempo em atmosfera reacional (H_2 e CO a 275°C), houve recuperação parcial da habilidade quimissortiva. Foi observado que a recuperação não foi imediata e foi justificada pela reoxidação das espécies TiO_x quebrando, com isso, o efeito SMSI.

RODRIGUES *et al.* (2012) avaliaram o efeito do uso de nióbia e alumina como suporte em catalisadores de platina na reação de hidrogenólise do glicerol. Os autores constaram que o uso de nióbia levou a um aumento significativo na atividade e seletividade para produção de 1,2-propanodiol e essa melhora foi atribuída ao efeito SMSI. Este, foi associado à migração de espécies parcialmente reduzidas NbO_x sobre as partículas metálicas (efeito de decoração), com formação simultânea de sítios na interface metal-suporte que ativaram a ligação C-OH através interação com o átomo de oxigênio. Assim, o processo de hidrogenação foi favorecido.

Há na literatura uma grande lacuna no estudo e entendimento da reação SELOX sobre catalisadores suportados em Nb_2O_5 e, frente esses possíveis efeitos de promoção e SMSI, estudos mais aprofundados precisam ser feitos para elucidar o papel do sitio metálico, do suporte e das fases reduzidas do suporte que eventualmente modifiquem a atividade da fase metálica. Além disso, a maioria dos estudos que aplicaram catalisadores em que a nióbia é utilizada como promotor ou como suporte, não tem como foco principal a busca por mecanismos da reação SELOX. Essa grande lacuna é uma das principais motivações do presente trabalho.

2.2.4 Materiais de nióbio nanoestruturados

Os primeiros estudos com nanomateriais baseados em compostos de nióbio surgiram para produção de capacitores e resistores, dado que o nióbio apresenta características supercondutoras.

GRANATA *et al.* (2015) estudaram o desenvolvimento de um nanoSQUID (Superconducting Quantum Interference Device) com nióbio metálico que fosse suficientemente sensível para determinação do momento magnético ou spin. Para os autores, tal dispositivo permitiria aplicações sem precedentes na estruturação de moléculas e na investigação de campos pouco explorados em nanomagnetismo. Além disso, os sensores SQUIDs são utilizados em diversas áreas como magnetoencefalografia, magnetocardiologia, microscopia magnética, metrologia, geofísica, física como na detecção de ondas gravitacionais, computação quântica e em cosmologia (CLARKE; BRAGINSKI, 2004).

É possível observar que o nióbio oferece propriedades bastante interessantes para diferentes campos de pesquisa relacionados a nanociência. O interesse em nanomateriais

de Nb tem aumentado, de forma já existem patentes reivindicando métodos de preparação de nanoestruturas de Nb (JAYARAMAN, 2011).

A partir disso, deve-se destacar a importância de se desenvolver mais trabalhos no Brasil que investiguem e explorem as propriedades de nanomateriais baseados em compostos de nióbio, dado que o país detém praticamente toda reserva e produção de Nb do mundo.

2.2.4.1 Nanomateriais de nióbio com potencial a catálise heterogênea

O interesse em se produzir nanomateriais de nióbio tem aumentado, devido as propriedades físicas, química e ópticas obtidas na escala nano. Vários nanoestruturas de nióbia como nanotubos (KOBAYASHI *et al.*, 2007), nanofios (KENJI; KUDO, 2009), nanofibras e nanobastões (WEI; LUO; WEI, 2009) com potencial para aplicações catalíticas tem sido reportados na literatura (ZHAO *et al.*, 2012).

WEI; LUO & WEI (2009) produziram nanobastões de Nb_2O_5 através de um processo químico brando. Nesse trabalho os autores dispersaram certa quantidade de pó de nióbio metálico em água e submeteram a um tratamento hidrotérmico a 200°C, em que o tempo de envelhecimento foi variado entre 3 a 30 dias. Com imagens de microscopia eletrônica de varredura os autores constataram que após 3 dias de reação, o precursor de morfologia irregular adotou forma de nanobastões com tamanho variado. Foi observado que à medida que o tempo de envelhecimento aumentava, o comprimento dos nanobastões também aumentava. O diâmetro médio dos bastões foi de aproximadamente 50 nm, determinado através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além disso, tais imagens auxiliaram na identificação da direção (0 0 1) como a direção de crescimento dos cristais. Os resultados de difratometria de raios-X corroboraram observações realizados através da MET, de forma que a principal fase detectada foi Nb_2O_5 com estrutura ortorrômbica. Os autores afirmaram que apesar de haver necessidade de se melhorar a pureza dos nanobastões no produto final, foi possível propor uma rota de síntese de materiais nanoestruturados de óxido de nióbio bem simples, sem o uso de templates (WEI; LUO; WEI, 2009).

A síntese e aplicação de nanoestruturas de nióbio em catálise heterogênea é uma grande lacuna da literatura, visto que é um campo recente que precisa ser amplamente estudado e explorado. Portando, na presente dissertação, foi seguida a rota de síntese

sugerida por WEI, LUO & WEI (2009) para produção de nanobastões de nióbia a serem utilizados como suporte catalítico para avaliação na reação SELOX.

2.3 Rotas reacionais da reação oxidação seletiva de CO sobre metais suportados

De forma geral, grande parte dos estudos dedicados a investigação dos mecanismos da reação SELOX empregam catalisadores de metais nobres suportados em sílica, alumina e céria. A abordagem cinética da reação seletiva de CO com catalisadores suportados em nióbia para esclarecer o mecanismo reacional ainda é escassa.

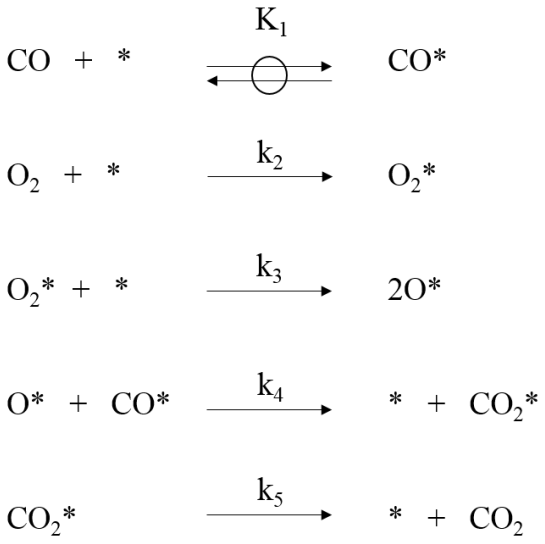
É relatado que a primeira sequência de etapas elementares para oxidação de CO em Pt foi proposta por Langmuir (ALLIAN *et al.*, 2011) e posteriormente mais estudos surgiram para Pt (ERTL, 1993) e Pd (BERLOWITZ; PEDEN; GOODMAN, 1988).

ALLIAN *et al.* (2011) assumiu que a sequência de etapas elementares para oxidação de CO sugerida para catalisadores de Rh (MANUEL *et al.*, 2001) (Esquema 1), se aplicava à catalisadores Pt/Al_2O_3, uma vez que os valores de taxa de oxidação de CO obtidos eram proporcionais à pressão de O_2 e inversamente proporcionais à pressão de CO, sendo consistentes com a equação de taxa deduzida através dessa sequência (Equação 13). Nesse esquema, os autores assumiram que a adsorção de CO é uma etapa *quasi*-equilibrada, a adsorção de O_2 é uma etapa irreversível e ocorre de maneira molecular, de modo que sua dissociação acontece em um sítio vazio e a formação de CO_2 é realizada pelas espécies CO e O adsorvidas no metal.

$$r = \frac{k_2[O_2]}{(1 + K_1[CO])}$$

Equação 13

Esquema 1. Etapas elementares propostas para oxidação de CO em Pt/Al_2O_3 (ALLIAN et al., 2011)



* representa sítios de Pt vazios
X* representa a espécie X adsorvida em um sítio de Pt

Mais recentemente, GARCÍA-DIÉGUEZ & IGLESIA (2013) avaliaram a sensibilidade à estrutura da reação SELOX em catalisadores de Pt (0,2 – 0,5% em massa) suportada em sílica (340 m^2g^{-1}) em diferentes temperaturas, em que foram examinados *clusters* de platina com tamanho entre 1,8 a 25 nm (GARCÍA-DIÉGUEZ; IGLESIA, 2013). O estudo consistiu em analisar dados cinéticos e isotópicos em três intervalos de temperatura. Diante das constatações realizadas, foi proposta uma sequência de etapas elementares (Esquema 2) para temperaturas intermediárias (450 – 520°C), visto que o mecanismo e os sítios requeridos para oxidação de CO em Pt nessa faixa de temperatura ainda não era esclarecido.

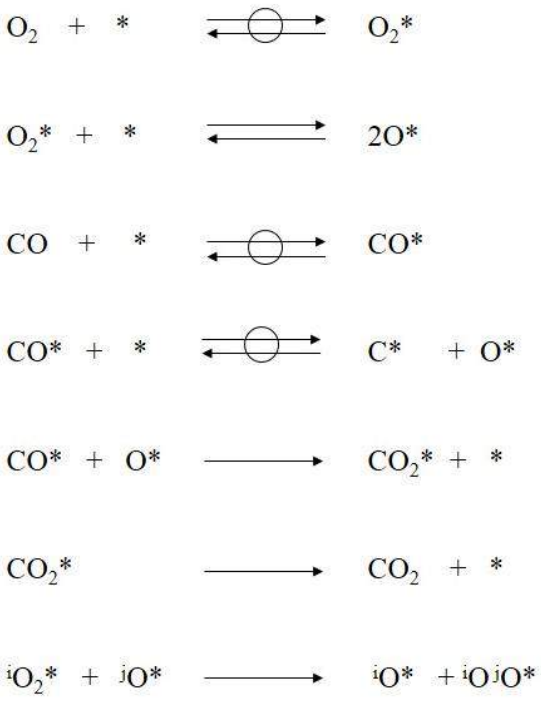
Para propor o mecanismo em temperaturas intermediárias, representado pelo Esquema 2, os autores investigaram a reação de oxidação de CO inicialmente em baixas temperaturas (77 – 200°C). Nesse caso, foi observado que a oxidação de CO ocorria em superfícies praticamente recobertas com espécies CO adsorvidas em Pt (CO*), de modo que o aumento da temperatura diminuía a cobertura de CO* e aumentava a fração de sítios vazios (*). Dados cinéticos e isotópicos revelaram que, nesse intervalo de temperatura, a etapa cineticamente relevante consistia na dissociação da espécie O_2* assistida por espécies CO*. Foi então concluído que, nessa faixa de temperatura, a taxa de oxidação de CO dependia fracamente do tamanho do *cluster* de Pt e era proporcional à razão de pressões entre O_2 e CO (O_2/CO).

Em temperaturas intermediárias (450 – 520°C), foi observado que a taxa era consistente com superfícies de Pt parcialmente recobertas por CO* e que continuava proporcional a razão O_2/CO. A presença de uma maior fração de sítios vazios eliminou a dissociação de O_2 assistida por CO* e permitiu que essa ativação fosse feita em sítios vazios. Dessa forma, a etapa cineticamente relevante passou a ser a dissociação da espécie O_2* em um sítio vazio. Além disso, foi observado que a oxidação de CO ocorria predominantemente *clusters* grandes de Pt, visto que os sítios com coordenação menor, i.e. quinas e bordas, ofereciam uma ligação muito forte e menos reativa dos átomos de oxigênio quimissorvidos. Dessa forma, foi afirmado que nessa faixa de temperatura a reação de oxidação de CO dependia fortemente do tamanho do *cluster* de Pt.

Em temperaturas altas (527 – 627ºC), os *clusters* de Pt permaneceram com cobertura de CO* praticamente nula durante a oxidação de CO. A taxa de reação foi proporcional à pressão de O_2, invariável em relação à pressão de CO e insensível quanto à estrutura (i.e. taxas semelhantes sobre clusters metálicos grandes e pequenos).

Diferentemente do Esquema 1, no Esquema 2 a adsorção de O_2 molecular é uma etapa *quasi*-equilibrada e sua dissociação em um sítio vazio é reversível. Além disso, a espécie CO* pode ser quebrada em espécies C* e O*, de modo que a formação de CO_2 ocorre via associação das espécies adsorvidas CO* e O*, com O* proveniente da dissociação de O_2* ou proveniente da quebra de CO*. Com a utilização de isótopos, os autores diferenciaram os oxigênios, com finalidade de rastreá-los na reação.

Esquema 2. Etapas elementares para oxidação de CO propostas por GARCÍA-DIÉGUEZ & IGLESIA (2013)



* representa sítios de Pt vazios
X* representa a espécie X adsorvida em um sítio de Pt
i e j são utilizados para diferenciar os átomos de oxigênio

O estudo espectroscópico também é essencial para proposição de mecanismos. Através de resultados DRIFTS *in situ*, POZDNYAKOVA *et al.* (2006b) buscou identificar quais eram as espécies superficiais presentes em catalisadores Pt/CeO_2 sob condição da reação SELOX ($1\%CO+1\%O_2+H_2$).

Para isso, os autores incialmente analisaram as bandas presentes nos espectros de DRIFT em ausência (CO puro) e presença de O_2 ($CO+O_2$). Foi observado que tais bandas eram bem similares nas duas condições, de modo que a oxidação do CO ocorreu de maneira semelhante com ou sem oxigênio nos catalisadores de metais nobres suportados em céria. Foi então concluído, que o papel do O_2 era simplesmente a reoxidação dos sítios de cério reduzidos. Entretanto, a presença de bandas atribuídas a carbonatos e formiatos no espectro de infravermelho obtido em condição de reação SELOX ($1\%CO+1\%O_2+H_2$), indicou que a reação de oxidação de CO, nessa condição, apresentava um mecanismo distinto.

Na região de vibração de CO (2200 – 1700 cm^{-1}) em condição reacional ($1\%CO+1\%O_2+H_2$), diversas bandas foram atribuídas a adsorção de CO em diferentes

tipos de sítios de platina. Tais sítios foram identificados como sítios de platina parcialmente oxidada; de platina metálica com platina parcialmente oxidada na vizinhança; sítios de quinas, bordas e terraço de platina metálica; e sítios da interface metal-suporte. Os autores também identificaram bandas de CO adsorvidos em Ce^{3+} e Ce^{4+}, diversas bandas referentes a carbonatos e formiatos e de vibrações OH. Dado que as bandas de OH não ficaram bem resolvidas, os autores sugeriram que existia uma quantia significativa de água adsorvida no suporte. Mesmo em presença de H_2O, foi observado que a oxidação de CO ainda ocorria e as bandas de CO adsorvido em platina continuavam sendo identificadas. Além disso, os autores não observaram uma relação direta entre a cobertura de CO e a formação de CO_2, de modo que foi sugerido que a produção de CO_2 parecia ocorrer conforme a reação *shift* em baixas temperaturas (*Low Temperatura Water Gas Shift Reaction* – LTWGS) (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b).

A partir dessas observações e da correlação com resultados provenientes de testes catalíticos e outras caracterizações, foi sugerido o mecanismo da oxidação de CO em condição da reação SELOX ($1\%CO+1\%O_2+H_2$) em catalisadores Pt/CeO_2: uma quantidade significativa de água se acumula na céria via *spillover* de hidrogênio adsorvido em platina. Esta água reage com o CO linearmente adsorvido em sítios da interface de Pt-céria através da reação LTWGS, formando CO_2 e H_2. O H_2 formado regenera a água da superfície ao reagir com o oxigênio. Em altas temperaturas, há dessorção de água, de modo que o CO pode ligar-se de em ponte na interface, dando origem a dissociação e/ou a formação de formiato. Depois disso, uma molécula de CO pode rapidamente ocupar o local vazio da interface, continuando esta reação secundária. Embora a formação de formiatos na superfície como intermediários da reação SELOX não pode ser completamente excluída, tais espécies parecem representar um terminação para a reação. A principal característica relatada por POZDNYAKOVA *et al.* (2006b) consiste no fato de que o CO linearmente adsorvido na interface Pt-céria interage com a água presente na superfície.

Apesar de a maioria dos trabalhos que estudam catalisadores para a reação SELOX tem como objetivo a diminuição da adsorção de H_2 e a manutenção da adsorção de CO e O_2, POZDNYAKOVA *et al.* (2006b) apresentaram um efeito benéfico da água presente na superfície, que auxiliou na supressão da oxidação de hidrogênio e participou diretamente da reação de deslocamento gás-água. Pode-se dizer que os autores obtiveram avanços mecanísticos e deixaram como sugestão o estudo de catalisadores para reação

SELOX que evitem a dessorção da água (e não a formação de água) para promover a reação *shift.*

Ainda que oxidação de CO seja uma reação simples, vários detalhes mecanísticos nos diferentes sistemas catalíticos como o papel dos sítios metálicos, dos sítios de interface metal-suporte, sensibilidade ou insensibilidade à estrutura, continuam sem resolução, de modo que as equações de taxas propostas e os valores estimados para as constantes cinéticas relatados são bastante distintos (ALLIAN *et al.*, 2011), seja por limitações difusionais não detectadas ou pela natureza dos catalisadores avaliados. Além disso, a análise em atmosfera rica em H_2 torna o sistema ainda mais complexo, pois outras reações e intermediários podem aparecer e competir pelos sítios.

Desse modo, pretende-se agregar valor aos materiais de nióbio através do estudo de aplicações tecnológicas, especialmente em catálise heterogênea, de materiais que desempenhem um papel importante no desenvolvimento de conhecimentos que auxiliem na independência tecnológica brasileira. Especificamente, deseja-se compreender os efeitos trazidos pelo uso da nióbia e o papel dos sítios catalíticos na reação de oxidação seletiva de CO, dado que a literatura carece de evidências e proposições de modelos que representem de forma adequada os sistemas catalíticos em que a nióbia é utilizada como suporte. Além disso, a investigação de processos e materiais que envolvam a problemática mundial relacionada a preservação ambiental e o aumento da demanda de energia, é de grande relevância na atualidade.

Capítulo 3

Metodologia experimental

Neste capítulo serão abordados as metodologias e técnicas de caracterização utilizadas na síntese e caracterização dos três catalisadores selecionados. O catalisador de Pt suportada em sílica foi escolhido como uma referência aos catalisadores de Pt suportada em nióbia, já que existem diversos relatos na literatura que empregam esse material na reação de oxidação seletiva de CO (MARIÑO; DESCORME; DUPREZ, 2004)(PEDRERO; WAKU; IGLESIA, 2005)(SOUZA; RIBEIRO; SCHMAL, 2007).

Este capítulo foi estruturado em três seções principais. A primeira expõe a metodologia de preparação utilizada na síntese dos catalisadores. Na segunda são apresentadas todas as técnicas de caracterização empregadas para investigar as propriedades dos catalisadores sintetizados. A terceira descreve a avaliação catalítica dos materiais, que consistiu em testes de atividade, testes para construção do estudo cinético e modelagem dos experimentos.

3.1 Síntese dos catalisadores

Na presente dissertação foram preparados três catalisadores, os quais encontram-se listados juntamente com os suportes utilizados na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura e codificação dos suportes e catalisadores

Nomenclatura	**Codificação**
Sílica comercial	SiO_2
Nióbia convencional	Nb_2O_5
Nióbia nanoestruturada	Nb_2O_5-nano
Catalisador referência	Pt/SiO_2
Catalisador convencional	Pt/Nb_2O_5
Catalisador nanoestruturado	Pt/Nb_2O_5-nano

Para impregnação da fase ativa (Pt) na sílica comercial (SiO_2) foi empregada a metodologia de impregnação ao ponto úmido, dado que a área específica da sílica utilizada é alta (300 m²/g). Diferentemente, para impregnação da fase ativa sobre as duas nióbias utilizadas como suporte (Nb_2O_5 e Nb_2O_5-nano), empregou-se a metodologia de impregnação úmida, visto que tais materiais tipicamente apresentam baixa área específica ($\leq$ 25 m²/g).

3.1.1 Síntese do catalisador referência

A sílica-gel comercial da Sigma Aldrich com área específica de 300 m^2/g foi empregada como suporte. O material foi previamente calcinado em mufla a 500°C por 2h com taxa de aquecimento igual a 10°C/min para limpeza.

Para impregnação da fase ativa utilizou-se solução aquosa de hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio hidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$) grau ACS (Sigma Aldrich) como precursor de platina, com concentração de 0,077 mol/L. A metodologia de impregnação ao ponto úmido foi utilizada para obter o teor de 1% de metal. Tal metodologia pressupõe que o volume da solução do precursor é igual ou ligeiramente inferior ao volume dos poros do suporte. Dado que o controle da operação deve ser minucioso, várias aplicações da solução ao suporte, seguidas por homogeneização manual com um pistilo foram realizadas até que se esgotasse o volume de solução necessária para obter o teor de metal desejado. Por fim, o material impregnado foi calcinado em mufla aerada a 500°C por 2h com taxa de aquecimento igual a 10°C/min. A Figura 1 mostra a sílica pura previamente calcinada, sílica impregnada antes da calcinação e sílica impregnada após calcinação.

(a) (b) (c)

Figura 1. (a) Sílica pura previamente calcinada; (b) sílica impregnada com Pt antes da calcinação e (c) sílica impregnada com Pt após calcinação.

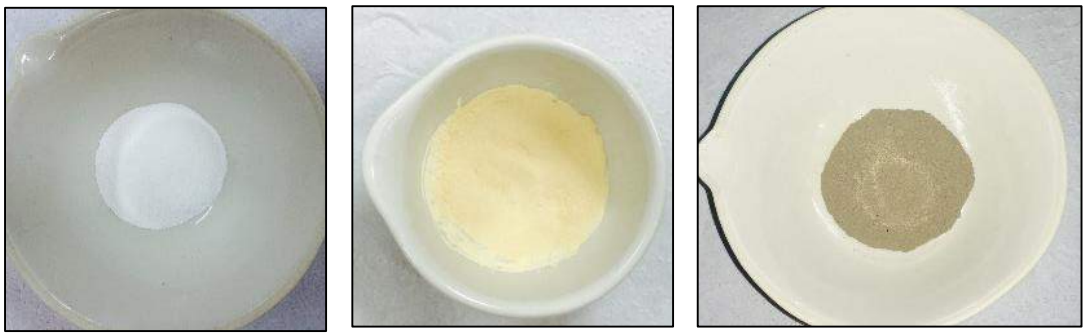
3.1.2 Síntese do catalisador convencional

O catalisador convencional consiste em um catalisador de platina suportada em nióbia (Nb_2O_5).

O suporte foi obtido via calcinação do oxalato de nióbio e amônio ($(NH_4)[NbO(C_2O_4)2(H_2O)_2].3H_2O$) doado pela CBMM, em mufla a 600°C durante 6h com taxa de aquecimento igual a 2°C/min (MENDES *et al.*, 2006).

Para a impregnação da fase ativa utilizou-se solução aquosa de hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio hidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$) grau ACS (Sigma Aldrich) como precursor de platina, com concentração de 0,077 mol/L. A metodologia de impregnação úmida foi utilizada para que se obtivesse teor de 1% de metal. Uma determinada massa de suporte e o volume necessário de solução do precursor metálico foram colocados em um balão acoplado a um evaporador rotativo sob agitação de 100 rpm e vácuo (Figura 2). O banho de silicone foi ajustado para 100°C e o material permaneceu nessas condições até que toda solução evaporasse. O material foi então seco em estufa a 110°C por 12h e, em seguida, calcinado em mufla aerada a 500°C durante 2h com taxa de aquecimento igual a 10°C/min. A Figura 3 mostra a nióbia pura previamente calcinada (nióbia convencional), nióbia convencional impregnada antes da calcinação e nióbia convencional impregnada após calcinação (catalisador convencional).

Figura 2. Evaporador rotativo utilizado para impregnação úmida de Pt sobre a nióbia convencional (Nb_2O_5). O balão contém a solução aquosa de Pt e o suporte convencional.



(a) (b) (c)

Figura 3. (a) Nióbia pura previamente calcinada (suporte convencional – Nb_2O_5); (b) suporte convencional impregnado antes da calcinação e (c) suporte convencional impregnado após calcinação (catalisador convencional).

3.1.3 Síntese do catalisador nanoestruturado

O catalisador nanoestruturado consiste em um catalisador de platina suportado em nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5), a qual foi obtida através do tratamento hidrotérmico de nióbio metálico (Nb), cedido pela CBMM. A metodologia sugerida por WEI, LUO & WEI (2009) foi adaptada para que o suporte fosse sintetizado.

Uma massa de aproximadamente 50 mg do metal em pó com granulometria entre 80 – 150 mesh e 21,5 mL de água milli-Q foram transferidos para uma autoclave de Teflon de 60 mL e mantidos em estufa estática a 200°C durante cinco dias. O produto final foi filtrado e lavado com água destilada e seco a temperatura ambiente em um cadinho de porcelana tampado com papel alumínio.

Para impregnação da fase ativa utilizou-se solução aquosa de hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio hidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$) grau ACS (Sigma Aldrich) como precursor de platina, com concentração de 0,077 mol/L. A metodologia de impregnação úmida foi utilizada para que se obtivesse teor de 1% de metal. Uma determinada quantidade de suporte e o volume necessário de solução do precursor metálico foram colocados em um balão acoplado a um evaporador rotativo sob agitação de 100 rpm e vácuo, de maneira similar ao descrito anteriormente. O banho de silicone foi ajustado para 100°C. Durante a impregnação, foi possível observar que o suporte não ficou totalmente disperso na solução de platina, de modo que o suporte nanoestruturado pareceu ser parcialmente hidrofóbico. Apesar de a água ser o solvente da solução e o sistema operar sob vácuo, foi necessário aumentar a temperatura do banho para 145°C para que todo o volume evaporasse. Em seguida, o material foi então seco em estufa a 110°C por 12h e, finalmente, calcinado em mufla a 500°C durante 2h com taxa de aquecimento igual a 10°C/min. A

Figura 4 mostra os pós de nióbio metálico, de nióbia nanoestruturada após tratamento hidrotérmico e de nióbia nanoestruturada impregnada com Pt após calcinação.

(a) (b) (c)

Figura 4. (a) Nióbio metálico; (b) nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) após tratamento hidrotérmico e (c) a nióbia nanoestruturada impregnada após calcinação (catalisador nanoestruturado).

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Fluorescência de Raios-X (XRF)

Para determinação da composição química dos materiais foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X. Para análise foi empregado um equipamento Rigaku RIX 3100, equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. Pastilhas prensadas de catalisador, com massa de aproximadamente de 500 mg, foram preparadas e analisadas sem tratamento prévio.

3.2.2 Área específica (Método BET)

A análise textural das amostras foi realizada no equipamento ASAP modelo 2020 (Micromeritics®). Inicialmente, os materiais foram pré-tratados durante aproximadamente 12 h sob vácuo ($1{,}0x10^{-6}$ mmHg) a T = 150ºC, para eliminação de água adsorvida. Feito isso, a massa da amostra foi registrada e iniciou-se a obtenção das isotermas de adsorção de N_2 a temperatura do N_2 líquido (T = -196 ºC), em diferentes pressões parciais. Em posse dos resultados, a área específica do catalisador foi calculada pelo método BET.

3.2.3 Quimissorção de CO

A quimissorção de CO foi empregada para determinação da área metálica e a dispersão dos catalisadores. Tais análises foram realizadas no equipamento ASAP 2020 Chemi Micromeritics. A massa de amostra utilizada em cada análise variou entre 550 – 750 mg aproximadamente. A primeira etapa consistiu na redução das amostras sob fluxo de hidrogênio puro com vazão de 60 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min até 300°C, permanecendo por 30 min nesta temperatura final. Ainda em 300°C, foi realizado vácuo por 1h. A isoterma de CO foi obtida a 35°C, variando-se a pressão de 20 a 500 mmHg.

Para o cálculo da área metálica empregou-se a Equação 14 (SCHMAL, 2011):

$$S'_m = \frac{N_s}{[L]}$$

Equação 14

em que N_s é o número de sítios superficiais, em outras palavras, o número de moléculas quimissorvidas, enquanto [L] é a densidade máxima de sítios, ou seja, o número de átomos metálicos superficiais por m^2. Para a platina, o valor de [L] é igual a $0{,}96 \times 10^{19}$ átomos/m^2 (SCHMAL, 2011). Considerando-se o teor do metal dado por y na Equação 15, tem-se:

$$S_m = \frac{N_s}{y * [L]}$$

Equação 15

A dispersão metálica foi calculada através da Equação 16:

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_t} * 100$$

Equação 16

em que D é a dispersão e N_t é o número total de átomos, dado pela Equação 17:

$$N_t = \frac{y * m_{cat}}{M} * N_A$$

Equação 17

em que N_A é o número de Avogadro, y é o teor do metal suportado, m_{cat} é a massa de catalisador e M é a massa molar do metal considerado.

A partir da dispersão metálica calculou-se o diâmetro médio das partículas de platina (d_p), assumindo partículas esféricas conforme a Equação 18 (SCHMAL, 2011):

$$d_p(\text{nm}) = \frac{113}{D(\%)}$$

Equação 18

3.2.4 Difração de Raios-X (XRD)

Para identificação das fases cristalinas dos materiais empregou-se a técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex a 30 kV e 15 mA com radiação de cobre (CuKα λ = 1,5418 Å). A varredura angular variou de 2 a 80º, em modo contínuo, com passo 0,05º e tempo de contagem de 2 s/passo.

A equação de Scherrer (Equação 19) foi utilizada para obtenção do tamanho médio do cristalito (d):

$$d = \frac{K\,.\,\lambda}{\cos\theta.\,L}$$

Equação 19

em que K é a constante de Scherrer que depende da forma do cristalito, aqui considerada K = 0,893 (BOND, 1987) para partículas cúbicas; λ é o comprimento de onda da radiação (λ =1,5418 Å); θ é o ângulo de difração em análise (em radianos) e L é a largura à meia altura do pico de difração.

Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para identificação das fases cristalinas.

O método de Rietveld foi utilizado para refinar os dados experimentais do difratograma do suporte nanoestruturado (Nb_2O_5-nano), com a finalidade de identificar

as fases presentes nessa amostra e determinar as quantidades relativas de nióbio metálico e de nióbia. Os refinamentos foram realizados com a utilização do software Fullprof Suite®.

3.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução em H_2 para os catalisadores foram obtidos através da técnica de redução à temperatura programada.

Para eliminar água e qualquer gás adsorvido nas amostras, cerca de 500 mg das mesmas foram pré-tratadas termicamente durante 30 min a 200°C sob fluxo de 30 mL/min de argônio com taxa de aquecimento 10°C/min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Posteriormente, foram aquecidas sob taxa de 10º C/min em atmosfera redutora de 1,53% (v/v) H_2/Ar com vazão de 30 mL/min, a partir da temperatura ambiente até 600°C, para o catalisador referência, e até 1000 °C para os catalisadores convencional e nanoestruturado. A variação da concentração de H_2 foi monitorada através de um detector de condutividade térmica (TCD) com sistema de aquisição de dados para registrar o sinal (mV) em função do tempo. A calibração foi realizada através do sinal referente a um pulso de argônio puro, o que possibilitou a quantificação do consumo de H_2 pela amostra.

O consumo total de H_2 experimental foi calculado pela integração da área da curva em função do tempo de acordo com auxílio da Equação 20, da Equação 21 e Equação 22:

$$Tempo\ de\ consumo\ (s) = \frac{área\ da\ curva(mV * s)}{\Delta H\ (mV)}$$

Equação 20

em que, ΔH refere-se ao sinal da mistura H_2/Ar.

$$Vol.\ de\ H_2\ consumido\ (mL) = \frac{vazão\ vol\ \left(\frac{mL}{min}\right)}{60} * tempo\ de\ consumo\ (s) * concentração\ de\ H_2$$

Equação 21

em que, a vazão volumétrica é 30 mL/min e a concentração de H_2 é 1,53% (v/v).

$$n\,H_2\,consumido = \frac{PV}{RT}$$

Equação 22

P é a pressão atmosférica igual a 1 atm, V é o volume de H_2 calculado experimentalmente, R é a constante universal dos gases R = 82,05 atm•mL/(mol•K) e T é a temperatura ambiente em Kelvin, 298K.

O grau de redução das amostras foi calculado através da Equação 23:

$$Grau\ de\ redução\ (\%) = \frac{nH_2\ (experimental)}{nH_2\ (teórico)} * 100$$

Equação 23

Para o cálculo do valor teórico de consumo de H_2 foram consideradas as reações em sequência, descritas como Equação 24 para a fase ativa de todos os catalisadores em estudo e, Equação 25, para a redução da nióbia convencional pura e para suporte do catalisador convencional:

$$PtO_2 + 2H_2 \rightarrow Pt + 2H_2O$$

Equação 24

$$Nb_2O_5 + H_2 \rightarrow 2NbO_2 + H_2O$$

Equação 25

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Para análise da morfologia dos materiais, algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas. Foi utilizado microscópio da FEI Company, modelo Quanta 400 (FEG-SEM), com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em SE (elétrons secundários). A tensão utilizada foi de 10kV e as com o detector de SE. A amostra da nióbia convencional pura foi recoberta com ouro para obtenção das imagens.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A morfologia e análise estrutural dos nanobastões de nióbia presentes no catalisador Pt/Nb_2O_5-nano foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão. Inicialmente, a amostra foi dispersada em isopropanol e, em seguida, foi agitada em ultrassom durante 10 minutos. Com auxílio de uma pipeta, a dispersão obtida foi gotejada em uma grade de filme de carbono sobre cobre que foi submetida à vácuo para evaporação do solvente. Para obtenção das imagens, foi utilizado um equipamento TITAN da FEI Company com alta magnificação na faixa de 80 – 300 kV, localizado no campus do INMETRO em Xerém – Rio de Janeiro. Também foi realizada uma análise composicional semiquantitativa através da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).

3.2.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Essa técnica foi empregada a fim de investigar as interações das moléculas com a superfície dos catalisadores e monitorar o comportamento catalítico desses materiais em atmosferas de CO, O_2, CO + O_2 e CO + O_2 + H_2.

As análises foram realizadas em um equipamento Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4 cm^{-1} e detector MCT-A) com acessório de reflectância difusa da Spectra Tech contendo câmara com janelas de ZeSe, em uma faixa espectral de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1}. Antes das análises, as amostras foram reduzidas em 40 mL/min de H_2 puro da temperatura ambiente até 300°C, permanecendo nessa temperatura durante 30 min; a taxa de aquecimento foi de 10°C/min. Após o pré-tratamento, as amostras foram submetidas a fluxo de He (40 mL/min) a 300°C durante 30 minutos para eliminação de hidrogênio adsorvido. Os espectros da amostra reduzida e de hélio foram utilizados como referência (background). As amostras foram expostas a atmosfera gasosa desejada e então aquecidas da temperatura ambiente até as temperaturas 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C. Em cada temperatura, realizaram-se as aquisições dos espectros. Os experimentos foram realizados com câmera aberta (em fluxo) e em câmara fechada.

3.3 Avaliação catalítica

3.3.1 Testes Catalíticos

Para avaliação catalítica escolheu-se a reação de oxidação seletiva de CO (SELOX-CO) em correntes ricas em hidrogênio. Os testes catalíticos foram divididos em duas etapas: a primeira consistiu em realizar testes para avaliar a atividade dos três catalisadores descritos anteriormente em função da temperatura de reação; a segunda, consistiu em efetuar experimentos com o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5) visando a realização de um estudo cinético.

Todos os testes catalíticos foram realizados em uma unidade experimental desenvolvida no NUCAT (Figura 5), contendo um reator de vidro em formato "U" operado a pressão atmosférica. Os produtos foram analisados em cromatógrafo a gás VARIAN CP3800, equipado com uma coluna SUPELCO CARBOXEN 1010 PLOT 30 m x 0.53 mm e dois detectores ligados em série, um de condutividade térmica (TCD) mantido a 230°C e outro de ionização de chama (FID) também mantido a 230°C. O injetor operou sempre a 200°C.

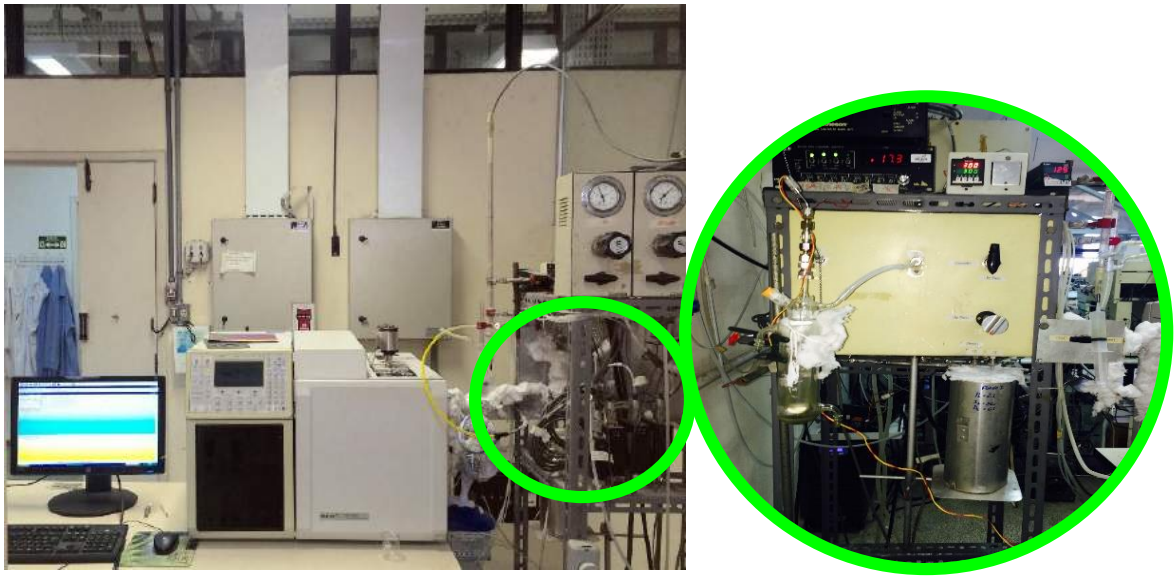


Figura 5. Unidade experimental utilizada na avaliação catalítica. Destacado em verde o forno em que o reator permaneceu durante as reações, a válvula posicionada no modo *reator* e o saturador que foi usado apenas para os testes da reação *shift*.

Previamente a todos os testes, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de redução sob fluxo de H_2 puro (60 mL/min), com taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 300°C, permanecendo por 30 minutos nesta temperatura. Ainda a 300°C, realizou–se a limpeza da amostra com um fluxo de He (20 mL/min) por mais 30 min, em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente sob fluxo de He.

Para verificação do regime cinético foi realizado um teste de difusão externa em que variou-se a razão W/F, de forma que a vazão volumétrica (F) foi alterada e a massa de catalisador com granulometria entre 80 – 150 mesh (W) foi mantida fixa (10 mg). Os valores de F utilizados foram 50 mL/min, 100 mL/min e 150 mL/min.

3.3.1.1 Avaliação catalítica em função da temperatura de reação

O intervalo de temperatura avaliado foi de 50 a 300°C e a massa de catalisador utilizada foi aproximadamente 150 mg. A corrente de alimentação possuía composição de 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He, com as respectivas vazões, 20 mL/min de uma mistura 5%CO/He, 20 mL/min de uma mistura 5%O_2/He, 60 mL/min de H_2 puro, totalizando 100 mL/min.

Após o pré-tratamento de redução em H_2, o reator foi colocado em posição de *by-pass* e a vazão da corrente de alimentação ($CO/O_2/H_2//He$) foi ajustada para 100 mL/min. Esta corrente foi injetada três vezes no cromatógrafo, ou até completa estabilização da carga, a fim de confirmar as concentrações dos reagentes na alimentação.

Após estabilização da carga (corrente de alimentação), a mesma foi admitida ao reator para avaliação da atividade catalítica em função da temperatura de reação.

A conversão de CO (X_{CO}) foi calculada por balanço de carbono, conforme a Equação 26:

$$Xco\ (\%) = \left(\frac{yco_2}{yco + yco_2}\right) * 100$$

Equação 26

sendo X_{CO} a conversão percentual de CO em CO_2 e y_x a fração molar do gás x correspondente. Esta equação foi utilizada pois CO_2 foi o único composto derivado de CO detectado nas condições de reação estudadas. Metano, por exemplo, não foi detectado.

A conversão de O_2 (X_{O2}) foi calculada segundo a Equação 27:

$$X_{O_2}\,(\%) = \frac{[O_{2_{entrada}}] - [O_{2_{saída}}]}{O_{2_{entrada}}} * 100$$

Equação 27

sendo X_{O2} a conversão percentual de O_2, $[O_{2entrada}]$ a fração de O_2 na entrada do reator e $[O_{2saída}]$ a fração de O_2 na saída do reator.

A seletividade para CO_2 (S) foi calculada de acordo com a Equação 28:

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{0{,}5 * [CO_2]_{saída}}{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{saída}} * 100$$

Equação 28

A seletividade instantânea (Si) foi calculada a partir da razão entre as taxas intrínsecas diretas de formação de CO_2 (TOF_{CO2}) e água (TOF_{H2O}), respectivamente, o produto desejado e indesejado, conforme a Equação 29:

$$Si = \frac{TOF_{CO2}}{TOF_{H2O}}$$

Equação 29

Por sua vez, as taxas intrínsecas (*turnover frequency*, TOF) de formação de CO_2 e H_2O foram calculadas das seguintes formas:

- TOF CO_2 (= TOF_{CO})

A vazão volumétrica de CO ($L.min^{-1}$) foi primeiramente convertida em vazão molar por segundo ($mol_{CO}.s^{-1}$):

$$Vazão\ molar\ CO\ (mol\ s^{-1}) = \frac{Vazão\ vol.CO\ (L.min^{-1}) * P\ (atm)}{R\ (atm\ L\ mol^{-1}K^{-1}) * T(K)}$$

$$= Vazão\ molar\ CO\ (mol\ min^{-1}) * \frac{1\ (min)}{60\ (s)}$$

em que P é pressão atmosférica (P = 1 atm), R é a constante universal dos gases perfeitos (R = 0,082057 $atm.L.mol^{-1}.K^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin (T = 298K).

Em seguida, a vazão molar de CO foi multiplicada pela conversão percentual experimental de CO obtida em cada experimento:

$$Vazão\ molar\ CO\ convertido\ (mol\ s^{-1}) = Vazão\ molar\ CO\ (mol\ s^{-1}) * conversão\ de\ CO(\%)$$

Finalmente, a vazão molar de CO convertido foi dividida pelo número de mols superficiais de platina, de modo que o TOF de formação de CO_2 foi obtido em s^{-1}:

$$TOF\ CO_2\ (s^{-1}) = \frac{Vazão\ molar\ \text{de CO convertido}\ (mol\ s^{-1})}{mol\ de\ Pt\ na\ superfície\ (mol)}$$

Portanto, a taxa de formação de CO_2 é igual a taxa de consumo de CO, visto que a única reação que leva ao consumo de CO é a reação de oxidação do mesmo (Equação 10). Na seção 4.2.3 foi comprovado experimentalmente que a reação *shift* (Equação 9) não ocorre nas condições estudadas.

- TOF H_2O

Para o cálculo da taxa intrínseca da formação de H_2O foi considerada a estequiometria das reações de oxidação de CO (Reação 1) e de H_2 (Reação 2).

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (Reação\ 1)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad (Reação\ 2)$$

Primeiramente a vazão molar de CO foi calculada como descrito anteriormente para o TOF CO_2. Em seguida, a vazão molar de CO foi multiplicada pela conversão percentual de CO, resultando na vazão molar de CO convertido que é igual a vazão molar de CO_2 formado:

$$Vazão\ molar\ CO\ convertido\ (mol\ s^{-1}) = \text{Vazão molar}\ CO_2\ \text{formado}\ (mol\ s^{-1}) = Vazão\ molar\ CO\ (mol\ s^{-1}) * conversão\ de\ CO(\%)$$

Através da estequiometria da Reação 1, foi considerado que a vazão molar de O_2 consumido na Reação 1 é a metade do valor encontrado para vazão molar de CO consumido:

$$Vazão\ molar\ de\ O_2 \text{ consumido na Reação 1 } (mol\ s^{-1}) = \frac{1}{2} * \text{Vazão molar de CO convertido } (mol\ s^{-1})$$

Em seguida foi calculada a vazão molar <u>total</u> de O_2 convertido, multiplicando a vazão molar de O_2 pela conversão percentual experimental de O_2:

$$Vazão\ molar\ TOTAL \text{ de } O_2\ convertido\ (mol\ s^{-1}) = Vazão\ molar\ O_2\ (mol\ s^{-1}) * conversão\ de\ O_2(\%)$$

A partir disso, foi considerado que a vazão molar de O_2 consumido na Reação 2 é igual a diferença entre a vazão molar <u>total</u> de O_2 convertido e a vazão molar de O_2 consumido na Reação 1, ou seja,

$$Vazão\ molar \text{ de } O_2\ consumido\ na\ Reação\ 2\ (mol\ s^{-1}) = Vazão\ molar \text{ TOTAL de } O_2(mol\ s^{-1}) - \text{Vazão molar de } O_2\ consumido\ na\ Reação\ 1\ (mol\ s^{-1})$$

Desse modo, o valor resultante da diferença foi atribuído a formação de H_2O, de modo que, pela estequiometria, a vazão molar de H_2O é duas vezes a vazão molar de O_2 consumido na Reação 2:

$$Vazão\ molar \text{ de } H_2O\ (mol\ s^{-1}) = 2 * \text{Vazão molar de } O_2\ consumido\ na\ Reação\ 2\ (mol\ s^{-1})$$

Finalmente, dividindo a vazão molar de H_2O pelo número de mols de platina na superfície chegou-se ao valor calculado de TOF H_2O (s^{-1}):

$$TOF\ H_2O\ (s^{-1}) = \frac{Vazão\ molar \text{ de } H_2O(mol\ s^{-1})}{mol\ de\ Pt\ na\ superfície\ (mol)}$$

Vale enfatizar que o cálculo de TOF H_2O é indireto, dado que não foram obtidas as conversões percentuais experimentais de H_2 a H_2O.

3.3.1.2 Estudo cinético

Nos testes para avaliação cinética foram escolhidas três variáveis: a pressão parcial de CO, a pressão parcial de O_2 e a temperatura. As condições experimentais estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais para o estudo cinético

Nível	**Variável**		
	Pressão CO (kPa)	Pressão O_2 (kPa)	Temperatura (°C)
-1	1	1	150
0	2,5	2,5	175
1	4	4	200

Para essa etapa foram realizados 30 experimentos, conforme planejamento experimental mostrado na Tabela 3. Foi realizado um plano fatorial completo com três níveis, três variáveis e três réplicas no ponto central. O número total de experimentos foi determinado com auxílio da Equação 30. As réplicas foram utilizadas para caracterização do erro experimental.

$$NE = NL^{NV} + NR$$

$$NE = 3^3 + 3 = 30$$

Equação 30

em que, NE é o número de experimentos, NL é o número de níveis, NV é o número de variáveis de entrada e NR é o número de réplicas.

Tabela 3. Planejamento experimental

Experimento	**PCO**	**PO_2**	**Temperatura**
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	1
7	-1	1	-1
8	-1	1	0
9	-1	1	1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	1
16	0	1	-1
17	0	1	0
18	0	1	1
19	1	-1	-1
20	1	-1	0
21	1	-1	1
22	1	0	-1
23	1	0	0
24	1	0	1
25	1	1	-1
26	1	1	0
27	1	1	1
28	0	0	0
29	0	0	0
30	0	0	0

3.3.1.3 Modelagem dos experimentos e tratamento estatístico

Para o estudo cinético foi utilizado um modelo de reator diferencial. A análise de regressão de mínimos quadrados não-linear foi realizada por um algoritmo de minimização Levenberg-Marquardt no software Statistica® 8.0 da *StatSoft*. Após análise de regressão, alguns testes estatísticos foram realizados.

Os modelos cinéticos selecionados para procedimento de estimação de parâmetros foram designados Modelo 1, Modelo 2 e Modelo 3. As equações de taxa avaliadas segundo cada modelo estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Modelos selecionados com as respectivas equações de taxa

Modelo	**Equação de taxa**
1	$r = k \cdot {P_{CO}}^{a} \cdot {P_{O2}}^{b}$
2	$r = \frac{k_2[O_2]}{(1 + K_1[CO])}$
3	$r = \frac{k_3' K_1' K_2' [O_2][CO]}{(1 + K_1'[CO])^2} = \frac{k''[O_2][CO]}{(1 + K_1'[CO])^2}$

No tratamento estatístico, a média (μ) e variância (Var) foram calculadas segundo a Equação 31 e a Equação 32, respectivamente:

$$\mu(x) = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

Equação 31

$$Var(x) = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2}{n - 1}$$

Equação 32

Como as réplicas foram realizadas apenas no ponto central, as extrapolações para as variâncias nas demais condições experimentais foram obtidas através do cálculo das variâncias relativas (Equação 33) (SOUZA; TRAVALLONI; DA SILVA, 2015), que foram designadas no texto como variâncias experimentais:

$$Var_{relativa}(x) = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n-1} * \frac{1}{\mu}$$

Equação 33

Os erros experimentais (ε) foram considerados iguais a duas vezes o desvio padrão, que é definido como a raiz quadrada da variância, nesse caso da variância relativa (Equação 34):

$$\varepsilon = 2 * \sqrt[2]{Var_{relativa}}$$

Equação 34

No caso da estimação de mínimos quadrados (função objetivo escolhida na presente dissertação) tem-se que a variância de predição ($\hat{\sigma}$) é dada pela razão do valor encontrado para função objetivo e o número de graus de liberdade ν, nesse caso dado pela diferença entre o número de experimentos (NE) e o número de parâmetros (NP) (SCHWAAB; PINTO, 2007) (Equação 35):

$$\hat{\sigma} = \frac{F_{Obj}}{NE - NP}$$

Equação 35

A comparação entre as variâncias experimentais e as variâncias de predição dos modelos foram comparadas através do teste **F** de Fischer, conforme descrito por SCHWAAB & PINTO (2007).

3.3.1.4 Teste de verificação da reação de deslocamento gás-água (reação shift)

Um teste extra foi realizado para garantir a ausência da reação de deslocamento gás-água (reação *shift*). Os testes foram avaliados em três temperaturas: 150°C, 175°C e 200°C. A massa de catalisador utilizada foi aproximadamente 150 mg com granulometria entre 80 – 150 mesh. A corrente composta por 3% CO (60 mL/min de uma mistura 5%CO/He) e restante em He (40 mL/min de He puro) passou por um saturador que continha água a 23°C (3% de H_2O). Na saída do saturador, a corrente de alimentação total era de 103,09 mL/min, sendo 100 mL/min de CO+He e 3,09 mL/min de água arrastada.

Após o pré-tratamento de redução em H_2 (300°C/30min), o reator permaneceu na temperatura final de redução (300°C) em fluxo de He puro (40 mL/min) durante 30 min para limpeza. Em seguida, esperou-se o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente. Então, o reator foi colocado em posição de *by-pass* e a carga (corrente de alimentação) foi injetada três vezes no cromatógrafo, ou até completa estabilização, fim de confirmar as concentrações dos reagentes na alimentação.

Após estabilização da carga (corrente de alimentação), a mesma foi admitida ao reator para avaliação da reação *shift* nas três temperaturas escolhidas. A conversão de CO (X_{CO}) foi calculada por balanço de carbono (Equação 26).

Capítulo 4

Resultados e discussão

Este capítulo foi estruturado em duas seções principais. Na primeira, são expostos e discutidos os resultados obtidos através de algumas técnicas de caracterização, utilizadas com a finalidade de investigar as características dos três catalisadores empregados (Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano). Na segunda são expostos e discutidos todos os resultados obtidos na avaliação catalítica. Esta, por sua vez, está subdividida em testes catalíticos e estudo cinético.

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Fluorescência de Raios-X (XRF)

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios-X. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Nomenclatura, codificação e teor real de PtO_2, SiO_2 e Nb_2O_5 nos catalisadores

Nomenclatura	Codificação	Teor real (%)			
		Pt	Si	Nb	O
Catalisador referência*	Pt/SiO_2	1,4	45,9	-----	52,6
Catalisador convencional	Pt/Nb_2O_5	1,4	-----	68,7	29,9
Catalisador nanoestruturado	Pt/Nb_2O_5_nano	1,1	-----	68,7	30,2

*apresentou 0,1% de impurezas (Cl)

**o teor nominal de Pt foi 1% em massa para todos os catalisadores

Os catalisadores referência e convencional suportados em sílica e nióbia, respectivamente, apresentaram um conteúdo de metal ligeiramente mais elevado do que o pretendido, de 1% (em massa), provavelmente devido a erros de pesagem causados pela presença de umidade nos suportes. Também é válido ressaltar que várias medidas de composição química por XRF foram realizadas para conferência do teor da fase ativa, de

modo que todos os resultados obtidos indicaram teor de Pt acima do teor nominal (1%). Por outro lado, o catalisador nanoestruturado apresentou teor de Pt bem próximo ao valor teórico.

4.1.2 Área Específica (Método BET)

A correlação entre as propriedades texturais com o comportamento catalítico dos materiais é de suma importância. Dado que o processo catalítico ocorre na superfície do catalisador, a área específica pode afetar a atividade catalítica, ao passo que, os reagentes precisam atingir a superfície e percorrer os poros e, os produtos formados, devem deixa-la (LEOFANTI *et al.*, 1998).

Portanto, foram obtidos valores de área específica para os suportes SiO_2 e Nb_2O_5 e para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 (Tabela 6). Vale ressaltar que o valor de área específica apresentado para a sílica não foi determinado no NUCAT, pois trata-se de um suporte comercial.

Tabela 6. Valores de área específica para cada material

Material	**Codificação**	**Área específica (BET) (m^2/g)**
Sílica	SiO_2	300
Nióbia convencional	Nb_2O_5	25
Nióbia nanoestruturada	Nb_2O_5-nano	-
Catalisador referência	Pt/SiO_2	256
Catalisador convencional	Pt/Nb_2O_5	21
Catalisador nanoestruturado	Pt/Nb_2O_5-nano	-

Obs.: não foi possível realizar determinação da área específica do suporte Nb_2O_5-nano e do catalisador Pt/Nb_2O_5-nano, pois a massa disponível não era suficiente.

Os valores de área específica calculadas pelo método BET para a nióbia convencional e para o catalisador Pt/Nb_2O_5 estão de acordo com valores encontrados na literatura (MOZER; PASSOS, 2011), de modo não houve variação significativa na área específica desse suporte após a preparação e calcinação do catalisador.

Diferentemente, a impregnação de platina sobre o suporte sílica, causou uma redução na área específica do material de aproximadamente 15%. Provavelmente, devido

ao bloqueio de poros do suporte após a deposição de Pt, e/ou ao procedimento de calcinação do suporte e catalisador impregnado a 500ºC por 2 horas

4.1.3 Difração de Raios-X (XRD)

O difratograma para sílica pura (Figura 6 – a) apresenta perfil típico de materiais amorfos. Entretanto, após impregnação da fase ativa observa-se a presença de três picos estreitos referentes a Pt metálica (Figura 6 – b). Os três picos apresentados são típicos de platina metálica com simetria cúbica (JCPDS 4-0802). O pico de maior intensidade relativa (I = 100%) corresponde aos índices de Miller (1 1 1) em 2θ = 39,76°; o segundo pico (I = 53%) corresponde aos índices de Miller (2 0 0) em 2θ = 46,24°; o terceiro pico (I = 31%) tem índices (2 2 0) em 2θ = 67,45°. Todos os valores observados estão de acordo com os dados da ficha cristalográfica JCPDS 4-0802. Tais picos sugerem que a platina não ficou bem dispersa na sílica, o que resultou em partículas grandes de forma que foi possível identifica-las por DRX. Essa observação foi comprovada após determinação da dispersão para esse catalisador, que resultou em 12%, como será discutido no tópico de quimissorção de CO posteriormente. O tamanho médio das de cristalito de platina foi calculado com auxílio da equação de Scherrer (Equação 19), resultando em 18 nm, que é um valor relativamente grande para metais suportados.

Além desses picos, também pode ser observado um pico largo em 2θ = 34,88°, que não aparece no DRX da sílica pura. Ao compará-lo com algumas fichas cristalográficas referentes a fases de platina não foi possível assumir que apenas uma se encaixava ao perfil apresentado, de modo que pode ser sugerido que existe uma mistura das fases PtO e PtO_2. A ficha JCPCS 37-1087 (referente a PtO_2) foi a mais adequada. Nessa ficha, o pico com intensidade relativa I = 100% corresponde aos índices de Miller (1 0 1) em 2θ = 34,86°, que é bastante próximo ao 2θ encontrado. O tamanho médio de cristalito de PtO_2 foi calculado com auxílio da equação de Scherrer (Equação 19) resultando em 3,2 nm, que é bem inferior ao valor calculado para o cristalito de Pt^0 (18 nm).

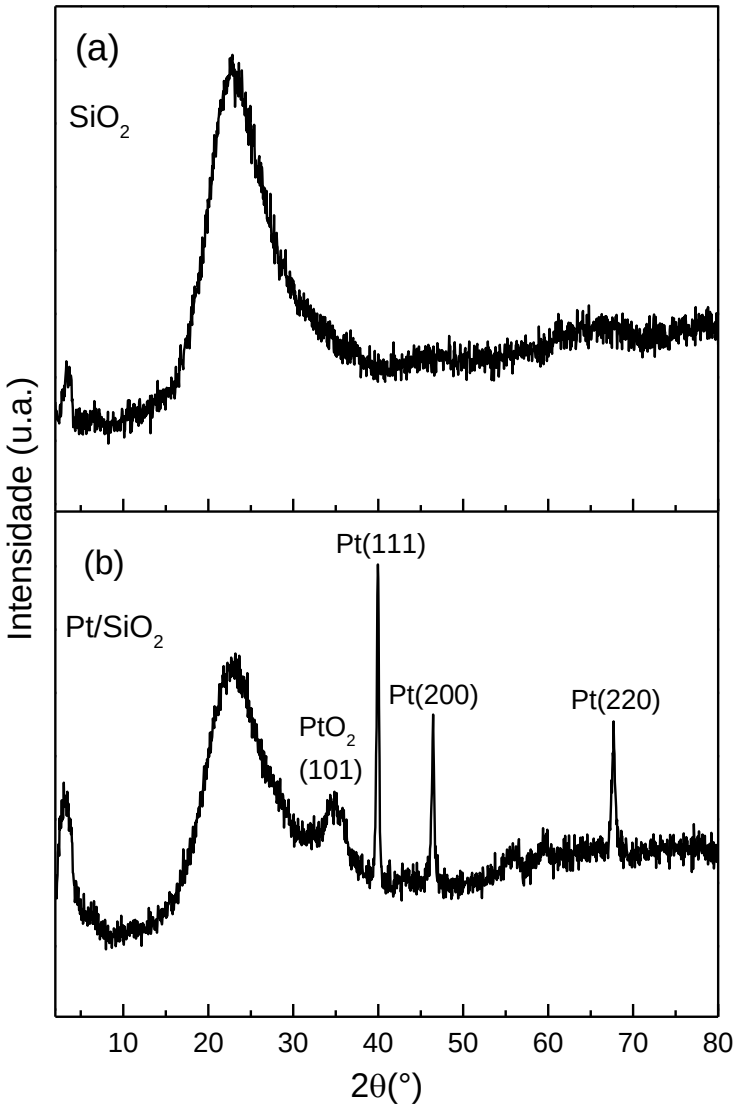
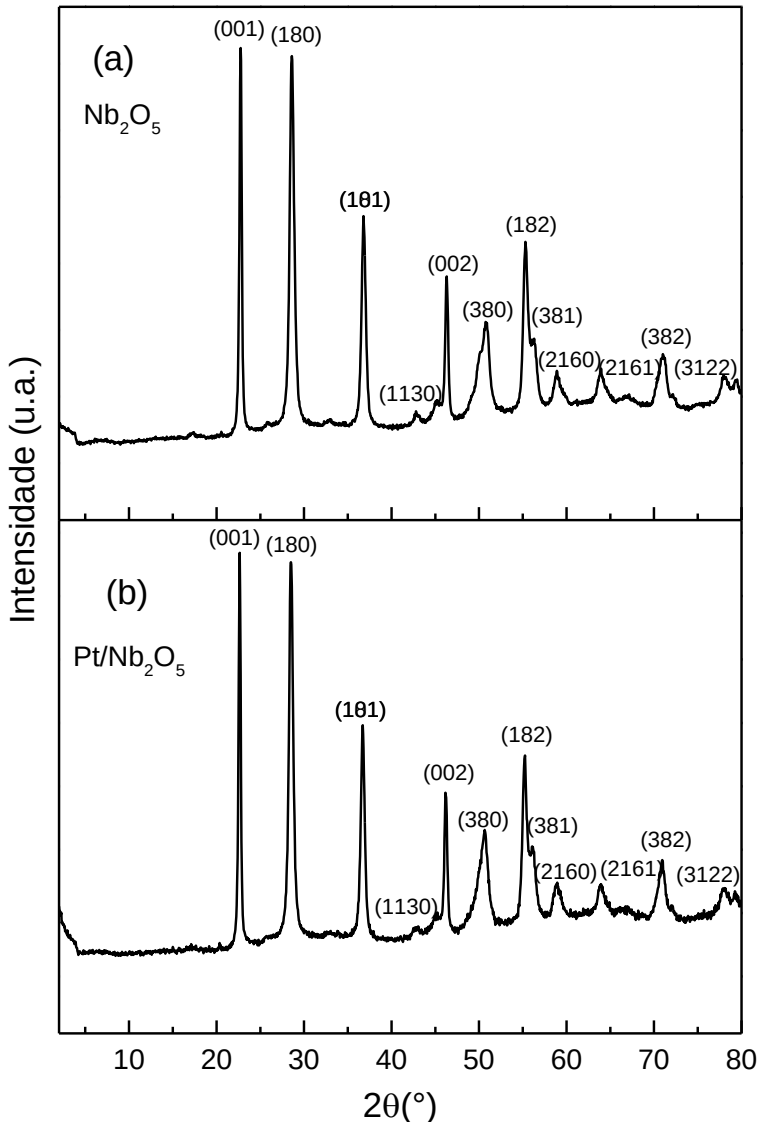


Figura 6. Difratogramas de raios-X para (a) sílica (SiO_2) e (b) para o catalisador referência (Pt/SiO_2). Os picos assinalados com os índices de Miller referem-se a platina metálica (JCPDS 4-0802) e a PtO_2 (JCPDS 37-1087).

Os perfis de difração para nióbia convencional e para o catalisador convencional, mostrados na Figura 7 – a e b, respectivamente, são bastante semelhantes e ambos os materiais possuem cristalinidade elevada, que é evidenciada pela presença de picos estreitos e intensos. Todos os picos assinalados com os índices de Miller referem-se a Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) e são observados tanto no difratograma do suporte puro (Figura 7 – a), quanto no difratograma do material impregnado com Pt (Figura 7 – b). O pico com maior intensidade relativa (I = 100%), em ambos os difratogramas, corresponde aos índices de Miller (1 8 0) em $2\theta = 28{,}60°$ e está

de acordo com os dados da ficha cristalográfica JCPDS 30-0873, onde esse pico está centrado em 2θ = 28,40°.

As fases contendo Pt não foram identificadas, sugerindo que este metal está mais disperso sobre a nióbia em relação à sílica. Os resultados de quimissorção de CO mostrados a frente, indicaram que a dispersão para o catalisador Pt/Nb_2O_5 foi de aproximadamente 25%, sustentando a observação realizada.



.

Figura 7. Difratogramas de raios-X para (a) nióbia convencional (Nb_2O_5) e (b) para o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5). Os picos assinalados com os índices de Miller referem-se a Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873).

A nióbia nanoestruturada também apresentou elevada cristalinidade, evidenciada pela formação de picos finos e intensos (Figura 8 – a). Foi possível identificar picos referentes ao Nb metálico com simetria cúbica (JCPDS 35-0789) e Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) que estão assinalados com ♦ e ●, respectivamente. Em relação aos três picos de Nb metálico, o de maior intensidade relativa (I = 100%) possui os índices de Miller (1 1 0) em 2θ = 38, 56°, o segundo pico (I= 23%) apresenta índices de Miller (2 0 0) em 2θ = 55,63° e o terceiro pico (I = 35%) tem índices (2 1 1) em 2θ = 69,73°. Todos esses dados conferem com os dados apresentados pela ficha cristalográfica JCPDS 35-0789, que apresentam 2θ = 38,47° para os índices (1 1 0), 2θ = 55,54° para os índices (2 0 0) e 2θ = 69,58° para os índices (2 1 1). Os dois picos referentes a Nb_2O_5 com correspondem aos índices de Miller (0 0 1) em 2θ = 22,56° e (1 8 0) em 2θ = 28,52°. Ambos os picos estão de acordo com os dados da ficha cristalográfica JCPDS 30-0873, onde o primeiro pico está centrado em 2θ = 22,60° e o segundo em 2θ = 28,40°. A pequena intensidade observada para esses picos pode ser justificada pela elevada cristalinidade na fase nióbio metálico.

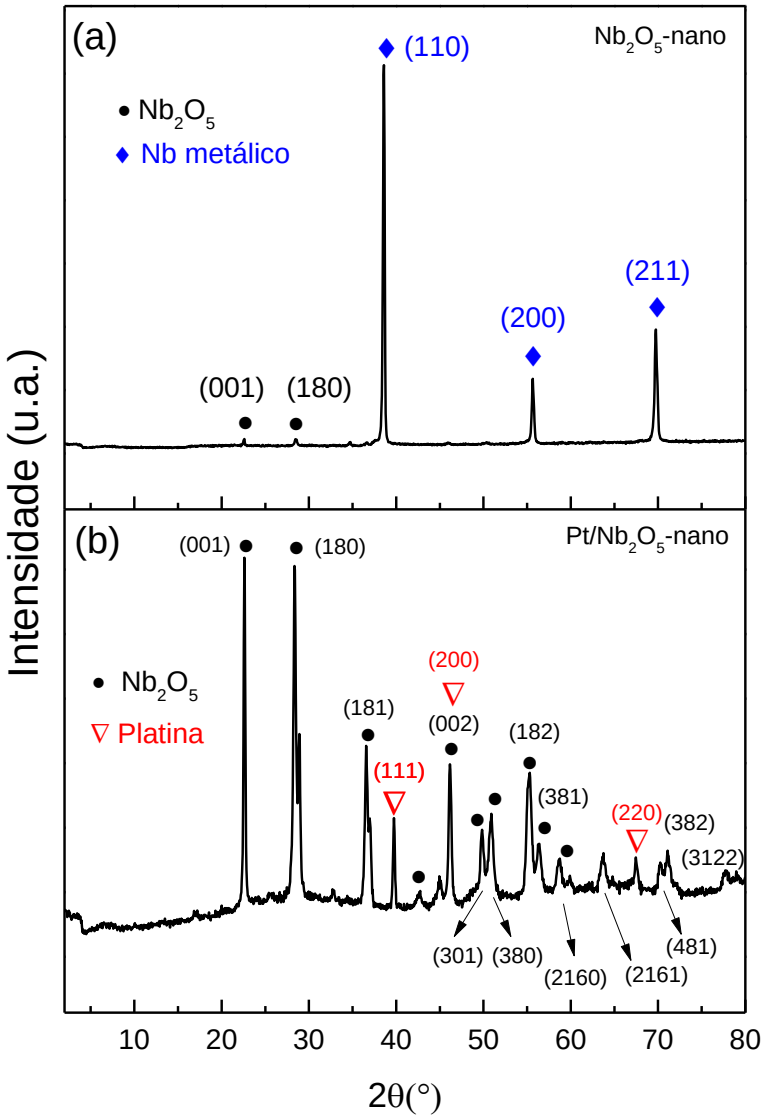


Figura 8. Difratogramas de raios-X para (a) nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) e (b) catalisador nanoestruturado (Pt/Nb_2O_5-nano). Em (a) os picos com ● referem-se a Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) e com ♦ a Nb^0 com simetria cúbica (JCPDS 35-0789); em (b) os picos com ● referem-se a fases de Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) e com ∇ a Pt^0 com simetria cúbica (JCPDS 4-0802).

A quantificação das fases constituintes foi obtida com o refinamento de Rietveld, de forma que 95% do suporte é constituído de Nb metálico e 5% refere-se a fase óxido. A grande porcentagem de Nb metálico presente é justificada pelo fato de que o tempo utilizado no tratamento hidrotérmico leva apenas a oxidação da superfície do metal (na síntese deste suporte partiu-se do precursor nióbio metálico), de forma que o restante (mássico) permanece como fase metálica. Como será visto posteriormente por

microscopia eletrônica, a superfície deste suporte foi modificada de forma bem sucedida pelo tratamento térmico, passando a apresentar nanobastões de Nb_2O_5.

Após impregnação de Pt e calcinação (500ºC/2h), obteve-se o difratograma do catalisador nanoestruturado (Figura 8 – b) que apresentou perfil bem distinto do observado para o suporte Nb_2O_5-nano (Figura 8 – a). Os picos referentes aos planos (0 0 1) e (1 8 0) da fase Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica (JCPDS 30-0873) que apareceram para o suporte Nb_2O_5-nano de forma pouco intensa, ficaram bem evidentes para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano após o processo de impregnação, além dos demais picos que caracterizam a fase nióbia. Além disso, observou-se a presença de picos referentes a de Pt metálica com índices de Miller (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) (JCPDS 4-0802).

A mudança evidente nos difratogramas, ou seja, o desaparecimento da fase metálica de Nb no suporte Nb_2O_5-nano após o procedimento de impregnação seguido de calcinação a 500ºC/2h, pode ter sido causada exatamente pela calcinação nesta temperatura. Nestas altas temperaturas, uma frente de oxidação pode ter penetrado a superfície do suporte Nb_2O_5-nano (que fora previamente oxidada e transformada em nanobastões durante o tratamento hidrotérmico), levando à total oxidação da parte interna deste suporte (que até então constituía 95% de Nb metálico). Por este motivo, o difratograma de Pt/Nb_2O_5-nano (Figura 8 – b) é tão semelhante ao obtido para o catalisador Pt/Nb_2O_5 convencional (Figura 7 – b), visto que ambos os materiais passaram pelo mesmo procedimento de calcinação a 500ºC/2h após a impregnação da Pt.

No caso do catalisador Pt/Nb_2O_5-nano, o difratograma também evidencia a fase Pt metálica, sugerindo que o procedimento de impregnação sobre este suporte levou a uma baixa dispersão metálica. O tamanho médio de cristalito para a fase Pt metálica foi calculado pela equação de Scherrer e resultou em 43 nm, que é um valor grande para metais suportados. Além disso, pode ser observado que o pico em $2\theta = 36{,}64°$ (coincidente para a fase de Nb_2O_5 e Pt metálica com índices de Miller (0 0 2) e (2 0 0), respectivamente) possui intensidade semelhante ao pico (1 8 1) de Nb_2O_5 em $2\theta = 46{,}15°$ (Figura 8 – b). Ao comparar os mesmos picos nos difratogramas para o suporte Nb_2O_5 e para o catalisador Pt/Nb_2O_5 (Figura 7) é observado que o pico com índices (0 0 2) tem 2/3 da intensidade do pico (1 8 1), mostrando que há de fato uma sobreposição dos picos de Nb_2O_5 e Pt metálica.

4.1.4 Redução à temperatura programada (TPR)

Dado que a fase ativa para a reação de estudo é a platina metálica, é importante entender o comportamento dos materiais em atmosfera redutora e determinar a temperatura de pré-tratamento em H_2 adequada para garantir completo grau de redução da platina antes dos testes catalíticos. Para isso, foram realizadas análises de TPR.

Na Figura 4, o pico de redução apresentado pelo catalisador referência (Pt/SiO_2) a 120°C é atribuído à redução de Pt^{4+} a Pt^0, segundo a reação dada pela Equação 36:

$$PtO_2 + 2H_2 \rightarrow Pt + 2H_2O$$

Equação 36

Para este catalisador, 1,4%Pt/SiO_2 (% mássica), o consumo teórico de H_2 para levar a 100% de redução da PtO_2 corresponde a 1,44 x 10^{-4} mol H_2/g_{cat}. Desde que o consumo real de H_2, calculado a partir da área sob o pico do TPR (Figura 9), foi de 9,07 x 10^{-5} mol H_2/g_{cat}, conclui-se que o grau de redução da Pt foi de aproximadamente 64%. Além disso, não houve evidências experimentais de redução da Pt a temperatura ambiente, dado que nenhum pico foi visto nesta temperatura e as áreas referentes aos volumes mortos medidos durante a análise permaneceram constantes.

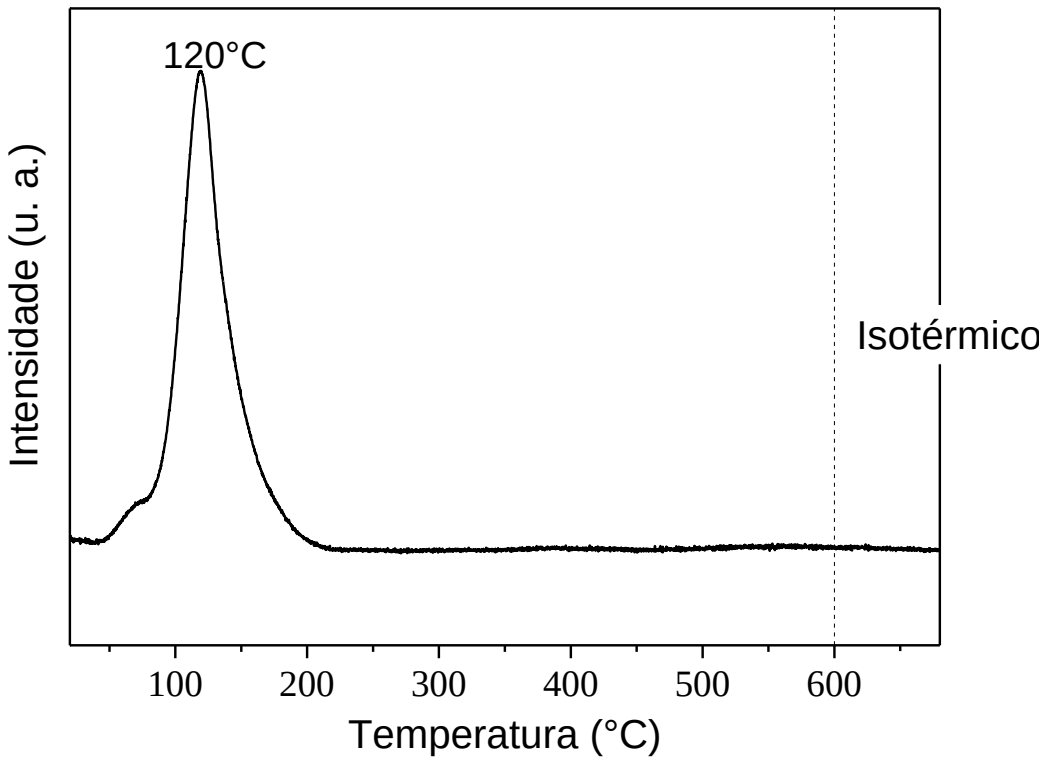


Figura 9. Perfil de TPR do catalisador referência (Pt/SiO_2). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 600°C/30 min.

O perfil de TPR para o suporte Nb_2O_5 está mostrado na Figura 10. A nióbia convencional apresentou redução em duas etapas e em temperaturas elevadas. Os picos em 700°C e 965°C podem ser atribuídos à redução das camadas superficiais e mássicas da nióbia, respectivamente. A redução de nióbia em altas temperaturas é atribuída à redução do Nb_2O_5 mássico para NbO_2, este último, um sólido de coloração preto-azulada com estrutura do tipo rutilo distorcida (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Nesse caso, tem-se a redução de Nb^{+5} para Nb^{+4} segundo a reação dada pela Equação 37. Após a redução, foi possível observar que o sólido remanescente era preto-azulado, confirmando a obtenção do NbO_2 (Figura 11). Dado que o consumo teórico de H_2 para levar a nióbia a 100% de redução, conforme a Equação 37, é 3,76 x 10^{-3} mol H_2/g_{Nb2O5}, e que o consumo real de H_2 foi 2,17 x 10^{-4} mol H_2/g_{Nb2O5}, então o grau de redução da nióbia convencional foi de aproximadamente 5,8%.

$$Nb_2O_5 + H_2 \rightarrow 2NbO_2 + H_2O$$

Equação 37

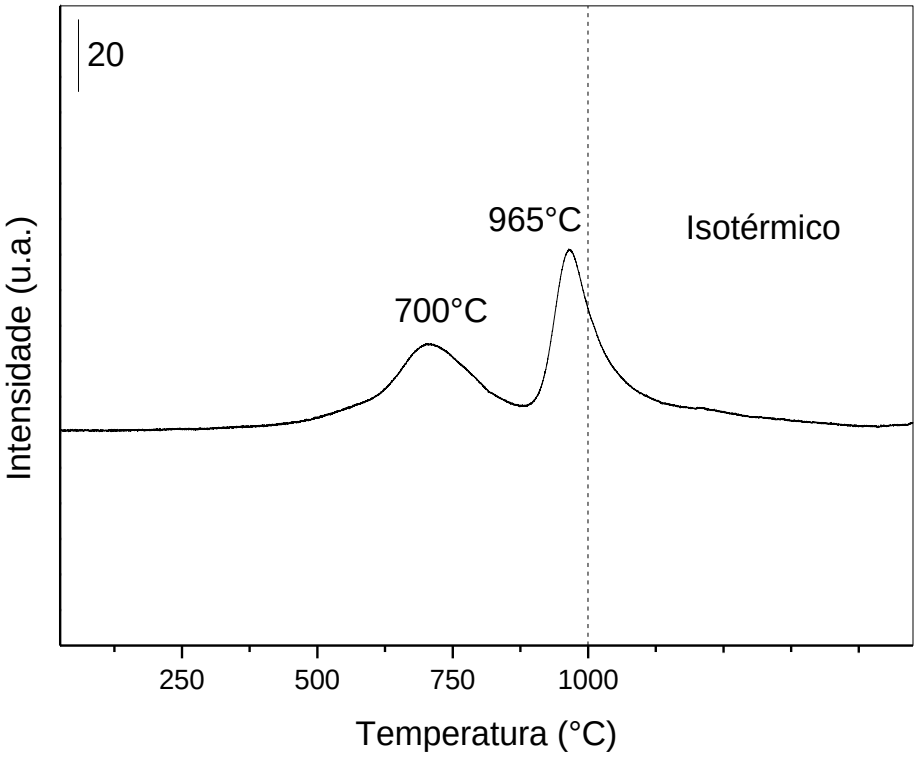
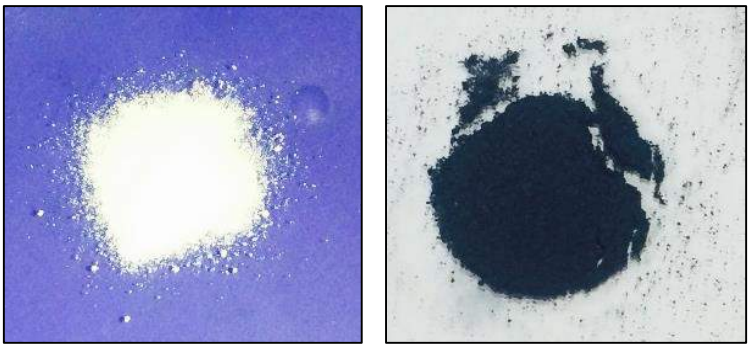


Figura 10. Perfil de TPR da nióbia convencional (Nb_2O_5). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 1000°C/30 min.



(a) (b)

Figura 11. Nióbia convencional (Nb_2O_5) (a) antes e (b) após TPR.

No caso do catalisador Pt/Nb_2O_5, foram observados pelo menos quatro picos de consumo de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 12. O pico em 115°C pode ser associado à redução do óxido de platina a platina metálica, assim como observado no perfil do catalisador Pt/SiO_2. Os picos conjugados entre 300 e 550ºC, provavelmente referem-se a uma redução parcial da nióbia catalisada pela platina metálica. Uma evidência disso, consiste no fato de que o pico a 700°C presente no TPR do Nb_2O_5 (Figura

10) é bem maior do que o pico nessa mesma temperatura no TPR do catalisador Pt/Nb_2O_5 (Figura 12). Isso parece indicar que de fato a Pt atua como catalisador da redução de Nb_2O_5.

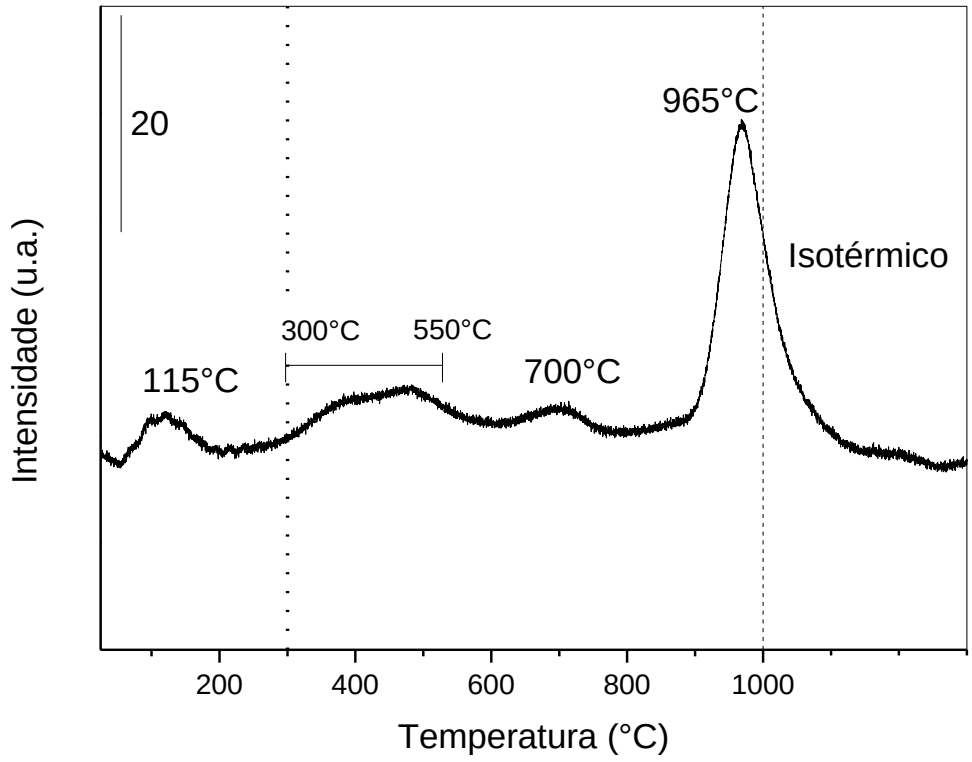


Figura 12. Perfil de TPR do catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 1000°C/30 min. A linha pontilhada em 300°C indica a temperatura de tratamento de redução que foi empregada em todos os catalisadores antes dos testes catalíticos.

Há na literatura (ARANDA *et al.*, 1993), resultados semelhantes que atribuem este pico à redução parcial da platina juntamente com a redução parcial da nióbia indicando a ocorrência de efeito SMSI, ou seja, poderia estar ocorrendo o recobrimento da Pt por espécies reduzidas do suporte (efeito geométrico), ou uma transferência eletrônica entre Pt e suporte (efeito eletrônico). Entretanto, o efeito SMSI tende a ocorrer em temperaturas superiores ou iguais a 500ºC. Através da investigação *in situ* do efeito SMSI em catalisadores de Ni suportado em nióbia, SOUZA (2014) observou através de resultados de quimissorção de CO que o material Ni/Nb_2O_5 reduzido em H_2 a 500°C não apresentou habilidade quimissortiva de CO, enquanto que o mesmo material reduzido a 300°C e a 400°C apresentaram quantidades consideráveis de CO quimissorvido. A

ausência da capacidade de quimissorção de CO apresentada pelo catalisador Ni/Nb_2O_5 reduzido a 500°C, foi justificada pelo efeito SMSI geométrico, de modo que uma fina camada de espécies NbO_x recobriram grande parte das partículas metálicas de níquel, impedindo o acesso das moléculas de CO aos sítios ativos (Ni^0). A presença de Ni metálico foi comprovada pela técnica de XRD *in situ*, que corroborou com a hipótese de que uma fina camada de NbO_x (que não é detectável por XRD) recobria a espécie ativa Ni^0. A partir desses e de outros resultados, o autor constatou que o efeito SMSI de fato ocorria em temperaturas de redução igual ou superior a 500°C (SOUZA, 2014).

A partir dessas discussões, pode-se sugerir que o catalisador Pt/Nb_2O_5 investigado nessa dissertação, não apresentará efeito SMSI durante a avaliação catalítica, dado que a redução em H_2 realizada previamente aos testes foi a 300°C/30min e, como indicado pelo TPR da Figura 12, nessa temperatura ainda não há redução do suporte.

O terceiro pico (700°C), é atribuído à redução da camada superficial da nióbia, assim como observado no TPR do suporte convencional puro. O quarto pico (965°C), também identificado no TPR do suporte puro, corresponde à redução das camadas mássicas do Nb_2O_5 a NbO_2 (Equação 37). Tal material também apresentou cor preta-azulada característica do NbO_2 após o experimento.

Em relação ao consumo de H_2, o primeiro pico de redução a 115ºC no TPR para o catalisador Pt/Nb_2O_5 (1,4% Pt, % mássica), foi calculado a partir da área sob o pico e resultou em 3,01 x 10^{-5} mol H_2/g_{cat}. Supondo que toda a platina estivesse na forma PtO_2, conforme a Equação 36, esse consumo de H_2 corresponderia a um grau de redução da platina de aproximadamente 21%. Isto sugere que o óxido de platina pode: (i) ter sido reduzido a temperatura ambiente, ou (ii) não ter sido completamente reduzido durante o TPR. A primeira hipótese é a mais provável, pois apesar de não existirem picos de redução a temperatura ambiente, foi constatado que as áreas referentes aos volumes mortos medidos durante a análise apresentaram diferença e isto ocorre quando há redução a temperatura ambiente de alguma fase. O grau de redução estimado através da diferença das áreas entre os volumes mortos foi de aproximadamente 94% e correspondeu ao consumo de H_2 igual a 1,35 x 10^{-4} mols de H_2/g_{cat}. Portanto, acredita-se que houve redução quase total do óxido de platina a temperatura ambiente e o restante tenha sido reduzido em torno de 115ºC. A soma dos graus de redução de PtO_2 a Pt^0, a 115°C (21%) e a temperatura ambiente (94%), totalizou 115%. O valor acima do esperado pode ser justificado por uma fração de quimissorção de H_2 na platina metálica.

Assumindo que todo PtO_2 foi reduzido a Pt^0 e que o consumo restante de H_2 associado a todos os picos do TPR acima de 300ºC (valor experimental estimado em 3,19 x 10^{-4} mol H_2/g_{cat}) seja para reduzir Nb_2O_5 a NbO_2, tem-se que o grau de redução do suporte foi de aproximadamente 8,6%.

O grau de redução da nióbia convencional pura (5,7%) e do suporte nióbia para Pt/Nb_2O_5 (8,6%) mostraram-se próximos para as mesmas condições de realização dos experimentos de TPR. Porém, o valor maior para o catalisador contendo platina, sugere que este metal catalisa a redução da nióbia tanto em extensão (leva a um maior grau de redução), quanto promove a redução em menores temperaturas (como visto pelos picos entre 300 e 500ºC na Figura 12, que são ausentes na Figura 10).

No perfil de TPR para o catalisador nanoestruturado (Figura 13) são observados apenas dois picos, um de pequena intensidade centrado em 700°C e um intenso em 930°C. O primeiro pico pode ser atribuído à redução da camada superficial da nióbia e o segundo à redução das camadas mássicas do Nb_2O_5 a NbO_2 (Equação 37), assim como discutido para os materiais Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5. Tal material também apresentou cor característica do NbO_2 após o experimento.

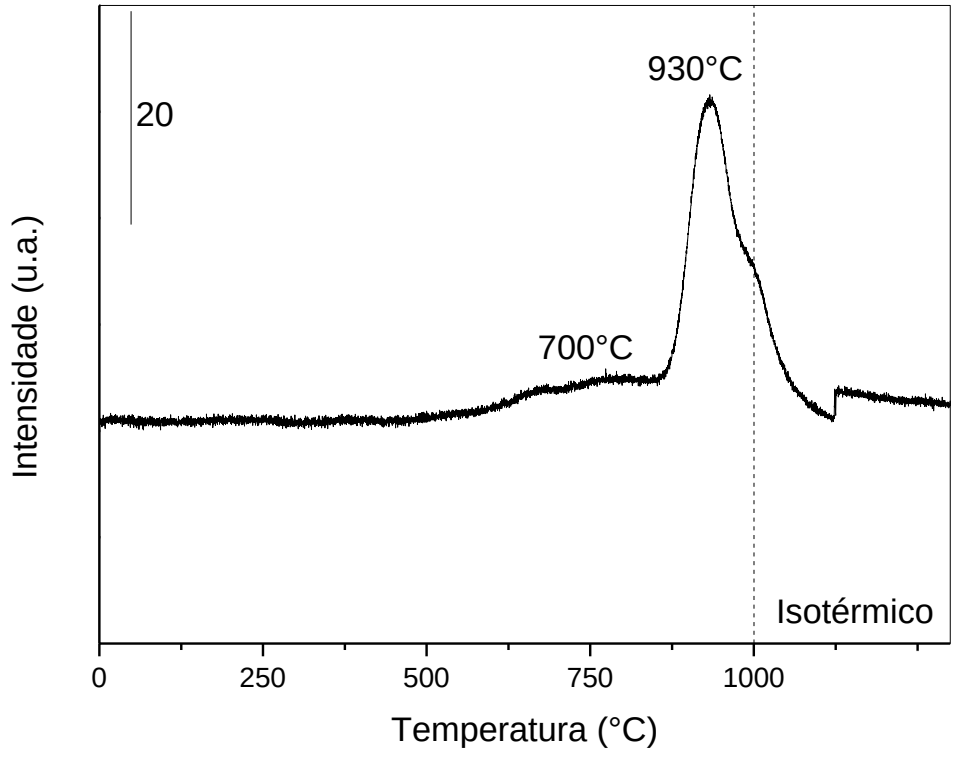


Figura 13. Perfil de TPR do catalisador nanoestruturado (Pt/Nb_2O_5-nano). Condições: 1,53% H_2/He (30mL/min), taxa de 10°C/min, isotérmico 1000°C/30 min.

Nenhum pico próximo a 100°C foi observado. A ausência de um pico nessa temperatura parece indicar que a platina presente sobre o material já estava reduzida na forma de Pt^0. Essa hipótese parece concordar com a observação realizada através do XRD para esse material que indicou a presença de Pt metálica além da nióbia, porém nenhuma outra fase de Pt (Figura 8). Além disso, os resultados de TEM discutidos posteriormente na seção 4.1.7, mostraram que as partículas de Pt impregnadas sobre Nb_2O_5-nano têm tamanho não uniforme, com predominância de partículas grandes que variam entre 100 – 200 nm. Partículas grandes têm pouca interação com o suporte e podem ter reduzido na etapa de calcinação, mesmo não estando em atmosfera redutora, dado que Pt metálica é mais estável do que Pt na fase óxido.

4.1.5 Quimissorção de CO

De acordo com a literatura, a temperatura usada para a quimissorção de CO sobre Pt está compreendida no intervalo de 25°C a 35°C (MOZER; PASSOS, 2011)(GUERRERO; MILLER; WOLF, 2007). As isotermas de quimissorção de CO para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 foram obtidas a 35°C. Na Figura 14 e na Figura 15 estão apresentadas as isotermas de quimissorção de CO total, reversível e a diferença entre elas para esses materiais. A comparação entre as diferenças, denotadas pelos símbolos azuis, obtidas para os catalisadores analisados, mostrou que Pt/SiO_2 quimissorveu um menor volume de CO (~0,1 cm^3/g CNTP) em relação a Pt/Nb_2O_5 (~0,3 cm^3/g CNTP).

Cabe ressaltar que a molécula de CO apenas adsorveu sobre a platina, de modo que não houve quimissorção sobre SiO_2 e sobre Nb_2O_5. Essa informação foi confirmada com os resultados de infravermelho discutidas posteriormente, visto que nas análises em que ambos os suportes foram expostos a atmosfera de CO puro, nenhuma banda referente a CO adsorvido foi identificada.

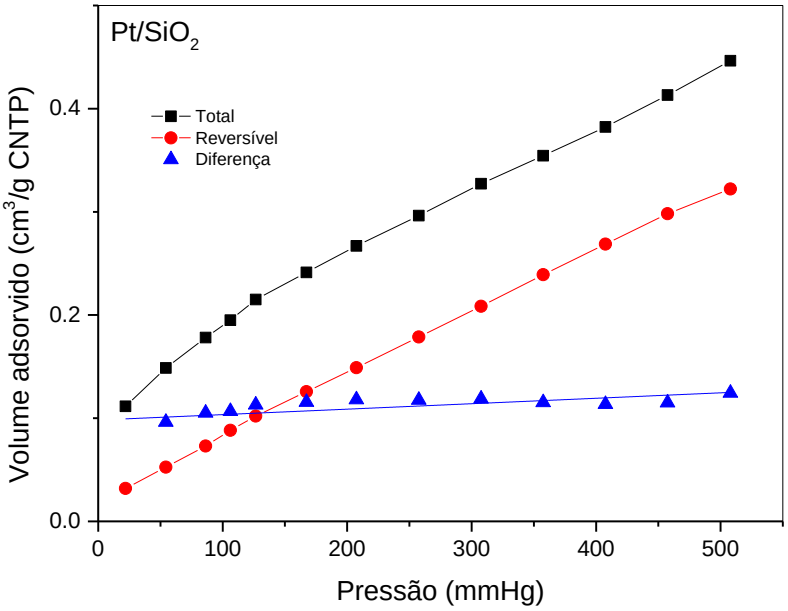


Figura 14. Isotermas de quimissorção de CO para o catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido com H_2 (300°C/30 min). Os símbolos ■ denotam a isoterma total, ● a isoterma reversível e ▲ a diferença entra elas.

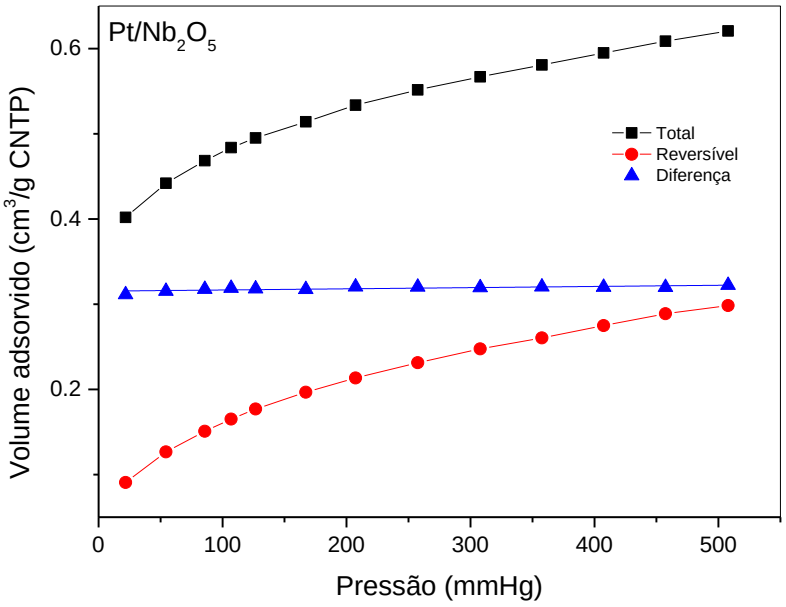


Figura 15. Isotermas de quimissorção de CO para o catalisador Pt/Nb_2O_5 previamente reduzido com H_2 (300°C/30 min). Os símbolos ■ denotam a isoterma total, ● a isoterma reversível e ▲ a diferença entra elas.

Com a realização dessa análise foi possível determinar a quantidade de CO quimissorvida, a área metálica, o diâmetro médio de partículas de Pt^0 e dispersão dos catalisadores referência (Pt/SiO_2) e convencional (Pt/Nb_2O_5), previamente reduzidos em H_2 (300ºC/30 min). Esses dados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos através da quimissorção de CO para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 após redução prévia em H_2 (300°C/30min)

	Quantidade de CO quimissorvido (µmol/gcat)	Área metálica (m^2/g) *	Diâmetro médio de partícula Pt^0 (nm) *	Dispersão (%) *
Pt/SiO_2	4,60	21,4	9,3	12,1
Pt/Nb_2O_5	14,1	60,5	4,5	24,9

*Estequiometria de adsorção CO-Pt de 1:1; os valores foram calculados a partir da referência (SCHMAL, 2011).

Nota-se que os valores calculados para o diâmetro médio de partícula Pt^0, conforme Equação 18, ficaram inferiores aos valores calculados para o tamanho médio do cristalito de acordo equação de Scherrer (Equação 19). Essa inconsistência pode ser justificada pelo fato de que ambos os cálculos representam uma média e suposições em relação à geometria da partícula (i.e. esférica) e do cristalito (i. e. cúbica) foram realizadas. A não uniformidade das partículas de Pt foram evidenciadas através os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) obtidos para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano. Tais resultados estão expostos e discutidos na seção 4.1.7.

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Com as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar e comparar as diferenças morfológicas apresentadas pelos dois suportes à base de nióbio em estudo: o convencional (obtido a partir da calcinação do oxalato de nióbio e amônio 600°C/6 h), e o nanoestruturado (obtido a partir do tratamento hidrotérmico de nióbio metálico a 200ºC/5 dias).

As micrografias obtidas em diferentes ampliações para nióbia convencional (Nb_2O_5) estão apresentadas na Figura 16. Esse material foi recoberto com ouro para obtenção das imagens. A análise dessa igura evidencia que a nióbia convencional possui morfologia irregular, sem geometria definida e possui partículas e agregados de partículas

com tamanhos que variam em uma ampla faixa entre 50 nm a 50 µm. Algumas medidas estão mostradas na Figura 16 à direita.

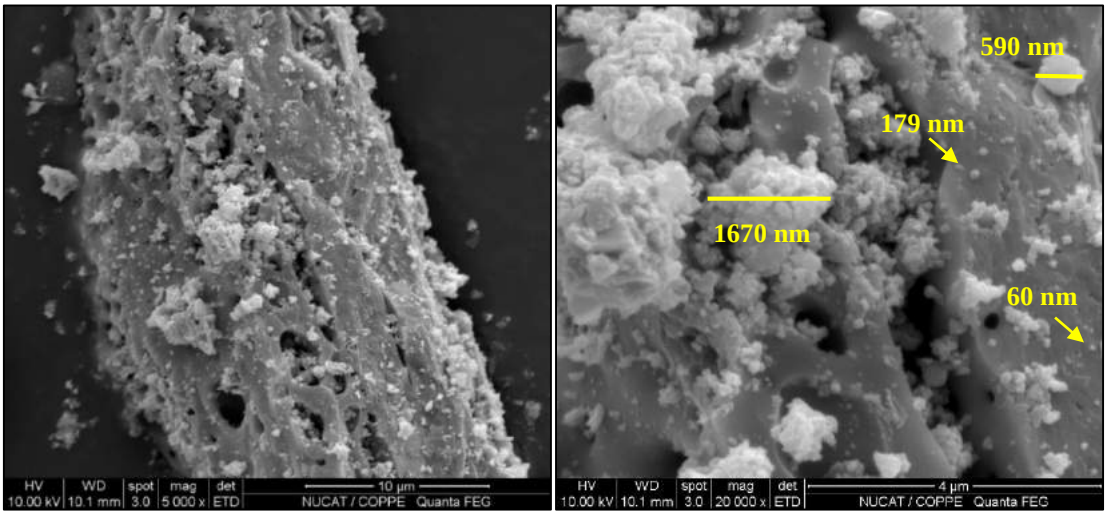


Figura 16. Micrografias da nióbia convencional. Este suporte foi preparado a partir da calcinação do oxalato de nióbio e amônio 600°C/6 h.

A Figura 17 mostra as imagens do pó de nióbio metálico usado como precursor para a síntese da Nb_2O_5-nano. Nota-se que o metal apresenta superfície plana com irregularidades e não há aglomerado de partículas. Após o tratamento hidrotérmico deste precursor, houve uma transformação morfológica que pode ser visualizada na Figura 18. Ocorrem mudanças drásticas na superfície do material, que passa a obter morfologia regular em forma de bastões de tamanhos não uniformes. O diâmetro desses bastões variou entre 50 nm a 500 nm.

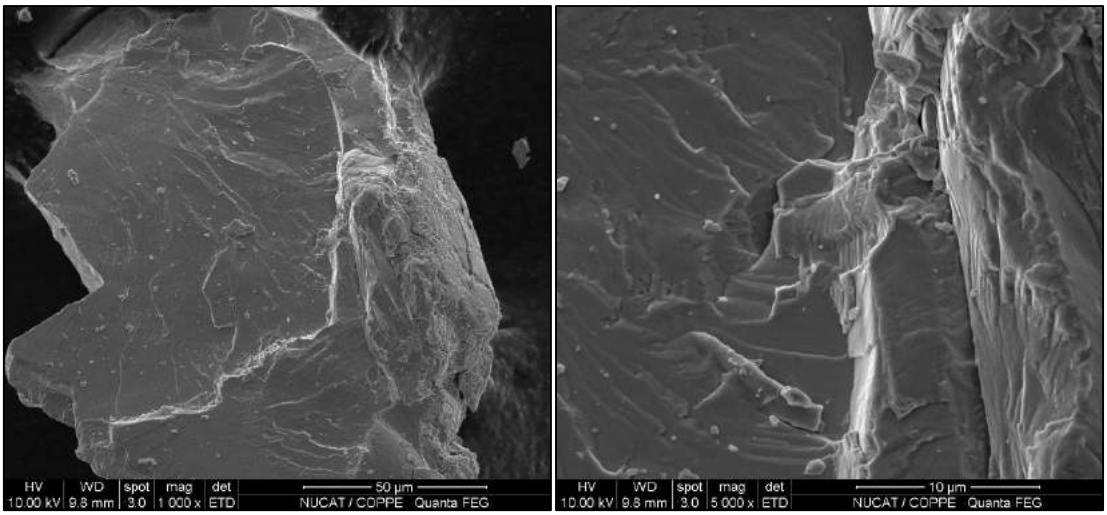


Figura 17. Micrografias do nióbio metálico.

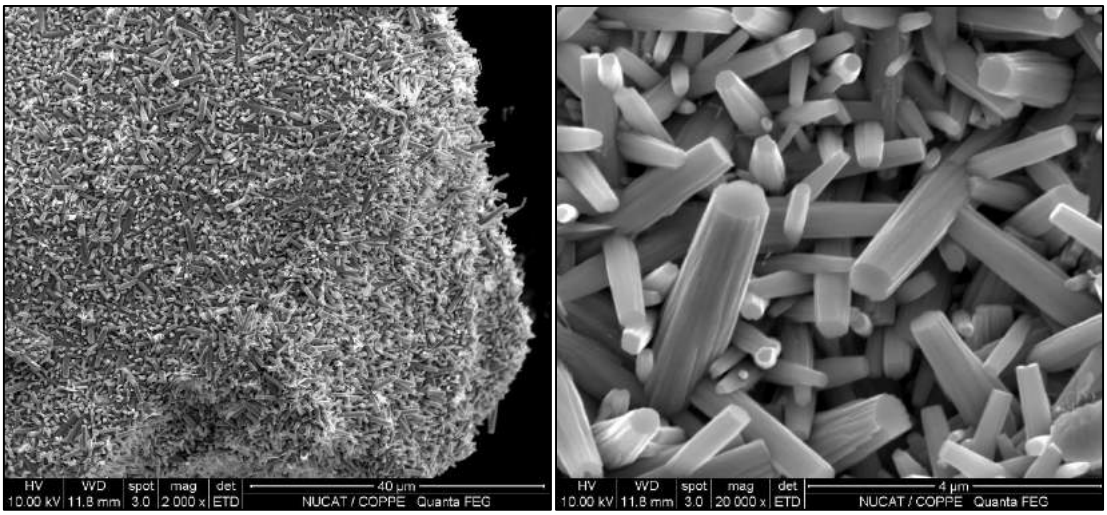


Figura 18. Micrografias da nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) obtida por síntese hidrotérmica. Este suporte foi preparado a partir do tratamento hidrotérmico de nióbio metálico a 200ºC/5 dias.

Um possível modelo de formação dos nanobastões foi sugerido por WEI, LUO & WEI (2009). Estes autores sugerem um mecanismo em duas etapas: a primeira consiste na oxidação da superfície metálica pelo oxigênio da água, de modo a produzir espécies em forma de folhas; em seguida, os produtos em folhas tendem a se enrolar, a fim de minimizar a energia total, originando os nanobastões de nióbia. Além disso, os autores constataram que o comprimento dos nanobastões aumenta significativamente com o tempo de reação. A presença de folhas observada através das micrografias obtidas para o material sintetizado na presente dissertação (Figura 19 à esquerda) parece indicar que o

mecanismo sugerido por tais autores pode ter ocorrido. Além disso a formação de bastões bem finos, como se fossem agulhas (Figura 19 à direita), apresenta outro forte indício de que as folhas se enrolaram orientando o crescimento dos bastões que tornaram-se mais espessos e compridos com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico.

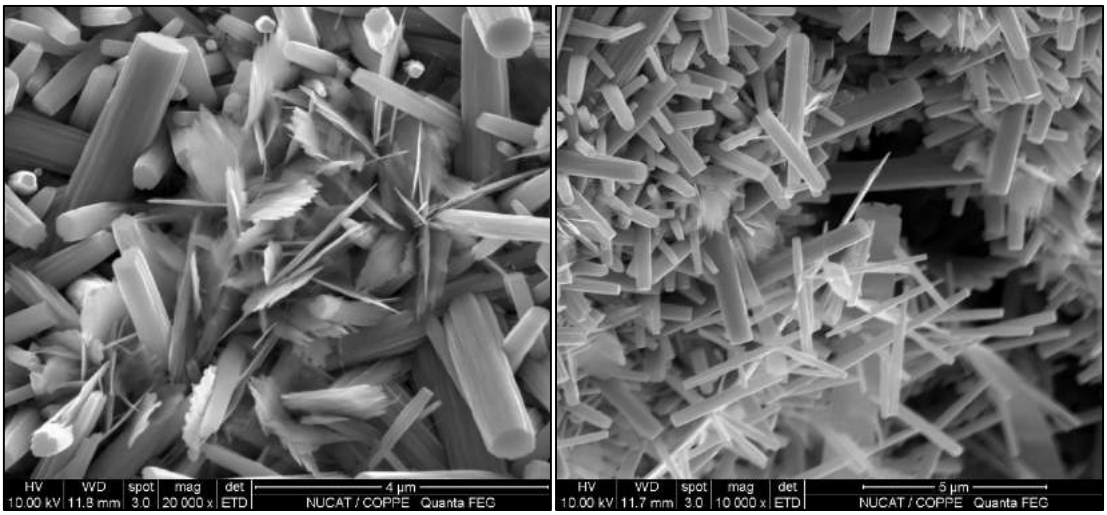


Figura 19. Micrografias da nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano) obtida por síntese hidrotérmica que evidenciam a formação de folhas (à esquerda) e de agulhas (à direita).

A partir de uma análise de 53 bastões da Figura 18 (à direita), mediu-se o diâmetro dos mesmos e construiu-se o histograma da Figura 20. A maior frequência ocorreu para o intervalo de diâmetros compreendido entre 200 e 300 nm.

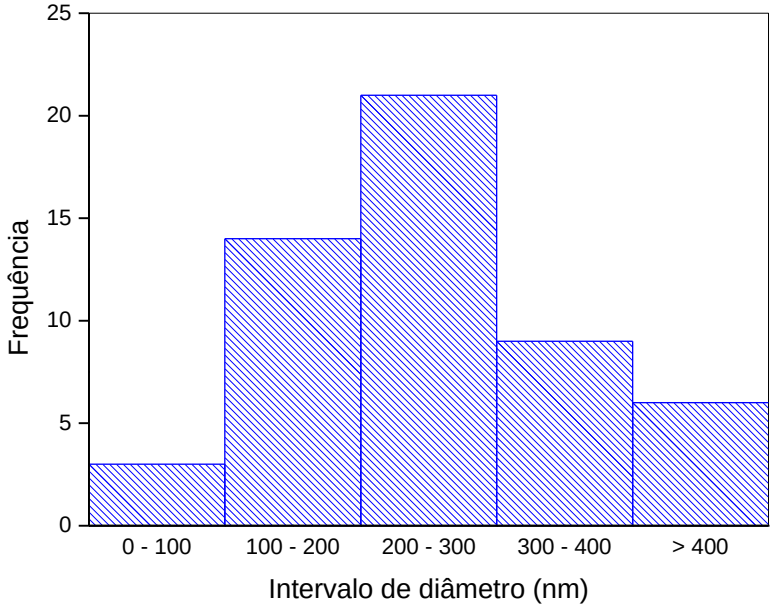


Figura 20. Histograma para diâmetro aproximados dos bastões de nióbia.

4.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O catalisador nanoestruturado Pt/Nb_2O_5-nano também foi investigado por microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia por energia dispersiva (EDS), na tentativa de se compreender o impacto do procedimento de calcinação a 500ºC/2h sobre os nanobastões de nióbia (vistos na Figura 18) e sobre a platina impregnada sobre este suporte (Nb_2O_5-nano). A calcinação a 500ºC/2h após a impregnação de Pt foi realizada para uniformizar o procedimento de preparação para todos os catalisadores (os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 também foram calcinados nessas condições após a impregnação da Pt). Essa análise foi realizada apenas para esse material, pois desejava-se observar sua morfologia, estrutura e composição química, a fim de entender o motivo do baixo desempenho catalítico para a reação SELOX, em relação aos demais catalisadores, que será discutido posteriormente.

A Figura 21 mostra um exemplo de imagem de TEM obtida para Pt/Nb_2O_5-nano. Nesse caso, não são observadas partículas do suporte nióbia recobertas por nanobastões; estes, quando visualizados, parecem quebrados e isolados, como o exemplo da Figura 21. A fragmentação dos bastões e das partículas do suporte pode ter ocorrido durante o processo de calcinação (após a impregnação da Pt), visto que a calcinação foi realizada a

uma temperatura superior àquela utilizada na síntese hidrotérmica do suporte (200ºC/5 dias).

Na partícula observada na Figura 21, o diâmetro do bastão é de aproximadamente 500 nm. Sobre este bastão notam-se manchas escuras e claras aproximadamente esféricas que poderiam ser partículas de Pt de tamanhos variados. A análise de composição química deste bastão foi realizada pontualmente por EDS sobre as quatro regiões da Figura 21 (à direita), indicadas pelos círculos verde, laranja, azul e roxo. O espectro de EDS do bastão está mostrado na Figura 22, para o qual nióbio, platina e cobre foram identificados, sendo que o cobre é devido à grade usada como porta amostra. Os resultados de EDS revelam que: (i) a região azul possui apenas Nb por se tratar do suporte Nb_2O_5-nano; (ii) a região laranja possui Pt (e não Nb), sugerindo que a partícula clara e aproximadamente esférica nas proximidades é Pt; (iii) as regiões verde e roxa possuem Pt e Nb, possivelmente porque as partículas aproximadamente esféricas são Pt.

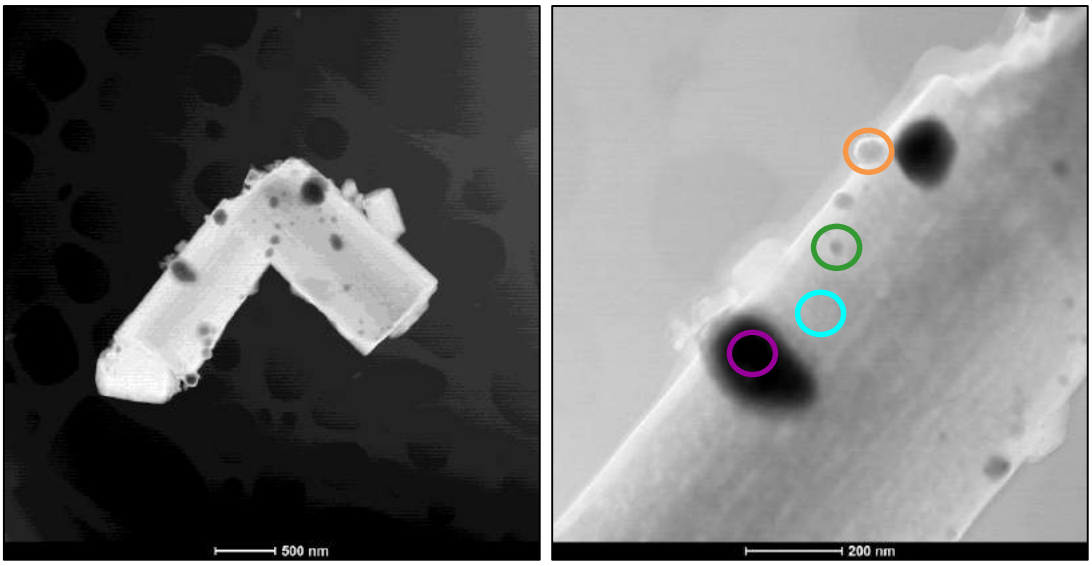


Figura 21. Imagens de TEM para o catalisador nanoestruturado.

Uma outra conclusão sugerida por esta análise TEM-EDS é que as partículas de platina obtidas por esta metodologia de síntese tiveram uma distribuição de tamanhos muito larga, variando de algumas dezenas a centenas de nanômetros. Logo, é de se esperar que a dispersão de Pt seja muito baixa para este catalisador (Pt/Nb_2O_5-nano). Apesar de esta análise ter sido realizada em um microscópio eletrônico de alta resolução com possibilidade de se explorar informações cristalográficas, a determinação dos parâmetros de rede para as fases de Pt e nióbia não foi possível devido à qualidade das imagens.

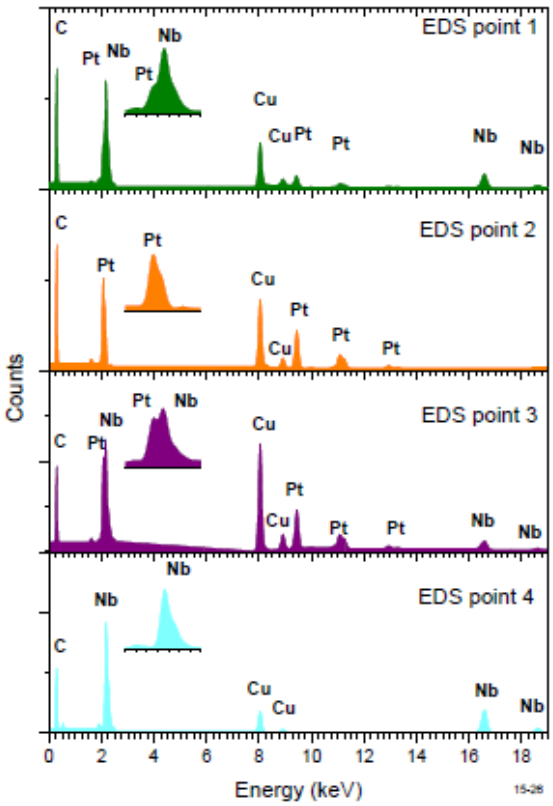


Figura 22. Espectro de EDS das áreas assinaladas na Figura 13 à direita para uma amostra do catalisador Pt/Nb_2O_5-nano após impregnação de Pt e calcinação a 500ºC/2h.

Outras imagens de TEM mostraram que esse material não é uniforme. É observado que parece existir uma aglomeração de vários bastões, como evidenciado no detalhe da Figura 23 – à esquerda. À direita na Figura 23, nota-se a presença de várias partículas semelhantes a esferas, provavelmente de Pt, de tonalidade e tamanhos diferentes, que sustentam a afirmação de não uniformidade.

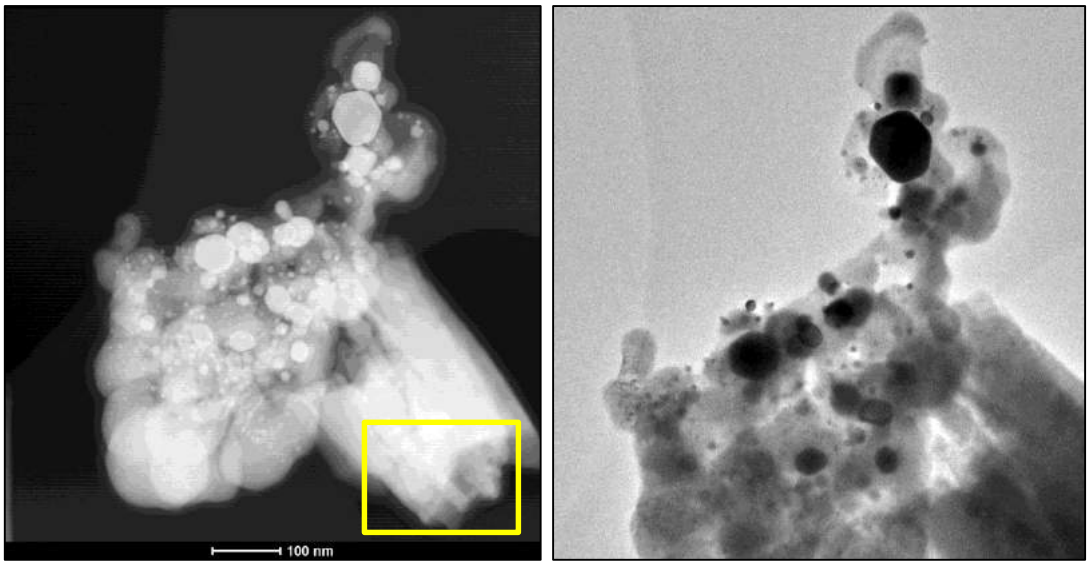


Figura 23. Imagens de TEM para o catalisador nanoestruturado. Em destaque no quadrado amarelo a possível aglomeração dos bastões

É importante salientar que diversas dificuldades foram enfrentadas na síntese da nióbia nanoestruturada (Nb_2O_5-nano). Diante da limitação de volume exigido pelo reator disponível para tratamento hidrotérmico, pequena quantidade de suporte era sintetizado em um longo tempo de reação (5 dias). Algumas modificações no procedimento de síntese foram realizadas a fim de aumentar a massa de material produzida, entretanto não se obtinha as nanoestrutura desejadas. Também cabe ressaltar que foram utilizados outros precursores de nióbio para tratamento hidrotérmico, como o ácido nióbio ($Nb_2O_5.nH_2O$) e oxi-hidróxido de nióbio (NbO_2OH), porém nenhum deles resultou em nanoestruturas de nióbio nas condições testadas. Além disso, outras metodologias de síntese de nanopartículas foram realizadas, como o método de Pechini, porém todas sem sucesso.

Ainda em relação à síntese do catalisador Pt/Nb_2O_5-nano, pode-se dizer que o procedimento de impregnação úmida pareceu não ser ideal, dado que foi observado que o suporte não ficou bem disperso na solução aquosa de $H_2PtCl_6.H_2O$. Essa consideração pode ser a justificativa da formação de partículas não uniformes de Pt com ampla faixa de tamanho. Em virtude da dificuldade de síntese do suporte Nb_2O_5-nano, não foi possível a realização de outra metodologia de impregnação, dado que não havia material disponível. Além disso, a temperatura de calcinação em 500°C, utilizada com objetivo de repetir as condições aplicadas aos demais catalisadores, parece ter causado a quebra e perda dos nanobastões. Possivelmente, o emprego de uma temperatura de calcinação inferior à temperatura utilizada no tratamento hidrotérmico (200°C) seria mais adequado.

Diante do exposto, foi constatado através das caracterizações supracitadas que as metodologias de impregnação influenciaram as características dos catalisadores sintetizados.

Apesar de os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 passarem por procedimentos de impregnação de Pt diferentes (impregnação ao ponto úmido e impregnação úmida, respectivamente), ambos apresentaram mesmo teor real de 1,4% de Pt (% m/m), enquanto que o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano, que passou pela mesma metodologia de impregnação utilizada para o catalisador Pt/Nb_2O_5, apresentou 1,1% de Pt, sendo mais próximo ao valor nominal (1%).

As análises de XRD e TPR para o catalisador referência (Pt/SiO_2) foram complementares, dado que o aparecimento de picos de PtO_2 no XRD ratificou o grau de redução de 64% calculado segundo a reação de redução de PtO_2 a Pt^0 (Equação 36). Além disso, a presença de picos de Pt metálica no XRD sugeriram que a dispersão desse material seria baixa. Essa constatação será posteriormente discutida com os resultados de quimissorção de CO.

Para o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5) a ausência de picos de Pt metálica no XRD sugeriu uma dispersão suficientemente grande a ponto de não ser possível a visualização desses picos. Ademais, a suposição da presença de pequenas partículas de platina nesse catalisador, i. e. maior dispersão, refletiu na possibilidade de haver redução à temperatura ambiente, comprovada pelo TPR que apresentou diferença entre as áreas de volume morto.

Para chegar às suposições discutidas para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano foram analisados os dados de XRD, TPR, SEM e TEM-EDS de maneira integrada. Dado que o difratograma para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano apresentou picos referentes à Pt metálica, a ausência de um pico no TPR na região de 100°C (associado à redução de PtO_2 a Pt^0) e à constância dos volumes mortos, indicou que toda a platina visualizada nos resultados de TEM-EDS, já poderia estar como Pt^0 antes mesmo do TPR. As imagens de TEM também mostraram que a Pt impregnada sobre Nb_2O_5-nano apresentou tamanho não uniforme, com predominância de partículas grandes, além do que os nanobastões de nióbia (Nb_2O_5-nano) vistos nas imagens de SEM foram destruídos após calcinação a 500°C.

Nas próximas seções serão discutidas as caracterizações de superfície que servirão de guia para análise da interação de moléculas (CO, O_2 e H_2) com os catalisadores.

4.1.8 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Os experimentos de infravermelho foram realizados para os suportes SiO_2 e Nb_2O_5 e para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5. Os suportes foram apenas expostos a atmosfera de CO puro para avaliar se havia ou não adsorção dessa molécula nos óxidos. O material Pt/SiO_2 foi exposto às atmosferas de CO puro e $CO+O_2$ a fim de se avaliar a interação desses gases com a superfície dos catalisadores e se ocorriam mudanças após exposição a oxigênio. O catalisador Pt/Nb_2O_5 foi exposto a atmosfera de CO, bem como a atmosfera reacional $CO+O_2+H_2$, com a finalidade de ser observar a forma de interação desse gás com a superfície do catalisador suportado em nióbia convencional, bem como monitorar as reações que se sucediam em presença dos três gases de reação.

Para identificação das bandas cabe ressaltar quatro regiões vibracionais características: 2200 – 1700 cm^{-1}, região de vibrações de CO; 1800 – 1000 cm^{-1}, bandas típicas de carbonatos, carboxilatos e formiatos (vibrações OCO); 3900 – 3300 cm^{-1} região de vibração de OH e 3000 – 2650 cm^{-1}, região de vibração de CH (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b).

4.1.8.1 SiO_2 e Pt/SiO_2

- Adsorção de CO

A Figura 24 mostra o perfil de adsorção de CO (40 mL/min de CO puro) no suporte SiO_2 e no catalisador Pt/SiO_2 a temperatura ambiente, seguido de uma limpeza sob fluxo de He (40 mL/min).

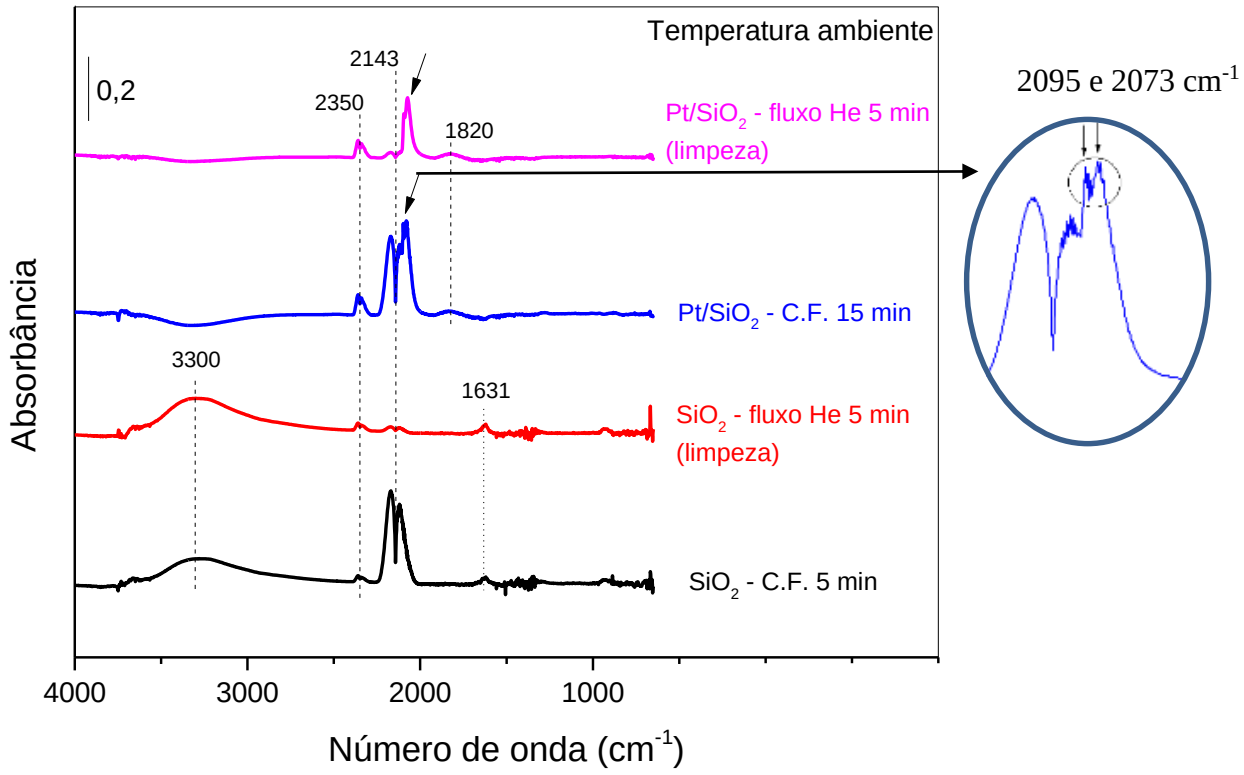


Figura 24. Espectros de infravermelho após adsorção de CO em condição de câmara fechada (C.F.) e fluxo de He para SiO_2 e para o catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) a temperatura ambiente.

A banda em 2350 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico da molécula de CO_2 gasoso (LEBA *et al.*, 2012). A banda em 2143 cm^{-1} refere-se a vibração da ligação tripla presente no CO gasoso (ATKINS; SHRIVER, 2008). A banda larga centrada em 3300 cm^{-1} e a banda em 1631 cm^{-1}, que aparecem nos espectros da sílica, correspondem as vibrações OH e de água (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2016) adsorvida no suporte, respectivamente.

Analisando incialmente os espectros para a sílica, nota-se que a banda de CO gasoso é bem intensa na condição de câmara fechada e praticamente desaparece após a limpeza sob fluxo de He. Além disso, nota-se que o CO não adsorve na sílica a temperatura ambiente.

Em relação aos espectros do catalisador Pt/SiO_2, também é observado que a banda de $CO_{(g)}$ é intensa em câmara fechada e, como esperado, torna-se bem pequena após a limpeza.

Além disso, é observado na região de adsorção linear de CO em Pt metálica (2100 – 1900 cm^{-1}) a presença de uma banda intensa e outra semelhante a um ombro, as quais se mantêm após a limpeza. No detalhe da Figura 24 é mostrada uma ampliação dessas bandas, sendo que uma está centrada em 2095 cm^{-1} e a outra em 2073 cm^{-1}. Essa observação parece indicar que existem duas espécies de CO linearmente adsorvidas em sítios diferentes de platina e/ou em platina com diferentes coordenações. Em trabalhos com catalisadores de platina suportada em sílica (PEDRERO; WAKU; IGLESIA, 2005)(VIGNATTI *et al.*, 2010) (GRACIA *et al.*, 2003) é reportada a presença de apenas uma banda na região de vibração atribuída a CO linearmente adsorvido em Pt^0 (2100 – 1900 cm^{-1}). A presença de duas bandas é um resultado inesperado, de modo que pode ser sugerido que uma parcela da fase PtO_2 possivelmente não foi reduzida à Pt^0 após o pré-tratamento, conferindo sítios distintos de platina no catalisador Pt/SiO_2.

Além dessas bandas, nota-se a presença de outra em 1820 cm^{-1} que está compreendida na região de vibração de CO adsorvido em ponte na platina (1870 – 1820 cm^{-1}). Todos esses valores estão de acordo com o modo de estiramento de carbonilas metálicas que geralmente se apresentam na região entre 2100 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} (ATKINS; SHRIVER, 2008).

Após exposição a atmosfera de CO, passou-se fluxo de He (40 mL/min) sobre as amostras e o comportamento foi investigado com aumento de temperatura no intervalo de 50°C a 300°C. A Figura 25 mostra os espectros do catalisador Pt/SiO_2 nessas condições.

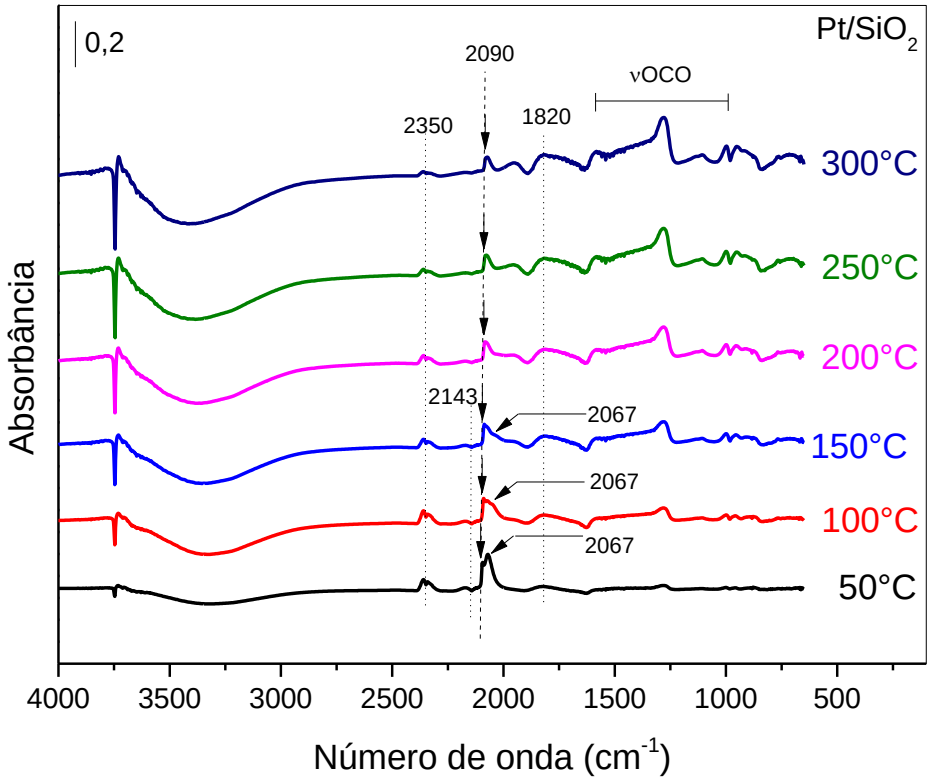


Figura 25. Espectros de infravermelho após adsorção de CO para o catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) sob aquecimento com fluxo de He.

Foram identificadas as bandas de CO_2(g) (2350 cm^{-1}), de CO(g) (2143 cm^{-1}), de adsorção linear de CO em Pt (2090 cm^{-1} e 2067 cm^{-1}), de CO adsorvido em ponte na Pt (1820 cm^{-1}), uma banda em 1954 cm^{-1} e várias bandas na região 1800 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} referente à vibração de carbonatos, carboxilatos e formiatos (designadas νOCO).

Como sugerido anteriormente, as bandas em 2090 cm^{-1} e 2067 cm^{-1} podem estar relacionadas a adsorção de CO linear em diferentes sítios Pt. A banda centrada em 2090 cm^{-1} apresenta praticamente mesma intensidade até 200°C e diminui levemente ao passar de 200°C a 300°C. O aumento de temperatura causou o desaparecimento da banda em 2067 cm^{-1}, dado que esta foi visualizada somente até 150°C.

Também foi observado que a banda referente a CO adsorvido em ponte na Pt (1820 cm^{-1}) tornou-se um pouco mais intensa com o aumento de temperatura. Com essa observação pode ser sugerido a espécie CO adsorvida linearmente no sítio de Pt que confere a banda em 2067 cm^{-1} passou a se adsorver em ponte. Outra modificação é vista na região de vibração OCO (1800 – 1000 cm^{-1}) após o aumento de temperatura. Uma parcela do CO_2 formado possivelmente levou à produção de carbonatos, carboxilatos e

formiatos, que se adsorveram no suporte e geraram o surgimento de algumas bandas nessa região.

Uma observação importante realizada através desses experimentos, consistiu no fato de que as espécies CO se adsorvem linearmente em sítios distintos de platina. Além disso, foi verificado que a sílica não adsorveu CO, de modo que é bastante provável que a reação ocorra apenas sobre os sítios de platina.

- Adsorção de CO seguida de corrente de O_2

A segunda etapa de análise consistiu em passar uma corrente de O_2 (vazão de 40 mL/min de uma mistura 5%O_2/He) sob aquecimento, no intervalo de temperatura ambiente até 300°C, após adsorção prévia de CO (40 mL/min CO puro) no catalisador Pt/SiO_2 já reduzido em H_2 (300°C/30 min). A Figura 26 mostra o perfil obtido.

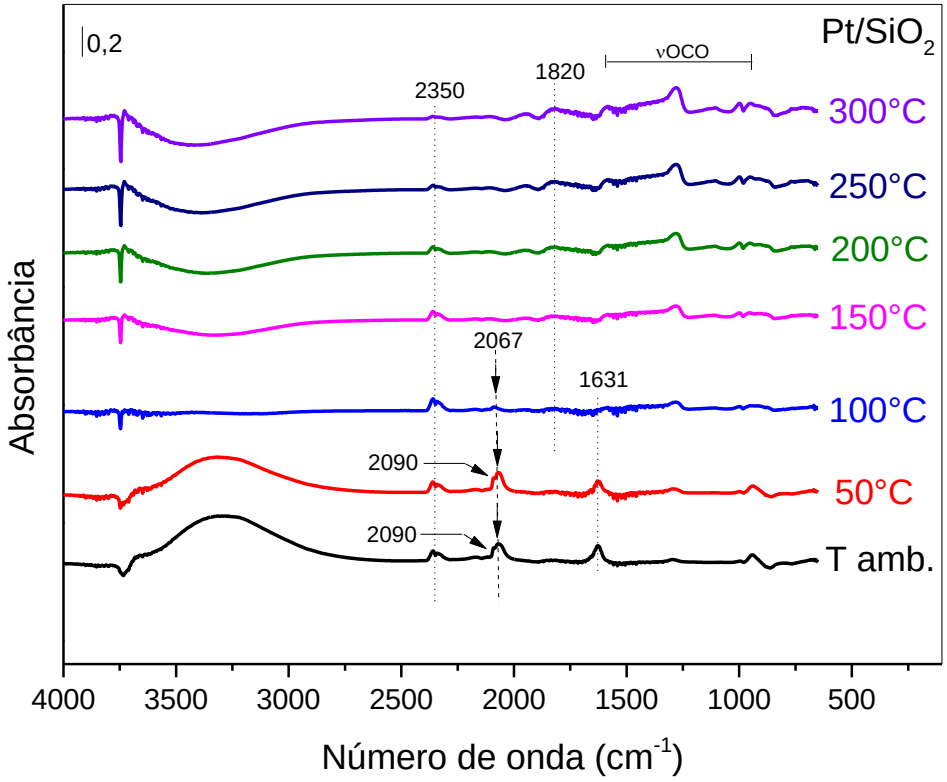


Figura 26. Espectros de infravermelho do catalisador Pt/SiO_2 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) após adsorção de CO sob aquecimento com fluxo de 5%O_2/He.

Identificou-se a banda referente a CO_2(g) (2350 cm^{-1}), duas bandas de CO linearmente adsorvido em Pt (2090 cm^{-1} e 2067 cm^{-1}), a banda referente a CO adsorvido em ponte na platina (1820 cm^{-1}), várias bandas na região de vibração OCO (entre 1800 e

1000 cm^{-1}), uma banda atribuída à umidade (1631 cm^{-1}) e uma banda larga na região de vibração de OH (3900 – 3300 cm^{-1}), sendo as duas últimas visualizadas apenas nos espectros a temperatura ambiente e a 50°C.

Observou-se que, sob fluxo de O_2 e aumento de temperatura, ambas as bandas de CO-Pt linear (2090 e 2067 cm^{-1}) diminuíram até 100°C e, a partir de 150°C, já não foram identificadas. A diminuição dessas bandas pode estar relacionada a (i) a ocorrência da reação de oxidação de CO, dado que é visualizada a banda de CO_2 em 2350 cm^{-1} em todas as temperaturas ou (ii) a oxidação do sítio metálico, sugerindo que a presença de oxigênio pode ter causado o desaparecimento do sítio de adsorção CO-Pt linear.

A banda atribuída a CO adsorvido em ponte na Pt (1820 cm^{-1}) se intensificou com o aumento da temperatura, mesmo sob fluxo de oxigênio (Figura 26). Também é notório o aumento das bandas na região de vibração OCO com o aumento da temperatura que, como discutido no tópico anterior, refletem que uma parcela do CO_2 formado pode ter produzido carbonatos, carboxilatos e formiatos que se adsorveram no suporte.

Diante do exposto, foi sugerido que as espécies CO adsorvidas linearmente nos sítios distintos de Pt provavelmente reagiram com o oxigênio presente na corrente ou que tais sítios metálicos foram desativados via oxidação dos mesmos.

4.1.8.2 Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5

- Adsorção de CO

As análises de infravermelho para a nióbia convencional (Nb_2O_5) e para o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5) foram realizadas com o objetivo de investigar a existência e o tipo de adsorção de espécies CO sobre a nióbia e sobre a platina. Inicialmente foi feita uma comparação entre os espectros obtidos para Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5 após adsorção de CO (40 mL/min CO puro) à temperatura ambiente (Figura 27).

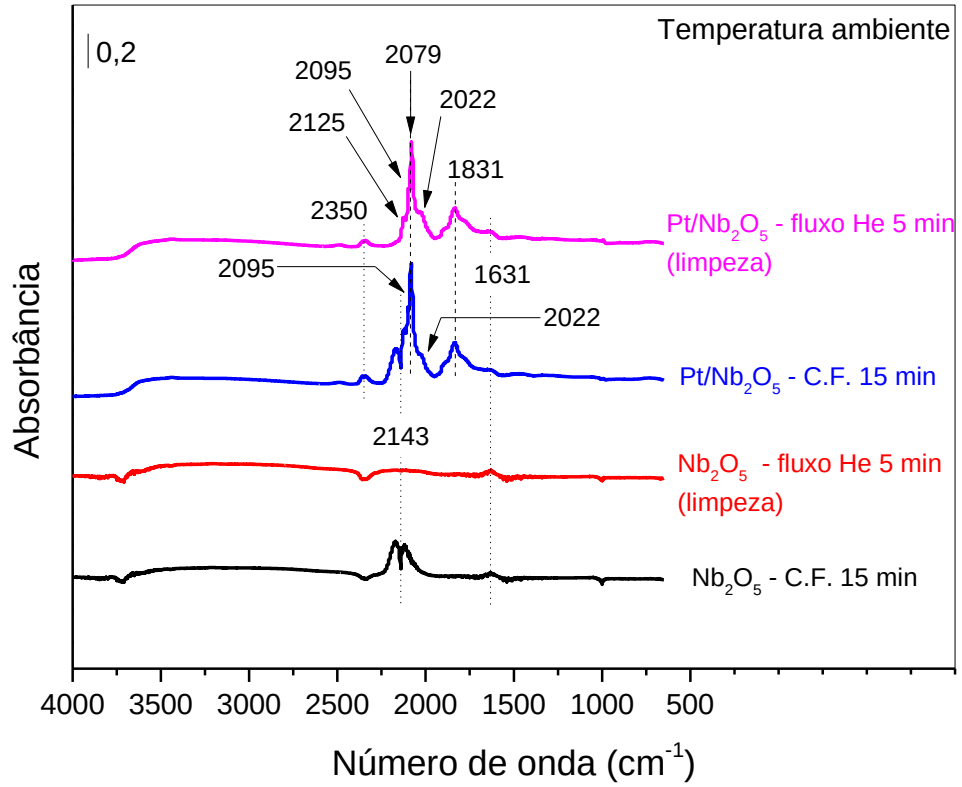


Figura 27. Espectros de infravermelho após adsorção de CO em condição de câmara fechada (C.F.) e fluxo de He para Nb_2O_5 e para o catalisador Pt/Nb_2O_5 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) a temperatura ambiente.

Em relação aos espectros da Nb_2O_5 apresentados na Figura 27, foi visualizada a banda de $CO_{(g)}$ (2143 cm^{-1}) apenas em condição de câmara fechada de modo que, após a limpeza, nenhuma espécie CO foi identificada. A banda em 1631 cm^{-1} pode ser atribuída a água adsorvida no suporte e foi vista em ambos os espectros.

Nos espectros obtidos para o catalisador Pt/Nb_2O_5 observou-se a presença da banda referente a $CO_{2(g)}$ (2350 cm^{-1}), com pequena intensidade. Na região de adsorção linear de CO em Pt (> 2000 cm^{-1}) foram identificadas quatro bandas, que estão destacadas com setas na Figura 27 (2125 cm^{-1}, 2095 cm^{-1}, 2079 cm^{-1} e 2022 cm^{-1}). Também foi detectada uma banda em 1831 cm^{-1} atribuída a CO adsorvido em ponte na platina. Foi observado que todas as bandas referentes a adsorção de CO em Pt (linear e em ponte) permanecem com mesma intensidade após a limpeza. Por fim, foi vista a banda referente a água (1631 cm^{-1}), provavelmente adsorvida na nióbia.

A existência de diversas bandas atribuídas a adsorção de CO em Pt, pode estar relacionada a presença de sítios distintos de Pt, assim como proposto para o catalisador

Pt/SiO_2. Esse resultado apresentou-se diferente de trabalhos reportados para catalisadores de platina suportada em nióbia (GUERRERO; MILLER; WOLF, 2007)(ARANDA, 1997), os quais detectaram a presença de apenas uma banda na região de vibração de CO linearmente adsorvido em Pt. No trabalho de ARANDA (1997) foi empregado um catalisador $1\%Pt/Nb_2O_5$ reduzido em duas temperaturas (300°C e 500°C). Os espectros de infravermelho após adsorção de CO revelaram que apenas o material reduzido a 300°C apresentou a banda referente à adsorção de CO. Essa banda estava compreendida entre 2060 – 2075 cm^{-1} e foi atribuída a CO linearmente adsorvido em Pt. Nesse trabalho não foi identificada nenhuma banda na região de adsorção de CO em ponte (1780 – 1860 cm^{-1}). No outro trabalho citado (GUERRERO; MILLER; WOLF, 2007), os autores chegaram a conclusões semelhantes àquelas apresentadas por ARANDA (1997). A avaliação de espectros de infravermelho de CO para um catalisador de $1\%Pt/Nb_2O_5$ previamente reduzido (200°C/1h) também indicou somente a presença de uma banda em 2087 cm^{-1} (atribuída a CO linearmente adsorvido em Pt) e nenhuma banda de CO adsorvido em ponte.

A hipótese da existência de diversos sítios de platina sugerida na presente dissertação parece admissível quando comparada a resultados encontrados para catalisadores de platina suportada em céria (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b)(JIN *et al.*, 1987)(DANIEL, 1988). A banda em 2125 cm^{-1} pode ser atribuída à CO adsorvido em sítios de platina parcialmente oxidada (Pt^{n+}), assim como sugerido por alguns autores (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b)(JIN *et al.*, 1987). A banda que aparece em 2095 cm^{-1} está compreendida na região atribuída por alguns autores, a CO adsorvido em Pt metálica com platina parcialmente oxidada na vizinhança (2096 – 2091 cm^{-1}) (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b)(JIN *et al.*, 1987)(DANIEL, 1988). A banda em 2079 cm^{-1} pode se referir a adsorção de CO em sítios terraço de Pt^0 (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b)(JIN *et al.*, 1987)(DANIEL, 1988).

A banda em 2022 cm^{-1} não é relatada nos trabalhos citados para catalisadores Pt/CeO_2. BARTH *et al.* (1989) trabalhou com um catalisador de platina suportada em alumina e constatou a presença de uma banda em 2025 cm^{-1}. Foi sugerido que essa banda poderia ser atribuída a CO adsorvido em sítios de quinas de platina metálica ou à sítios de platina metálica que interagem com suporte (sítios da interface metal-suporte). Essas hipóteses podem refletir a presença da banda em 2022 cm^{-1}, observada nos espectros para Pt/Nb_2O_5 mostrados na Figura 27.

Portanto, este experimento revelou que, a temperatura ambiente, o CO se adsorve predominantemente de maneira linear em sítios distintos de platina. Além disso, não existe adsorção de CO sobre a nióbia.

A segunda etapa de análise consistiu em realizar o aquecimento da amostra Pt/Nb_2O_5 previamente reduzida em H_2 (300°C/30min) e submetida à adsorção de CO, no intervalo de temperatura entre 50 a 300°C sob fluxo de He (40 mL/min). O espectro de infravermelho obtido nessas condições está apresentado na Figura 28.

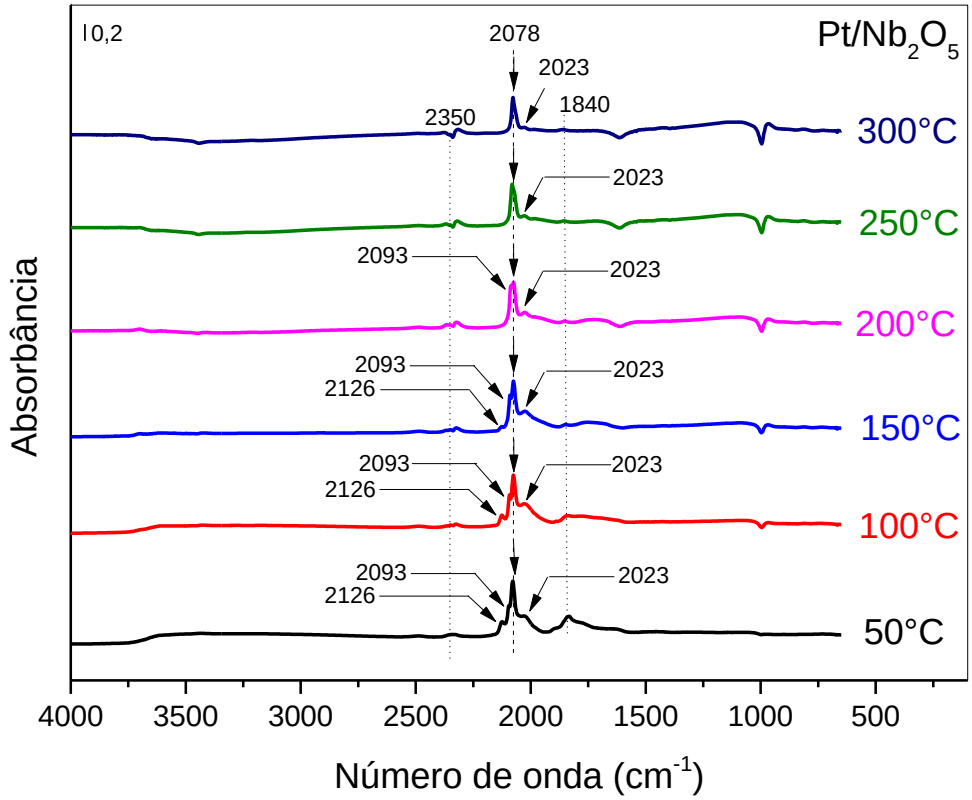


Figura 28. Espectros de infravermelho do catalisador Pt/Nb_2O_5 previamente reduzido em H_2 (300°C/30 min) após adsorção de CO sob fluxo de He e aquecimento.

Em 2350 cm^{-1} tem-se a banda referente a $CO_{2(g)}$ com pequena intensidade. Na região de vibração de CO linearmente adsorvido em Pt (> 2000 cm^{-1}) foram observadas quatro bandas: 2126 cm^{-1}, 2093 cm^{-1}, 2078 cm^{-1} e 2023 cm^{-1}. Essas bandas estão destacadas com setas. Também foi detectada a banda atribuída a CO adsorvido em ponte na platina em 1840 cm^{-1}.

Como discutido anteriormente para o espectro da Figura 27, a identificação das quatro bandas na região de vibração de CO linearmente adsorvido em Pt sugere a presença

de sítios distintos de platina no material Pt/Nb_2O_5. Os quatro números de onda encontrados no espectro da Figura 28 (2126 cm^{-1}, 2093 cm^{-1}, 2078 cm^{-1} e 2023 cm^{-1}) são praticamente os mesmos daqueles observados para o espectro da Figura 27 (2125 cm^{-1}, 2095 cm^{-1}, 2079 cm^{-1} e 2022 cm^{-1}). Dessa forma, podem ser realizadas as mesmas sugestões em relação ao tipo de sítio atribuído a cada banda. A banda em 2126 cm^{-1} pode estar relacionada à CO adsorvido em sítios de platina parcialmente oxidada (Pt^{n+}); a banda em 2093 cm^{-1}, a CO adsorvido em Pt^0 com Pt^{n+} na vizinhança; a banda em 2078 cm^{-1} pode se referir a adsorção de CO em sítios terraço de Pt metálica; e a banda em 2022 cm^{-1} poderia ser atribuída a CO adsorvido em sítios de quinas de Pt metálica ou à sítios de Pt metálica que interagem com suporte.

Na Figura 28 nota-se que, com o aumento da temperatura, as bandas de adsorção linear de CO na Pt em 2126 cm^{-1} e 2093 cm^{-1} diminuíram até desaparecer. A primeira é visualizada até 150°C e a segunda até 200°C. Esses resultados indicam que, acima de 200ºC, a adsorção de CO em sítios Pt^{n+} não é favorecida e ocorre predominantemente em sítios Pt^0. Uma consequência disso seria um aumento em alguma banda atribuída a adsorção CO-Pt linear em Pt^0, nesse caso nas bandas em 2078 cm^{-1} e 2022 cm^{-1}, já que novos sítios de platina metálica estariam sendo formados. Entretanto, não se observa intensificação em nenhuma dessas bandas talvez porque o aumento não seja significativo. Em relação à força desses sítios, pode-se sugerir que os sítios Pt^{n+} apresentam fraca interação com CO e os sítios Pt^0 com Pt^{n+} na vizinhança possuem força intermediária. Esta é uma constatação importante, pois o estudo cinético sobre Pt/Nb_2O_5 foi realizado na faixa de temperatura (150-200ºC), e nele buscou-se compreender o papel dos sítios ativos na reação SELOX. Conclui-se por este experimento que há possibilidade de haver sítios ativos de natureza diferente (Pt^0 e Pt^{n+}) até 200ºC, o que pode impactar na atividade e seletividade do catalisador.

As bandas em 2022 cm^{-1} e em 1840 cm^{-1} praticamente desaparecem com o aumento da temperatura, porém ainda podem ser vistas em 300°C. Diferentemente, a banda em 2078 cm^{-1} se mantém com praticamente mesma intensidade até a mais alta temperatura (300°C). Essa observação permite inferir que os sítios terraços de Pt^0 conferem força de adsorção maior do que os demais sítios discutidos.

Diante disso, esses resultados indicaram que o material Pt/Nb_2O_5 possui sítios de platina distintos e esses sítios oferecem diferentes forças de adsorção de CO.

- Exposição das amostras a mistura reacional

Para avaliar o comportamento do catalisador Pt/Nb_2O_5 sob condições de reação de oxidação seletiva de CO foram realizadas três análises. A primeira consistiu na reação em fluxo de uma mistura reacional com composição 1%CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He e vazão total de 40 mL/min. O intervalo de temperatura variou de 150°C a 300°C. O espectro obtido nessas condições está apresentado na Figura 29.

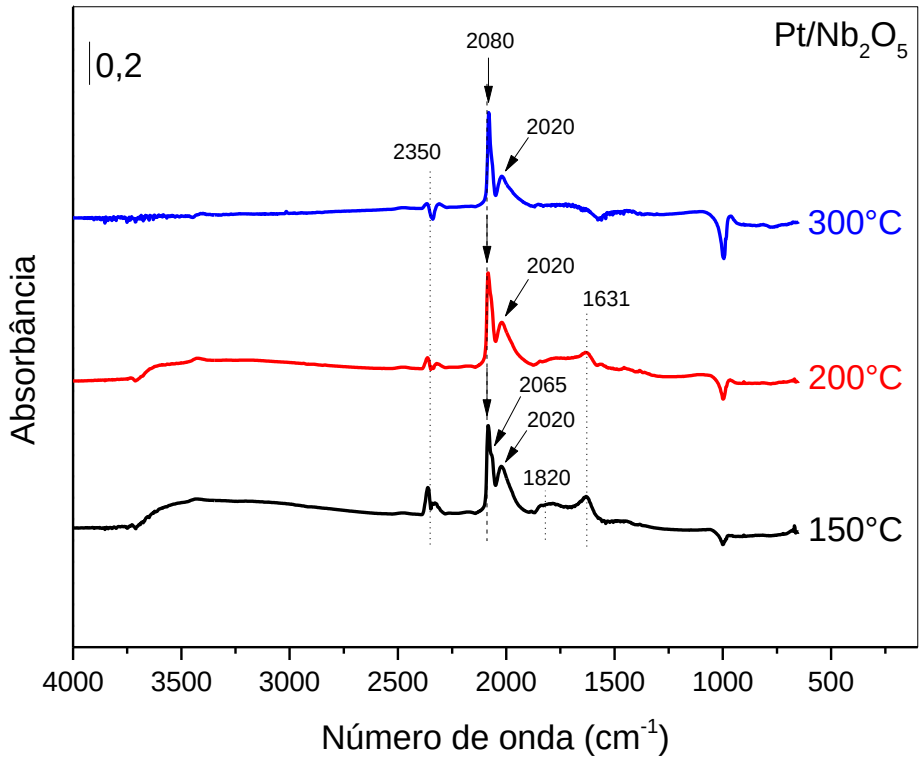


Figura 29. Espectro de infravermelho para o catalisador Pt/Nb_2O_5 sob aquecimento e fluxo de uma mistura reacional com composição 1%CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He (vazão total = 40 mL/min).

Em 2350 cm^{-1} observa-se a banda atribuída a CO_2 gasoso em todas as temperaturas. A 150°C, três bandas referentes a CO linearmente adsorvido em platina foram identificadas: 2080 cm^{-1}, 2065 cm^{-1} e 2020 cm^{-1}. A 200°C e 300°C, foram detectadas apenas duas bandas nessa região: 2080 cm^{-1} e 2020 cm^{-1}. A banda de CO adsorvido em ponte na Pt é observada em 1820 cm^{-1} a 150°C. Nas demais temperaturas essa banda praticamente não aparece. Até 200°C, também foi observada a presença da

banda larga centrada em 3300 cm^{-1} (atribuída às vibrações OH) e da banda em 1631 cm^{-1} (atribuída à água).

No espectro de infravermelho mostrado na Figura 28 (adsorção de CO seguida de fluxo de He e aquecimento), quatro bandas na região de vibração de CO linearmente adsorvido foram visualizadas até 150°C (2126 cm^{-1}, 2093 cm^{-1}, 2078 cm^{-1} e 2023 cm^{-1}) e atribuídas a quatro sítios distintos de platina. Diferentemente, na mesma temperatura, a utilização da atmosfera reacional (1% CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He) gerou apenas três bandas nessa região (2080 cm^{-1}, 2065 cm^{-1} e 2020 cm^{-1}) (Figura 29), sugerindo que a adsorção de CO ocorreu em apenas três sítios distintos de Pt. Acima de 150°C permaneceram apenas as bandas em 2080 cm^{-1} e em 2020 cm^{-1}, indicando que a adsorção de CO ocorreu somente em dois tipos de sítios de platina.

A banda em 2080 cm^{-1} condiz com a banda em 2078 cm^{-1} que, como discutido anteriormente, pode ser atribuída a adsorção de CO em sítios terraço de Pt metálica. Além disso, nota-se que essa banda permanece com mesma intensidade até 300°C, sugerindo que o CO adsorvido nesse sítio é rapidamente restituído após reagir. Cabe ressaltar que há entrada constante de CO durante toda análise, já que trabalhou-se com a reação em fluxo.

Nos trabalhos com catalisadores de Pt/CeO_2 citados anteriormente (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006b)(JIN *et al.*, 1987)(DANIEL, 1988) os autores atribuíram a região compreendida entre 2072 – 2041 cm^{-1} a CO linearmente adsorvido em sítios de bordas de platina metálica. A banda em 2065 cm^{-1} vista no espectro da Figura 29, pertence a essa região. Nota-se que essa banda aparece somente até 150°C e depois desaparece. Provavelmente, o aumento de temperatura fez com que a espécie adsorvida nesse sítio reagisse e, mesmo com alimentação de CO, a adsorção nesse sítio não mais ocorreu de forma significativa, possivelmente porque a adsorção em outro tipo de sítio em temperaturas mais altas deve ser mais favorecida.

É válido lembrar que a ligação CO com um metal do bloco d (M-CO) pode ser entendida em termos da descrição de ácido e base de Lewis. Nessa ligação existe a contribuição de uma ligação σ e uma ligação π. A última ligação é comumente conhecida como retroligação, em que os orbitais π antiligantes (π*) vazios do CO são capazes de acomodar os elétrons dos orbitais d do átomo metálico. O diagrama de orbitais moleculares para a molécula de CO facilita essa interpretação (Figura 30).

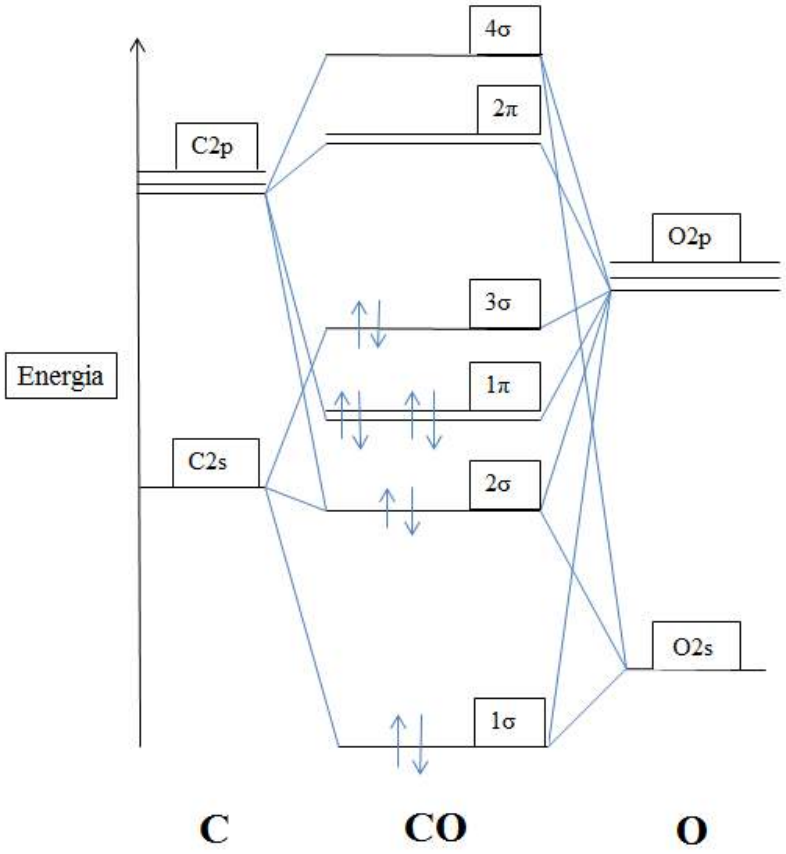


Figura 30. Diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula de CO. Fonte: http://www.thestudentroom.co.uk/showthread.php?t=1989489.

O orbital HOMO (3σ) do CO atua como uma base de Lewis ao passo que doa um par de elétrons para o átomo metálico via interação σ. Os orbitais LUMO (2π) do CO atuam como um ácido de Lewis, de maneira que aceitam elétrons provenientes dos orbitais d do metal via interação π. Considera-se, portanto, que a ligação M-CO é um resultado sinérgico entre ambas as ligações (ATKINS; SHRIVER, 2008). Em consequência disso, quanto mais forte a retroligação, mais fraca é a interação carbono-oxigênio e mais forte é a interação carbono-metal. Sendo assim, a frequência de estiramento do CO diminui ao aumentar o caráter π da ligação M-CO (LITTLE, 1966). Os resultados de infravermelho obtidos concordam com essas observações, ao passo que as bandas na região de 2065 cm^{-1} foram associadas a adsorção linear de CO em sítios de bordas, que possuem maior caráter π do que aquelas referentes a adsorção em sítios de terraço, que aparecem em números de onda superiores (2080 cm^{-1}).

A banda em 2020 cm^{-1} é bastante próxima a banda encontrada previamente em 2022 cm^{-1} (Figura 27) e pode ser atribuída a CO adsorvido em sítios de quinas de Pt metálica ou à sítios de Pt metálica que interagem com suporte, como já mencionado. É observado que essa banda diminui com o aumento da temperatura, indicando que tais espécies CO reagem e não são tão rapidamente restituídas como aquelas atribuídas a banda em 2080 cm^{-1}.

A ausência das bandas próximas a 2126 cm^{-1} e 2095 cm^{-1} nos espectros da Figura 29, pode ser justificada pelo fato de que o H_2 presente na corrente provavelmente reduziu as espécies Pt^{n+} que, conforme discutido anteriormente, estão envolvidos na adsorção de CO que conferem essas duas bandas. Desse modo, pode-se dizer que, nas condições de reação SELOX e acima de 150°C, a adsorção de CO ocorre majoritariamente em apenas dois tipos de sítios de platina metálica do material Pt/Nb_2O_5.

As bandas referentes às vibrações OH (3300 cm^{-1}) e água (1631 cm^{-1}), observadas na Figura 29 até 200°C, apresentaram maior intensidade em relação as mesmas bandas no espectro de CO puro (Figura 28). Isso parece indicar que a presença de O_2 e H_2 na corrente de alimentação favoreceu a produção de água.

Portanto, com fluxo da mistura reacional (1% CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He), foi sugerido que até 150°C a adsorção de CO ocorreu em três tipos distintos de platina metálica e, acima dessa temperatura, prevaleceu em apenas dois tipos de sítios. Além disso, foi observado que o CO adsorvido em sítios terraço de platina metálica é rapidamente restituído após reagir e que essa restituição não é tão rápida nos demais sítios. Ademais, a presença de O_2 e H_2 na corrente gasosa parece favorecer a produção de água.

A segunda análise consistiu em expor o catalisador a atmosfera reacional de 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He (40 mL/min) durante dois minutos, para obtenção de espectros em condição de câmara fechada após 30 minutos. A Figura 31 mostra os espectros obtidos nessas condições no intervalo de temperatura de 150°C a 300°C.

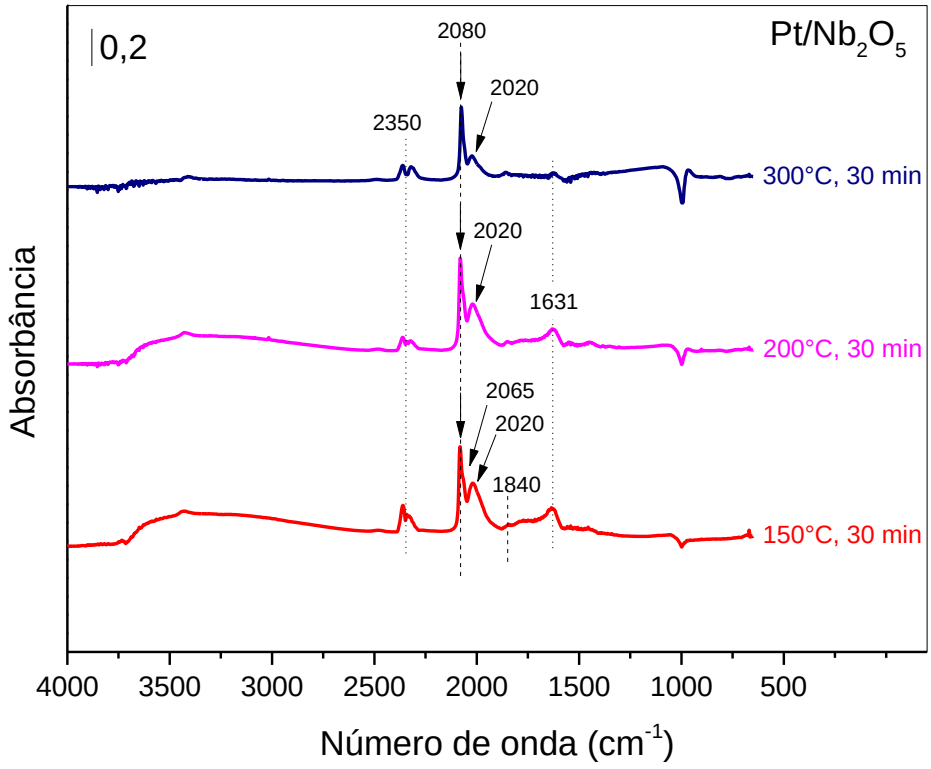


Figura 31. Espectro de infravermelho para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em condição de câmara fechada após exposição a uma mistura reacional com composição 1%CO, 1% O_2, 60% H_2, balanço em He e vazão total de 40 mL/min.

O espectro de infravermelho para condição em câmara fechada (Figura 31) apresentou-se bem semelhante ao obtido para reação em fluxo (Figura 29). As mesmas bandas foram visualizadas: 2350 cm^{-1}, referente a CO_2(g), nas três temperaturas; 2080 cm^{-1}, atribuída a CO linearmente adsorvido em sítios terraço de platina metálica, também nas três temperaturas; 2065 cm^{-1}, atribuída a CO linearmente adsorvido em sítios de bordas de platina metálica, a 150°C; 2020 cm^{-1}, referente a CO adsorvido em sítios de quinas de Pt metálica ou à sítios de Pt metálica que interagem com suporte, nas três temperaturas; 1840 cm^{-1}, atribuída a CO adsorvido em ponte na platina metálica, a 150°C; e 1631 cm^{-1}, referente a água, nas três temperaturas.

A banda em 2080 cm^{-1} permaneceu com praticamente mesma intensidade em toda análise, mesmo com o aumento de temperatura. Já que trabalha-se em câmara fechada, isso parece indicar que esse sítio apresenta forte interação com a molécula de CO. Diferentemente, a banda em 2065 cm^{-1} somente apareceu em 150°C, sugerindo que essa espécie provavelmente reagiu após o aumento de temperatura. A intensidade da banda

em 2020 cm^{-1} diminuiu pouco, indicando que uma parcela das espécies adsorvidas que conferem tal banda também podem ter reagido. A banda referente a adsorção de CO em ponte na Pt observada a 150°C é pouco intensa e praticamente inexistente nas demais temperaturas. Pode-se inferir que essas espécies reagiram com o aumento de temperatura e que a adsorção de CO de maneira linear é predominante. As presença das bandas 3300 cm^{-1} (OH) e 1631 cm^{-1} (água) até 200°C corroboram com a sugestão de que a presença de O_2 e H_2 na corrente de alimentação favoreceu a produção de água.

Portanto, os resultados de infravermelho em condição de câmara fechada foram coerentes com resultados da reação em fluxo, de modo que a 150°C a adsorção de CO ocorreu em três sítios distintos de platina metálica e, acima dessa temperatura, ocorreu em apenas dois tipos de sítios. Além disso, observou-se que os sítios terraço de platina metálica parecem oferecer forte interação com a molécula de CO.

A terceira etapa de análise consistiu em expor as amostras a mistura reacional de $CO/O_2/H_2/He$ (40 mL/min), na temperatura de 300°C, variando-se a razão molar CO/O_2 = 1; 2 e 3 e, como consequência disso, a razão CO/H_2 também variou devido aos diferentes cilindros usados para compor a mistura final. Entretanto, assumiu-se que H_2 se manteve em excesso em todas as condições experimentais e que a razão CO/O_2 foi a variável de maior impacto sobre os resultados aqui obtidos. O objetivo foi buscar evidências de uma possível competição entre espécies adsorvidas de CO e O_2 por sítios de platina do catalisador. Caso as espécies adsorvidas derivadas de O_2 venham a competir pelos sítios de Pt ocupados por CO (linearmente e/ou em ponte), o aumento na pressão parcial de O_2 levaria a um decréscimo na intensidade das bandas associadas a molécula de CO adsorvida (linearmente e/ou em ponte). Os espectros desses experimentos são mostrados na Figura 32.

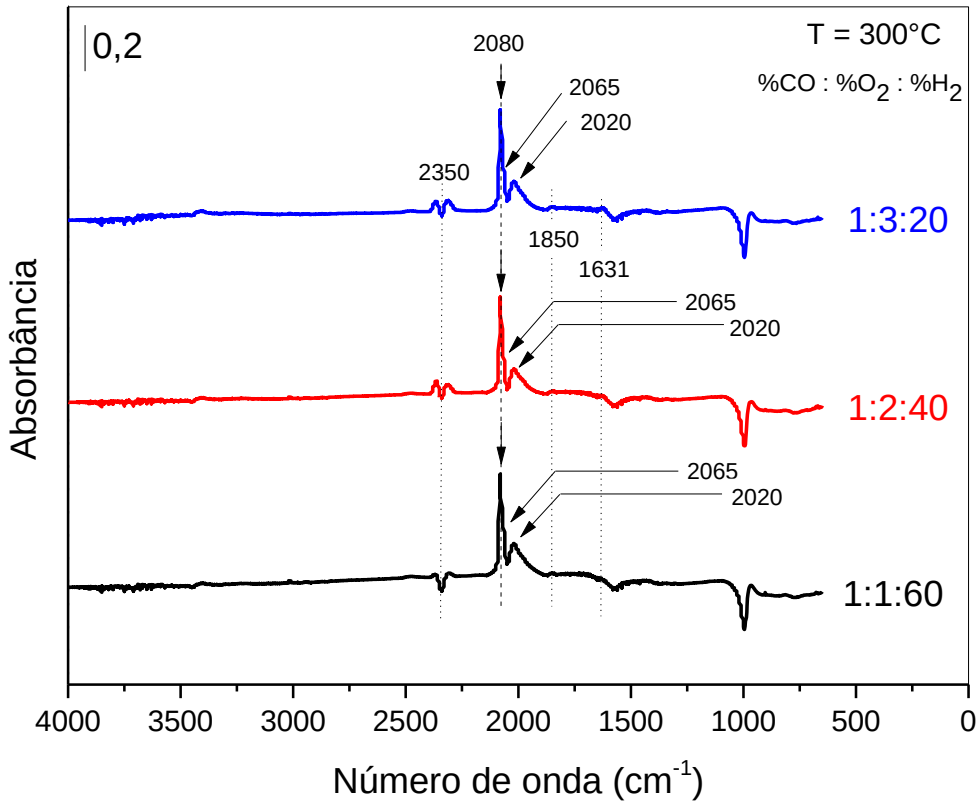


Figura 32. Espectros de infravermelho para o catalisador Pt/Nb_2O_5 obtidos a 300ºC sob fluxo da mistura reacional $CO/O_2/H_2/He$ de composição variável e vazão total de 40 mL/min. Para cada condição experimental, o espectro foi obtido após 10 min de fluxo.

O aumento da porcentagem de O_2 na mistura reacional não alterou a intensidade da banda em 2080 cm^{-1}, atribuída ao CO adsorvido linearmente sobre sítios terraços de platina metálica. Portanto, parece não haver competição entre espécies derivadas de CO e O_2 pelos sítios de terraço da platina. Além disso, as bandas associadas ao CO adsorvido sobre (i) sítios bordas de platina metálica (2065 cm^{-1}), (ii) sítios quinas de platina metálica ou sítios de interface metal-suporte (2020 cm^{-1}), e (iii) platina mas em ponte (1850 cm^{-1}), também aparecem em todos os espectros e suas intensidades não são alteradas significativamente pelo aumento da pressão parcial de O_2. Portanto, também parece não haver competição entre espécies derivadas de CO e O_2 por nenhum sítio de platina ou platina na interface com suporte.

A informação mais importante obtida com esses experimentos é que CO adsorvido domina os sítios metálicos, não sendo perturbado pela adsorção de espécies derivadas de oxigênio (fato evidente pelas bandas de CO adsorvido sobre os sítios de Pt que não se

alteram com o aumento da pressão parcial de O_2, o qual provoca a adsorção de mais espécies de oxigênio sobre a superfície). Aqui, pode-se fazer uma extrapolação desta hipótese e assumir que os sítios de Pt ocupados por CO também não são perturbados por espécies derivadas de H_2 ou H_2O, que eventualmente podem ser formados devido à reação paralela de oxidação de H_2. Desta maneira, pode-se considerar que CO adsorvido sobre sítios de Pt é o MASI, ou seja, o intermediário superficial de reação mais abundante, que é uma aproximação para a quantificação dos sítios totais disponíveis na superfície do catalisador. Os sítios totais disponíveis sobre o catalisador (L) consistirá na soma dos sítios ocupados por CO (CO*) mais os sítios vazios (*), ou seja, L = CO* + *. Esta informação será de grande utilidade na proposição de rotas reacionais na etapa posterior de estudo cinético.

Portanto, os experimentos de infravermelho mostraram que tanto o catalisador referência (Pt/SiO_2), quanto o convencional (Pt/Nb_2O_5) parecem possuir sítios distintos de platina. Além disso, foi visto que não existe competição entre CO e O_2 pelos sítios metálicos, de modo que pode-se considerar que CO adsorvido é o intermediário superficial de reação mais abundante (MASI).

4.2 Avaliação catalítica

Os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano foram avaliados na reação de oxidação seletiva de CO em diferentes temperaturas de reação no intervalo de 100 – 300ºC e se mostraram ativos, em maior ou menor grau, para a conversão de CO a CO_2. Posteriormente, um estudo cinético foi cuidadosamente realizado sobre o catalisador Pt/Nb_2O_5, levando-se em conta algumas constatações importantes realizadas através dos resultados de infravermelho. Neste estudo, foram avaliadas três diferentes rotas reacionais, para as quais as equações de taxa propostas pela literatura foram testadas e os parâmetros cinéticos estimados. Além disso, avaliou-se a consistência dos resultados espectroscópicos e cinéticos com os modelos (de equações) selecionados para cada rota reacional.

Aqui, nenhum estudo cinético foi proposto para o catalisador Pt/SiO_2, visto que há na literatura certa abundância de trabalhos com esta finalidade. O catalisador Pt/SiO_2 foi utilizado como uma referência durante o estudo de Pt/Nb_2O_5. Por outro lado, o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano também não foi explorado quanto à sua cinética, pois apresentou uma baixa atividade catalítica.

4.2.1 Avaliação catalítica de Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano na oxidação seletiva de CO – Efeito da temperatura de reação

Os três catalisadores (Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano) foram avaliados na reação de oxidação seletiva de CO em função da temperatura de reação no intervalo de temperatura de 100 – 300ºC (regime estacionário para cada temperatura) após tratamento prévio em H_2 a 300ºC/30min. Os resultados de conversão de CO e O_2 são mostrados na Figura 33 e na Figura 34, respectivamente. Água e CO_2 foram os únicos produtos observados nas condições experimentais estudadas e a formação de metano não foi observada.

De um modo geral, as conversões de CO e O_2 aumentaram em função da temperatura para todos os catalisadores, mas o material referência (Pt/SiO_2) se mostrou o mais ativo, pois a temperatura em que há 50% de conversão de CO foi menor para este catalisador (148ºC).

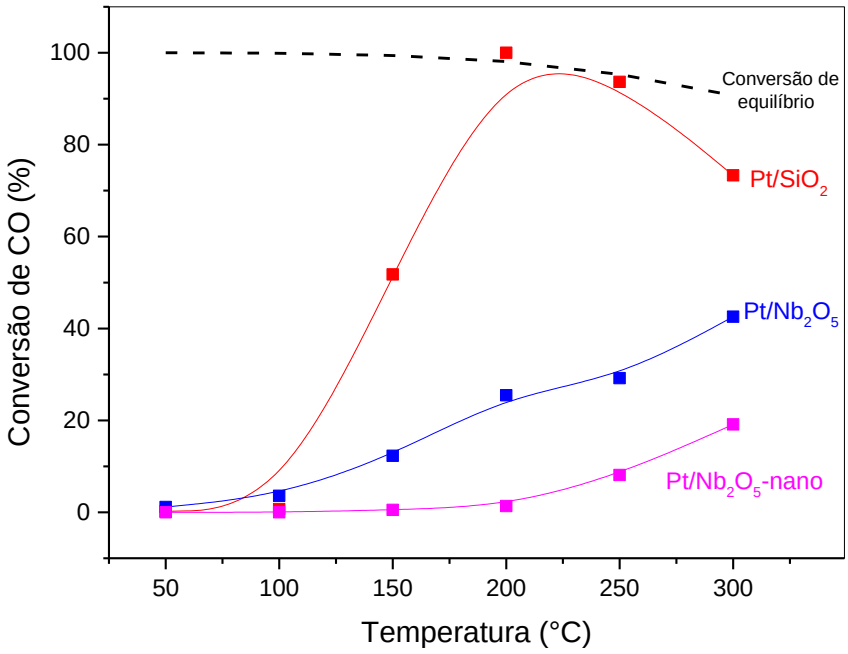


Figura 33. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano. Composição da mistura: 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He; GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$.

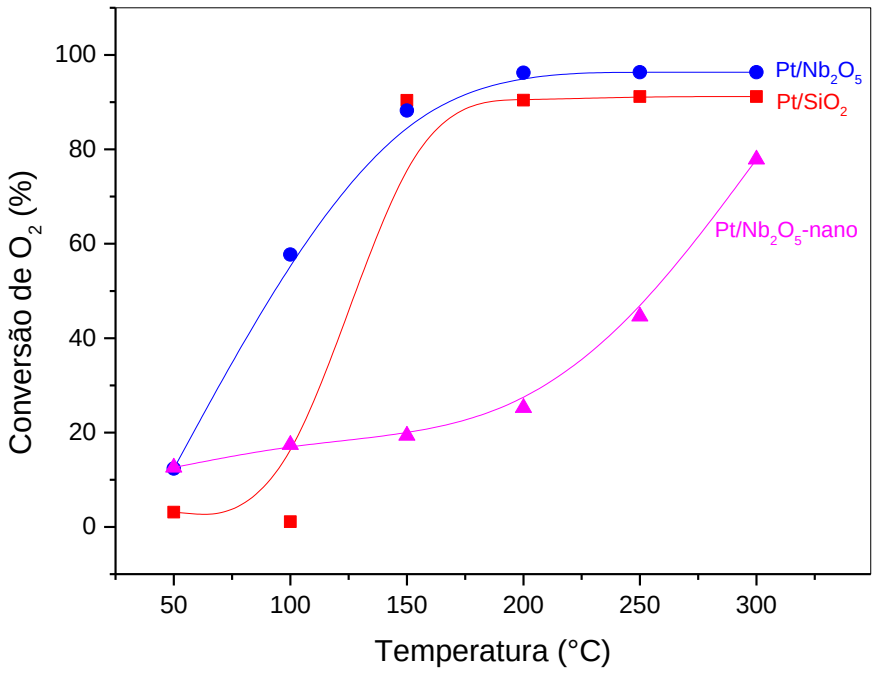


Figura 34. Conversão de O_2 em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano. Composição da mistura: 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He; GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$.

Para o catalisador referência Pt/SiO_2 (ver Figura 33), observa-se que a conversão de CO começa em 50°C e aumenta, atingindo valores próximos à conversão de equilíbrio a 200°C. Acima de 200ºC, a conversão de CO diminui devido à reversibilidade da reação de oxidação de CO (e à natureza exotérmica da reação), mas os valores de conversão de CO se mantém próximos aos valores do equilíbrio. Vale ressaltar que em toda faixa de temperatura, esse catalisador apresentou maior conversão de CO em relação aos demais catalisadores sendo, portanto, o material mais ativo para essa reação nas condições estudadas.

Os materiais suportados em nióbia não apresentaram valores de conversão próximos à conversão de equilíbrio na faixa de temperatura estudada (50 – 300°C). O maior valor de conversão atingido foi aproximadamente 43% para o catalisador Pt/Nb_2O_5 e 20% para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano, ambos em 300°C.

Na etapa de caracterização dos catalisadores por espectroscopia na região do infravermelho, verificou-se através da Figura 25 que a banda mais intensa referente ao sítio de adsorção linear de CO em Pt (2090 cm^{-1}) diminuiu com o aumento da temperatura (de 50 a 300ºC) para o material Pt/SiO_2. Em contrapartida, a banda similar vista na Figura 28 também referente a adsorção linear de CO em Pt para o catalisador Pt/Nb_2O_5, não

apresentou alteração em sua intensidade, mesmo com o aumento de temperatura. Essa observação parece explicar o motivo do catalisador referência Pt/SiO_2 ser mais ativo para a reação SELOX: sugere-se que a força de adsorção da molécula de CO em Pt (ligação linear) é menor sobre Pt/SiO_2 do que sobre Pt/Nb_2O_5, de modo que as moléculas de CO adsorvidas no primeiro material parecem estar mais facilmente disponíveis para a reação de oxidação, enquanto que para Pt/Nb_2O_5, parece existir maior dificuldade de retirá-las dos sítios de Pt.

Ainda sob análise da Figura 33, foi observado que o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano apresentou a menor conversão em toda faixa de temperatura estudada (50 – 300ºC). Alguns autores explicam a baixa conversão de CO em catalisadores de platina suportados em nióbia conforme modelo mecanístico que envolve a adsorção competitiva de CO e H_2 nos sítios ativos (MARQUES *et al.*, 2006). Entretanto, essa justificativa parece inconsistente com os resultados de DRIFTS obtidos na presente dissertação. Foi constatado através dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 32 que não existe adsorção competitiva entre CO e O_2. A ausência de competição foi estendida à espécies derivadas de H_2 e H_2O dado que, mesmo em atmosfera rica em H_2, a banda de CO linearmente adsorvido em platina (2080 cm^{-1}) manteve-se com mesma intensidade. Também é reportado que a baixa atividade do catalisador nanoestruturado está relacionada à presença do efeito SMSI após redução a 300°C (JARDIM *et al.*, 2015)(MOZER; PASSOS, 2011)(MARQUES *et al.*, 2006)(ARANDA *et al.*, 1993). Essa hipótese também parece falha, pois como já discutido anteriormente nos resultados de TPR, o efeito SMSI tende a ocorrer em temperaturas de redução superiores a 500°C. A menor atividade encontrada para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano pode ser justificada através dos resultados de MET. Tais imagens revelaram que esse material é constituído de partículas muito grandes de platina, indicando que apenas uma pequena parcela dos sítios ativos estão expostos para a reação.

Em relação às conversões de O_2 (Figura 34), o catalisador referência Pt/SiO_2 apresentou inicialmente um comportamento similar à conversão de CO, atingindo valores máximos a 150°C (90%). A 150°C, foi visto na Figura 33 que a conversão de CO para esse catalisador foi de aproximadamente 50%, de modo que era esperado que a conversão de O_2 ficasse próxima a 25%, conforme a estequiometria da reação de oxidação de CO ($1CO:½O_2$), mesmo contendo excesso de oxigênio na corrente ($1CO:1O_2$). O valor superior a 25% encontrado (90%) sugere que o oxigênio é consumido em uma reação paralela nesse caso, na oxidação de H_2 a H_2O. A consideração de que existe a reação

paralela de formação de H_2O também se aplica às temperaturas acima de 150°C, dado que a conversão de CO atingiu 100% e a conversão de O_2 permaneceu próxima a 90% (era esperado 50% de conversão de O_2).

De forma interessante, o catalisador Pt/Nb_2O_5 apresentou conversões de O_2 superiores às conversões de CO em toda a faixa de temperatura analisada, com valores máximos (96%) verificados a partir de 200°C. Desse modo, a conversão quase total de O_2 foi atingida enquanto que uma fração de CO permaneceu sem reagir, sugerindo a presença de reações paralelas como a oxidação de H_2, assim como assumido para o catalisador Pt/SiO_2. No entanto, cabe enfatizar que sobre o catalisador Pt/Nb_2O_5 a reação para produção de H_2O parece ocorrer em menor temperatura e em maior extensão do que para o catalisador Pt/SiO_2, dado que já em 100°C tem-se 58% de conversão de O_2 e apenas 3% de conversão de CO.

As conversões de O_2 para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano também foram maiores em relação às conversões de CO na faixa de temperatura de 50°C a 300°C, com um máximo em torno de 80% a 300ºC. Nota-se que, a mesma tendência (crescente em função do aumento de temperatura) observada para as conversões de CO, foi também observada para as conversões de O_2. Com raciocínio análogo descrito para o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5) pode-se sugerir a presença de reações paralelas, mais especificamente a oxidação de H_2.

Além disso, os cromatogramas obtidos após a reação para os três catalisadores em estudo apresentam um pico largo próximo a 10 min referente a água, confirmando a existência da reação paralela de oxidação de H_2. Como esse pico era bastante largo e pouco resolvido não foi possível realizar a quantificação experimental de H_2O através dos cromatogramas.

Para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5, também foram realizados os testes diminuindo a temperatura de reação imediatamente após a obtenção das curvas mostradas na Figura 33 e os valores obtidos para conversão de CO foram praticamente os mesmos (estes resultados são mostrados no Apêndice B). Portanto, não houve desativação catalítica ao se atingir a temperatura de 300ºC. Esse teste não foi realizado para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano visto que apresentou uma baixa atividade catalítica.

A Figura 35 exibe as seletividade a CO_2 em função da temperatura para os três catalisadores. Tais seletividades tratam-se de uma distribuição de produtos, que leva em consideração a estequiometria da reação e o consumo de O_2, conforme Equação 28.

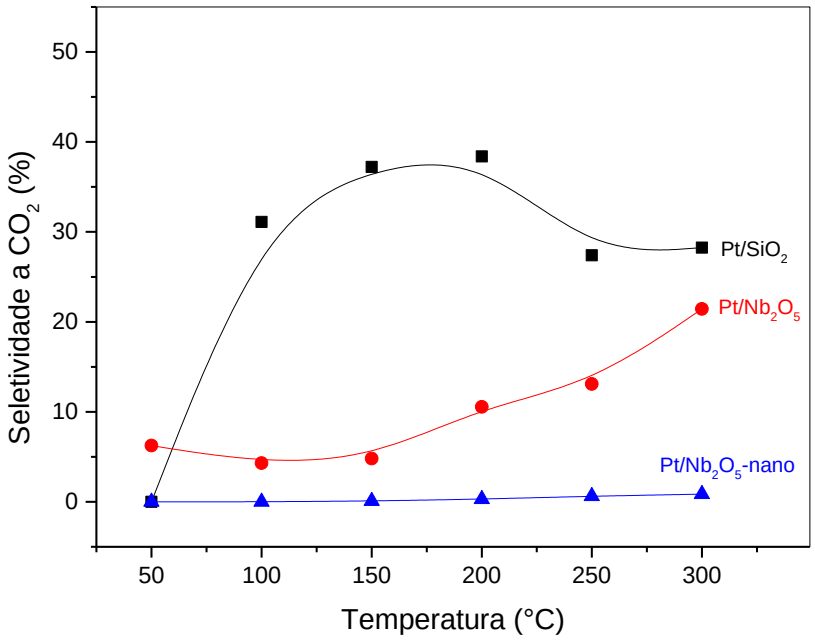


Figura 35. Seletividade para CO_2 em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano.

Observa-se através da análise da Figura 35 que a seletividade a CO_2 para o catalisador Pt/SiO_2 aumentou no intervalo de 50°C até 200°C, atingindo um máximo de 38% a 200°C e, a partir dessa temperatura, tem-se sua diminuição. Esse comportamento indica que, acima de 200°C, o material passa a ser ainda mais seletivo a H_2O do que a CO_2, ou seja, prevalece a reação paralela de oxidação de H_2.

Para o catalisador Pt/Nb_2O_5, nota-se que a elevação da temperatura (de 50°C a 300°C) levou ao aumento da seletividade mas, apesar do acréscimo, a seletividade a CO_2 ainda é baixa (seletividade máxima = 21% a 300°C) e não ultrapassa os valores e obtidos para o catalisador Pt/SiO_2. Desse modo, pode-se dizer que, nas condições estudadas, o catalisador Pt/Nb_2O_5 é menos seletivo a CO_2 e mais seletivo a H_2O do que o catalisador Pt/SiO_2. Essa observação corrobora com o resultado de conversão de O_2 discutido para Pt/Nb_2O_5, de modo que a oxidação de H_2 parece ocorrer em maior grau sobre esse material. Sugere-se que a menor atividade à reação SELOX e maior seletividade à H_2O do catalisador Pt/Nb_2O_5, quando comparadas ao catalisador Pt/SiO_2, esteja relacionada às espécies OH presentes na nióbia, que provavelmente facilitam a reação de oxidação de H_2.

As seletividades para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano foram bem baixas (< 1%) em todo intervalo de temperatura estudada (50 – 300°C). Dado que a conversão de O_2 obtida

para esse material atingiu 80%, infere-se que a seletividade a H_2O é bem maior do que a CO_2.

As seletividades foram comparadas em condições de isoconversão de CO, correspondente a 5% e 15%, já que os materiais suportados em nióbia não apresentaram conversão de CO acima de 50%. Através da interpolação das linhas de tendência traçadas nos gráficos de conversão de CO, conversão de O_2 e seletividade *versus* temperatura (Figura 33, Figura 34 e Figura 35, respectivamente) foi verificado que o catalisador referência (Pt/SiO_2) apresentou as maiores seletividades (25% e 32%, respectivamente) a CO_2 em menores temperaturas (90°C e 109°C). Esses dados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Temperaturas e seletividade para CO_2 em condições de isoconversão – GHSV = 40.000 $cm^3 g_{cat}^{-1} h^{-1}$ (m_{cat} = 150 mg)

Catalisador	**T em isoconversão de CO (°C)**		**Seletividade a CO_2 (%)**	
	$T_{5\%}$	**$T_{15\%}$**	**$T_{5\%}$**	**$T_{15\%}$**
Pt/SiO_2	90	109	25	32
Pt/Nb_2O_5	103	158	4,3	12
Pt/Nb_2O_5_nano	225	281	0,43	0,76

$T_{x\%}$ = temperatura em x% de conversão de CO.

Diante do exposto, sugeriu-se que menor atividade do catalisador Pt/Nb_2O_5 na reação SELOX pode estar relacionada à dificuldade de retirar as moléculas de CO linearmente adsorvidas nos sítios de Pt, possivelmente devido à maior força de adsorção do CO, quando comparada ao catalisador Pt/SiO_2. Além disso, a nióbia parece contribuir com espécies OH que auxiliam na reação paralela de oxidação de H_2 e acarretam menor seletividade a CO_2.

A baixa atividade oferecida pelo catalisador Pt/Nb_2O_5-nano na reação SELOX foi justificada a presença de poucos sítios ativos expostos, devido a presença de partículas grandes de platina, causadas pela sinterização.

4.2.2 Estudo cinético para o catalisador Pt/Nb_2O_5 (convencional)

Há na literatura, muitos estudos de avaliação catalítica e cinética de catalisadores metálicos de platina suportada em sílica na reação de oxidação seletiva de CO (PEDRERO; WAKU; IGLESIA, 2005)(GARCÍA-DIÉGUEZ; IGLESIA, 2013), e em outros suportes, como alumina (SCHUBERT; GASTEIGER; J, 1997)(DEPCIK *et al.*, 2013)(ALAYOGLU *et al.*, 2008) e zeólitas (XU *et al.*, 2012). Por outro lado, são poucos os trabalhos que investigam a cinética da reação SELOX em catalisadores de platina suportada em nióbia, de forma que esta ainda é uma lacuna nesta área da catálise.

No presente estudo, avaliou-se cinética do catalisador Pt/Nb_2O_5, a fim de se investigar os efeitos das pressões parciais de CO, O_2 e da temperatura de reação, sobre as taxas intrínsecas de conversão de CO, através da formação de CO_2 (reação principal) e de H_2O (reação indesejada). A partir de algumas propostas de rotas reacionais consistentes com os resultados de infravermelho, foram selecionadas equações de taxas (de consumo de CO e formação de produtos) para predizer os valores experimentais, com auxílio de parâmetros cinéticos estimados pelo método dos mínimos quadrados. Neste contexto, o catalisador Pt/SiO_2 foi tomado apenas como referência para os testes de desempenho catalítico.

Para realização do estudo cinético utilizou-se um reator diferencial em que as conversões de CO obtidas com uso do catalisador Pt/Nb_2O_5 foram inferiores a 10% (as conversões de CO e velocidades espaciais para cada experimento do plano fatorial estão mostradas no Apêndice C), de modo a evitar problemas relativos à limitação à transferência de massa e minimizar a ocorrência de reações paralelas. Além disso, realizou-se um teste para detecção experimental do regime cinético para diferentes velocidades espaciais, conforme detalhado no Apêndice A. Foi verificado que para as condições de massa de catalisador e vazão volumétrica empregadas no estudo cinético, não houve a ocorrência de problemas difusionais.

SCHWAAB & PINTO (2011) afirmaram que o planejamento de experimentos consiste na definição das variáveis a serem observadas, dos equipamentos a serem utilizados, do conjunto de medidas a serem feitas, das condições de experimentação e da sequência experimental a ser seguida. A compreensão do problema experimental é parte do problema de planejamento, de modo que a escolha de quantas e quais variáveis serão investigadas e qual será a região experimental de trabalho, exige que o experimentador conheça bem o problema experimental. Além disso, é reconhecido que todo planejamento

experimental baseia-se em pressupostos sobre o comportamento experimental a ser estudado. Sendo assim, o pesquisador precisa entender que a obtenção de respostas inconclusivas logo após a primeira rodada de experimentação mostra que se conhece pouco sobre o sistema experimental investigado e que a rotina experimental serve para aperfeiçoar os pressupostos considerados em função dos resultados obtidos (SCHWAAB; PINTO, 2011).

Um plano experimental fatorial contém todas as possíveis combinações de pontos gerados uniformemente sobre intervalo de investigação de cada uma das variáveis independentes do problema. Na presente dissertação escolheu-se um plano experimental fatorial a três níveis (-1,0 e +1) para que os efeitos quadráticos dos modelos (não linearidades) pudessem ser avaliadas.

As variáveis pressão parcial de CO e pressão parcial de O_2 (1 kPa, 2,5 kPa ou 4 kPa) foram escolhidas para, ora se obter CO em excesso, ora O_2 em excesso. A grande maioria dos trabalhos dedicados ao estudo cinético da reação SELOX realizam experimentos apenas com excesso de oxigênio, segundo a proporção $CO:O_2 = 1:1$, dada estequiometria da reação SELOX $CO:O_2 = 1:½$. De forma geral, não é avaliado se o excesso de CO influencia a seletividade a CO_2 de modo que, com o plano experimental proposto, essa avaliação será obtida. Além disso, as temperaturas (150°C, 175°C e 200°C) foram estrategicamente escolhidas com base nos testes de difusão externa realizados, os quais indicaram que nessa faixa de temperatura trabalha-se em regime cinético.

4.2.2.1 Efeitos da concentração dos reagentes sobre as taxas de oxidação de CO e sobre a seletividade instantânea

Os efeitos das pressões parciais de O_2 e CO sobre as taxas de oxidação de CO (TOF_{CO}) sobre a seletividade instantânea (S_i) a 150°C, 175°C e 200°C para o catalisador Pt/Nb_2O_5 estão mostrados da Figura 36 até a Figura 39. As barras verticais indicadas sobre os valores experimentais de TOF_{CO} correspondem aos erros relativos das medidas.

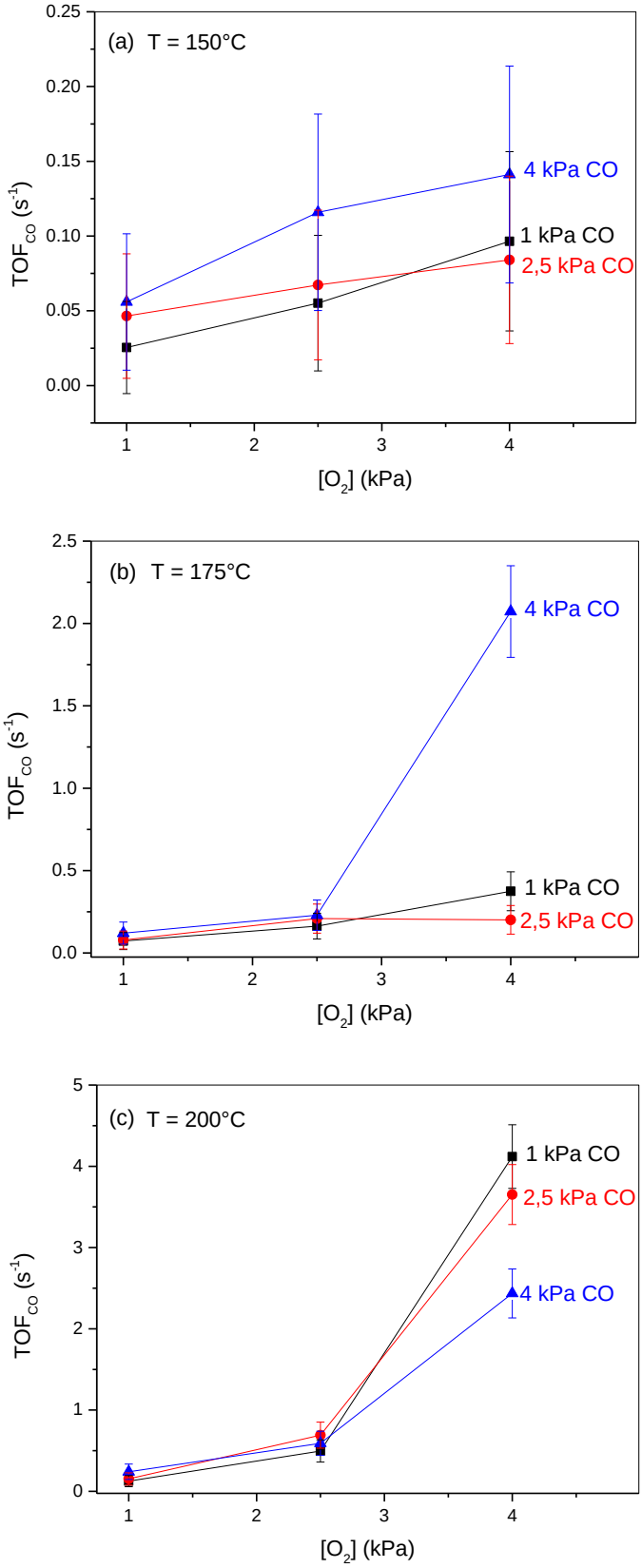


Figura 36. Efeito da pressão parcial de O_2 sobre a taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C; (b) 175°C e (c) 200°C (Vazão total = 100 mL/min). Barras verticais indicam os erros relativos.

Nota-se na Figura 36 (a) que os valores de TOF_{CO} a 150°C são pequenos (valor máximo próximo a 0,15 s^{-1}) e equivalentes para as três pressões de CO avaliadas (1 kPa, 2,5 kPa ou 4 kPa) ao considerar os erros experimentais obtidos. Pode-se dizer que a influência positiva da pressão de O_2 sobre o TOF_{CO} é bastante pequena a 150°C e, ao observar os erros, pode-se sugerir uma ordem zero para a pressão parcial de O_2 na expressão da taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}) nessa temperatura.

Em 175°C, Figura 36 (b), observou-se que a pressão de O_2 também influenciou pouco o TOF_{CO} com 1 kPa e 2,5 kPa de CO (valor máximo próximo a 0,25 s^{-1}). Diferentemente, com 4kPa de CO, o aumento da pressão de O_2 (de 2,5 kPa para 4 kPa) levou a um grande aumento do TOF_{CO}, da ordem de oito vezes maior. Os pontos obtidos na condição 4 kPa CO e 4 kPa de O_2 parecem se ajustar a uma curva polinomial de grau dois, sugerindo uma ordem dois para a pressão parcial de O_2 na expressão da taxa TOF_{CO}.

Em 200°C, Figura 36 (c), obteve-se valores de TOF_{CO} bem superiores às demais temperaturas (valor máximo próximo a 4 s^{-1}). Além disso, nota-se um comportamento crescente em função do aumento da pressão de O_2 nas três pressões de CO avaliadas (1 kPa, 2,5 kPa ou 4 kPa). Assim como mencionado para 175°C, todos os pontos obtidos a 200°C parecem se ajustar a uma curva polinomial de segundo grau, indicando ordem dois referente à pressão de oxigênio na expressão da taxa TOF_{CO}.

De um modo geral, o efeito da temperatura de reação sobre a taxa TOF_{CO} é evidente para todas as condições experimentais, ou seja, o aumento de temperatura eleva a taxa de oxidação de CO. Este aumento é mais expressivo para as misturas reacionais com maiores concentrações de O_2, por exemplo, as maiores taxas de oxidação de CO foram obtidas a 200ºC para 1 kPa CO; 4 kPa O_2 (4,1 s^{-1}), e 2,5 kPa CO; 4 kPa O_2 (3,7 s^{-1}), sendo elas uma ordem de grandeza maior do que as taxas obtidas nas mesmas condições a 150ºC.

Na sequência, a Figura 37 exibe o efeito da pressão parcial de CO sobre o TOF_{CO} a 150, 175 e 200°C para o catalisador Pt/Nb_2O_5. Nos casos em que a pressão de O_2 foi 1 ou 2,5 kPa, a pressão parcial de CO parece ter pouca influência sobre a taxa TOF_{CO} (ao considerar os erros encontrados), o que *a priori* poderia sugerir uma ordem zero para a pressão parcial de CO na expressão da taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}). No entanto, para os casos em que a pressão parcial de O_2 foi 4 kPa surgem resultados controversos a 175 e 200ºC, Figura 37 (b) e (c) respectivamente.

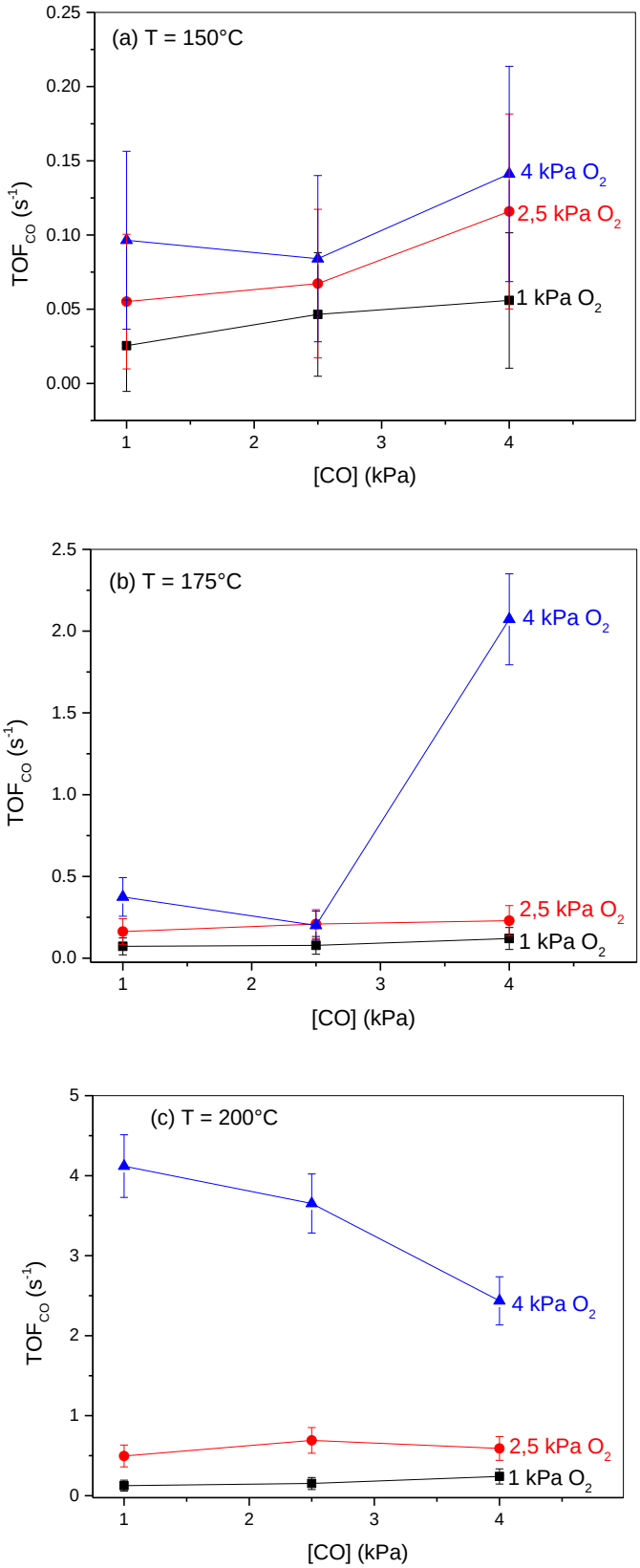


Figura 37. Efeito da pressão parcial de CO sobre a taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C; (b) 175°C e (c) 200°C (Vazão total = 100 mL/min). Barras verticais indicam os erros relativos.

A 150°C, Figura 37 (a), pode ser observado que a pressão de CO praticamente não exerceu influência, semelhante ao observado para pressão de O_2 (Figura 36 (a)), sugerindo uma ordem zero para a pressão parcial de CO na expressão da taxa de oxidação de CO (TOF_{CO}) nessa temperatura.

A 175°C, Figura 37 (b), também foi observado um comportamento similar ao visto para a pressão de O_2 na Figura 36 (b), de modo que o aumento da pressão de CO influenciou muito pouco o TOF_{CO}, quando trabalhou-se com 1 kPa e 2,5 kPa de O_2. Na condição com 4kPa de O_2, o aumento da pressão de CO levou a um grande aumento do TOF_{CO}, da ordem de oito vezes. Os valores obtidos nessa condição parecem se ajustar a uma curva polinomial de segunda ordem, sugerindo que a pressão parcial de CO tem ordem dois na expressão da taxa.

A 200°C, Figura 37 (c), foi observado que nas condições com 1 e 2,5 kPa de O_2 a pressão de CO exerceu pequena ou quase nenhuma influência sobre o TOF_{CO}, sugerindo uma ordem zero para a pressão parcial de CO na expressão da taxa nessa temperatura. Já com 4 kPa de O_2 nota-se que pressão de CO exerce uma influência negativa, de modo que o TOF_{CO} diminuiu com o aumento da pressão parcial de CO. Nesse caso, pode-se sugerir que a pressão parcial de CO possui ordem negativa na expressão da taxa.

Cabe ressaltar que os erros indicados pelas barras verticais mostradas na Figura 36 e na Figura 37 referem-se ao erro relativo a cada medida experimental, calculado conforme a Equação 34 definida na seção 3.3.1.3. Uma vez que a tréplica foi realizada apenas no ponto central (2,5 kPa CO; 2,5 kPa O_2; 175°C), extrapolou-se o valor do erro obtido nessa condição para as demais condições. Visto que o erro foi definido como duas vezes a raiz da variância (Equação 34), a variância obtida para o ponto central foi ponderada pela média obtida em cada condição experimental a fim de se obter a variância relativa e, em consequência disso, o erro relativo a cada medida.

A seletividade instantânea (S_i) expressa quantas vezes a taxa do produto desejado é maior do que a do produto indesejado nas condições de temperatura, pressão e razão W/F em estudo, calculada conforme Equação 29. Na Figura 38 está apresentado o efeito da pressão de O_2 sobre a seletividade instantânea e na Figura 39 mostra-se o efeito da pressão de CO sobre a seletividade instantânea, ambos em 150°C, 175°C e 200°C.

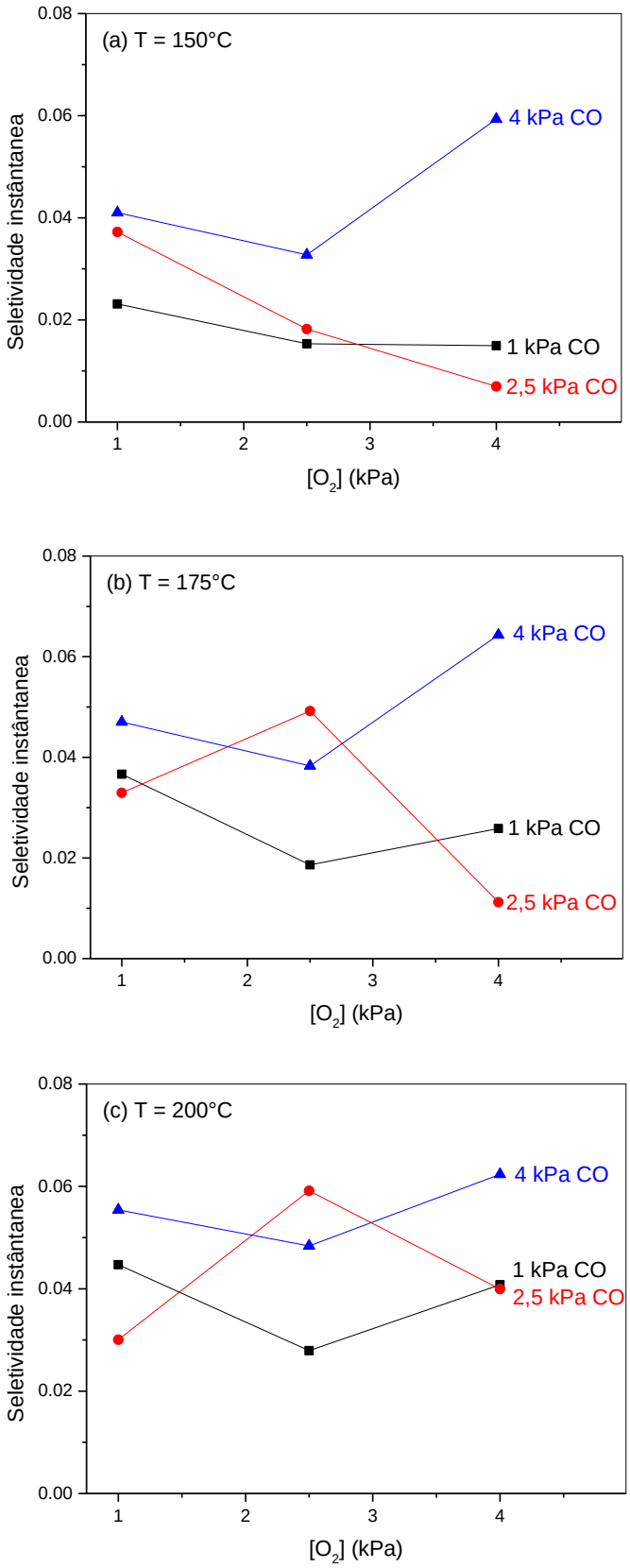


Figura 38. Efeito da pressão de O_2 sobre a seletividade instantânea (S_i) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C, (b) 175°C e (c) 200°C com 1, 2,5 e 4 kPa de CO.

Na Figura 38, nota-se que os sistemas com menor e maior concentração de CO (i.e. 1 e 4 kPa) seguem a mesma tendência para as três temperaturas analisadas, de modo que o aumento da pressão parcial de O_2 de 1 para 2,5 kPa diminui a seletividade instantânea, indicando que há certo aumento na taxa de formação de H_2O (TOF_{H2O}) em relação à taxa de CO_2 (TOF_{CO2}). Passando-se de 2,5 para 4 kPa, nota-se que há um aumento em Si, sugerindo que, nesse caso, há certo aumento no TOF_{CO2} em relação ao TOF_{H2O}. Nas três temperaturas, a Si máxima é atingida na condição com 4 kPa de O_2 e 4 kPa de CO e está compreendida entre 0,06 e 0,07.

Na condição com 2,5 kPa de CO, nota-se que a 150°C (Figura 38 – a) o aumento da pressão parcial de O_2 tem influência negativa sobre a seletividade instantânea em toda faixa de pressão estudada, ou seja, o aumento da pressão parcial de O_2 leva ao aumento da taxa de formação de H_2O. A 175 e 200°C, a Si inicialmente aumenta ao passar de 1 para 2,5 kPa de O_2 e depois diminui ao passar de 2,5 para 4 kPa de O_2.

Na sequência (Figura 39) tem-se o efeito da pressão parcial de CO sobre a seletividade instantânea.

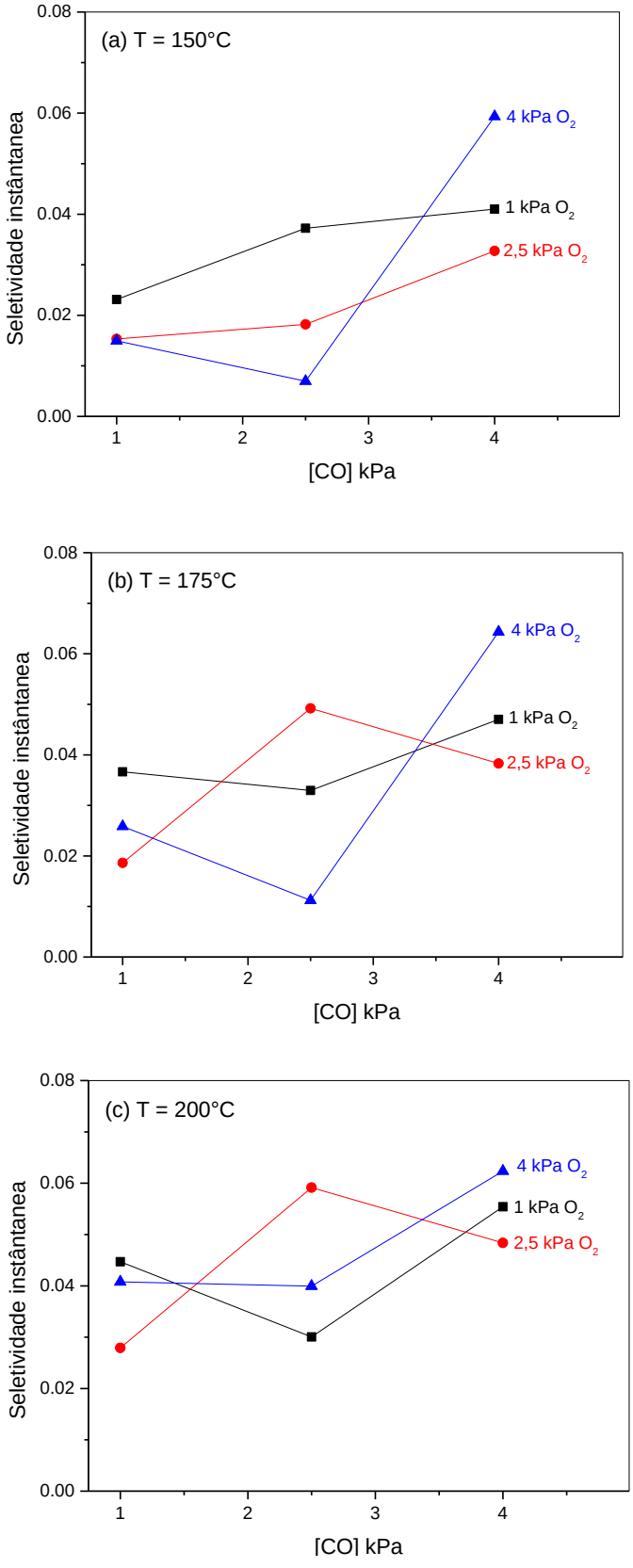


Figura 39. Efeito da pressão de CO sobre a seletividade instantânea (S_i) para o catalisador Pt/Nb_2O_5 a (a) 150°C, (b) 175°C e (c) 200°C com 1, 2,5 e 4 kPa de O_2.

A 150°C, Figura 39 (a), nota-se que a pressão parcial de CO influencia pouco a seletividade instantânea quando se trabalha com 1 e 2,5 kPa de O_2. Um aumento evidente na Si é observado ao passar de 2,5 para 4 kPa de CO na condição com 4 kPa de O_2, indicando que o aumento da pressão de CO nessa condição leva ao aumento da taxa de formação de CO_2. Mesmo com o aumento evidente, o valor máximo de Si nessa condição ainda é baixo (0,06).

A 175°C e a 200°C o efeito da pressão de CO sobre Si com 1 kPa de O_2 também foi pequeno, ao passo que não houve aumento significativo. Nos casos em que se trabalhou com 2,5 e 4 kPa de O_2, a pressão de CO exerceu influência oposta, de modo que o aumento na pressão parcial de CO de 1 para 2,5 kPa, aumentou a Si para o sistema com 2,5 kPa de O_2 e diminuiu a Si para o sistema com 4 kPa. Aumentando-se a pressão parcial de CO de 2,5 para 4 kPa, obteve-se uma diminuição da Si no primeiro sistema e um aumento na Si do último.

Dessa forma, com a análise dos gráficos mostrados na Figura 38 e na Figura 39 inferiu-se que a taxa de formação de CO_2 é bem menor do que a taxa de formação de H_2O, já que foram obtidos valores inferiores a 0,08 (Si é dada pela razão entre TOF_{CO} e TOF_{H2O}). Essa observação caracteriza um cenário desfavorável para a reação SELOX, dado que a taxa do produto indesejado (H_2O, nesse caso) é maior. Além disso, pode-se dizer que as pressões de O_2 e CO não exerceram efeito significativo sobre a seletividade específica.

Cabe ressaltar que, como não foi possível a quantificação experimental de água através dos cromatogramas obtidos, os erros relativos à seletividade instantânea não foram calculados. Visto que a caracterização dos erros é de suma importância, um estudo mais aprofundado deve preocupar com a determinação desses erros. Dessa forma, as tendências das seletividades instantâneas em função das pressões parciais dos reagentes podem ser melhor avaliadas, de modo a considerar os erros relativos às medidas.

4.2.2.2 Modelos cinéticos

Dadas as observações acima, pode-se sugerir modelos cinéticos para a reação de oxidação seletiva de CO e realizar a estimação de parâmetros cinéticos (ou parâmetros agrupados) a partir dos dados experimentais, dos valores de taxa intrínseca de consumo de CO (ou de formação de CO_2) e de formação de água em diferentes condições reacionais. A escolha de um determinado modelo de equações de taxas como o mais

adequado para descrever a velocidade das reações químicas de um sistema, em particular a reação de oxidação seletiva de CO, pode se dar a partir da avaliação do ajuste dos dados experimentais a esse modelo e também a partir das características químicas e fenomenológicas que o modelo carrega (ou seja, se ele tem ou não algum significado químico).

- Modelo 1

O primeiro modelo a ser analisado será aquele baseado na lei de potências, sendo denominado daqui em diante como Modelo 1. O modelo da lei de potências não revela características químicas da reação ou suas etapas, nem traz informações sobre a superfície catalítica (por exemplo, quais são os intermediários de reação mais abundantes), pois o mesmo não é derivado a partir de hipóteses que levam em conta a adsorção dos reagentes ou as etapas cineticamente relevantes, muito menos a partir de evidências espectroscópicas à respeito dos intermediários de reação. O Modelo 1 é representado pela Equação 38 e parte da observação de que a taxa de oxidação de CO é proporcional às pressões parciais de CO e O_2.

$$r = k \cdot {P_{CO}}^{a} \cdot {P_{O2}}^{b}$$

Equação 38

em que r representa a velocidade da reação de oxidação de CO, k é a constante cinética dada pela equação de Arrhenius, P_x é a pressão parcial do gás x em questão e a e b são as ordens da reação.

O modelo da lei de potências foi testado para os dados experimentais obtidos para o catalisador Pt/Nb_2O_5 e será discutido posteriormente, após apresentação dos outros dois modelos selecionados.

Vale ressaltar que nesse tipo de modelo não é levada em consideração a natureza dos catalisadores, dado que caracteriza um formalismo cinético simplificado que reflete apenas uma média das etapas elementares que controlam a velocidade da reação (WANG *et al.*, 2014). Um estudo mecanístico rigoroso pode fornecer informações relevantes sobre as etapas elementares que regem a reação e sua relação com os tipos de sítios ativos envolvidos. Esses questionamentos podem ser importantes para previsão de modelos que representem de forma mais realista o sistema catalítico em estudo.

Outros dois modelos sugeridos na literatura para reação SELOX que levam em consideração a natureza da adsorção dos reagentes nos sítios ativos também foram testados e discutidos na sequência.

- Modelo 2

Em 1922, Irving Langmuir propôs um esquema de sequências elementares para oxidação de CO em Pt (LANGMUIR, 1922). Mais tarde, outros pesquisadores também publicaram estudos sobre esse tema (ERTL, 1993)(DJÉGA-MARIADASSOU; BOUDART, 2003).

O Esquema 3 representa as etapas elementares da oxidação de CO sobre um catalisador de Pt/Al_2O_3 (DJÉGA-MARIADASSOU; BOUDART, 2003)(ALLIAN *et al.*, 2011). Nesse esquema, foram assumidas duas hipóteses muito importantes: (i) de que a quimissorção de CO é uma etapa quasi-equilibrada (etapa 1.1, o símbolo representa o quasi-equilíbrio) e (ii) o CO adsorvido (CO*) é o intermediário reativo mais abundante (*Most Abundant Reactive Intermediate* – MARI). Esta última hipótese em particular, concorda com as evidências obtidas durante o estudo de espectroscopia na região do infravermelho, que mostraram que CO* adsorvido linearmente sobre a platina não é perturbado por espécies de oxigênio. Portanto, CO* pode ser considerada a espécie adsorvida dominante sobre a superfície para uma aproximação na contabilidade de sítios (ocupados + vazios).

A etapa 1.2 representa a adsorção molecular de O_2 e é considerada irreversível. Admite-se que essa é a etapa cineticamente relevante sob análise de um estado pseudo estacionário. Para que haja a dissociação do O_2* é necessário que este intermediário seja vizinho a um sítio vazio, como mostra a etapa 1.3. As etapas 1.3, 1.4 e 1.5 são consideradas rápidas e irreversíveis.

Esquema 3. Etapas elementares propostas para oxidação de CO em Pt/Al_2O_3 (ALLIAN *et al.*, 2011)

$CO + *$	$\xrightleftharpoons{K_1}$	$CO*$ [1.1]
$O_2 + *$	$\xrightarrow{k_2}$	O_2* [1.2]
$O_2* + *$	$\xrightarrow{k_3}$	$2O*$ [1.3]
$O* + CO*$	$\xrightarrow{k_4}$	$* + CO_2*$ [1.4]
CO_2*	$\xrightarrow{k_5}$	$* + CO_2$ [1.5]

De acordo com as hipóteses assumidas no Esquema 3 em termos de etapas em equilíbrio, irreversíveis, cineticamente relevantes e MARI, a taxa de oxidação de CO deve ser escrita a partir da etapa lenta [etapa 1.2], como:

$$r = k_2[O_2]\theta_*$$

Equação 39

em que r representa a taxa intrínseca de oxidação de CO (TOF_{CO}), k_2 é a constante cinética da etapa 1.2 (adsorção de O_2), $[O_2]$ é a pressão parcial de O_2 na fase gasosa, e θ_* é a fração de sítios metálicos vazios. Desde que θ_* é um valor desconhecido, ele deve ser expressado em termos de variáveis mensuráveis. Neste momento, realiza-se o balanço de sítios. *A priori*, assume-se que os sítios metálicos de platina (representados por *) são os sítios ativos para a sequência de etapas elementares (etapas de 1.1 a 1.5) e, portanto, o número total de sítios *L* é dado por:

$$L = * + CO^*$$

Equação 40

Ou seja, o número total de sítios sobre a superfície do catalisador é a soma dos sítios vazios e sítios ocupados por CO*. Nota-se que a aproximação assumida de que CO* é o MARI torna o balanço de sítios relativamente simples; do contrário, se outras espécies competissem pelo sítio metálico *, elas também deveriam ser contabilizadas no balanço acima. O fato de CO* ser o MARI não significa que outras espécies não adsorvam sobre a superfície. Estas, ao se adsorverem, apenas existiriam por um tempo infinitamente pequeno, ou não seriam capazes de substituir CO*. Logo, a aproximação de se contabilizar o número total de sítios apenas a partir dos sítios vazios e sítios ocupados por CO* é bastante razoável.

Ao dividir o balanço de sítios por *L* em ambos os lados da Equação 40, tem-se:

$$\frac{L}{L} = \frac{*}{L} + \frac{CO^*}{L}$$

$$1 = \theta_* + \theta_{CO^*}$$

Equação 41

no qual θ_* é a fração de sítios vazios e θ_{CO^*} é a fração de sítios ocupados por CO* (ou simplesmente a cobertura de CO*).

Além disso, a partir da etapa de adsorção de CO em quasi-equilíbrio [1.1], tem-se a expressão:

$$K_1[CO]\theta_* = \theta_{CO^*}$$

Equação 42

em que K_1 é a constante de equilíbrio da etapa adsorção de CO [etapa 1.1], e [CO] é a pressão parcial de CO na fase gasosa.

Logo, substituindo a Equação 42 na Equação 41 proveniente do balanço de sítios, obtém-se a fração de sítios vazios, θ_*:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_1[CO]}$$

Equação 43

Substituindo a expressão acima na Equação 39, chega-se à equação da taxa intrínseca de oxidação de CO (TOF_{CO}), dada por *r*:

$$r = \frac{k_2[O_2]}{(1 + K_1[CO])}$$
$$\uparrow \qquad \uparrow$$
$$[*] \quad [CO^*]$$

Equação 44

De forma que o denominador revela informações sobre o balanço de sítios e as espécies adsorvidas: o primeiro termo remete à fração de sítios vazios e o segundo aos sítios ocupados por CO*.

A cobertura de CO, θ_{CO^*}, também pode ser expressa a partir da Equação 42 e da Equação 43, como:

$$\theta_{CO^*} = \frac{K_1[CO]}{1 + K_1[CO]}$$

Equação 45

Esse modelo, denominado Modelo 2, foi testado para os dados experimentais obtidos para o catalisador Pt/Nb_2O_5 e os resultados serão discutidos posteriormente.

Próximo a saturação da superfície com CO*, tem-se $K_1[CO] \gg 1$, de modo que a Equação 44 pode ser reescrita na forma:

$$r = \frac{k_2[O_2]}{(K_1[CO])} = k_{ef}\frac{[O_2]}{[CO]}$$

Equação 46

no qual k_{ef} é dada pela razão k_2/K_1 e chamada de constante cinética efetiva.

- Modelo 3

Outro modelo para oxidação de CO, proposto inicialmente para *clusters* de ouro (BOND; LOUIS; THOMPSON, 2006), foi testado por ALLIAN *et al.* (2011) para dados obtidos com catalisadores de Pt/Al_2O_3. A sequência de etapas elementares está mostrada no Esquema 4. Nesse caso, foi considerada a hipótese de que a dissociação de O_2 é assistida pelas espécies CO*, ou seja, para que haja a dissociação de O_2*, este intermediário deve ser vizinho a uma espécie CO*. Essa etapa é considerada irreversível

e supõe-se que é a etapa cineticamente relevante (etapa [2.3]). Admite-se que as etapas de adsorção de CO e O_2, [2.1] e [2.2] respectivamente, estão em quasi-equilíbrio. As demais etapas são irreversíveis.

A diferença do Esquema 4 para o Esquema 3 consiste no fato da reversibilidade e relevância cinética da adsorção molecular de O_2 (ALLIAN *et al.*, 2011). Os autores afirmam que o Esquema 4 contorna duas considerações desconfortáveis feitas Esquema 3: (i) uma diz que etapa de adsorção molecular de O_2 é irreversível e (ii) outra que diz que as etapas subsequentes a etapa determinante (etapas [1.3] e [1.4]), possuem valores esperados para as energias de ativação (Ea) comumente maiores do que a Ea para a etapa determinante (etapa [1.2]). Além disso, é sustentado que, em superfícies saturadas com CO* e O_2*, existem predominantemente sítios CO* vizinhos a O_2* ao invés de sítios vazios (*), de modo que seja mais provável a quebra da ligação da espécie O_2* assistida por CO* (ALLIAN *et al.*, 2011).

Esquema 4. Etapas elementares propostas para oxidação de CO com dissociação de O_2 assistida via CO* (ALLIAN *et al.*, 2011)

$CO + * \overset{K_1'}{\rightleftharpoons} CO*$		[2.1]
$O_2 + * \overset{K_2'}{\rightleftharpoons} O_2*$		[2.2]
$O_2* + CO* \xrightarrow{k_3'} CO_2* + O*$		[2.3]
$O* + CO* \xrightarrow{k_4'} * + CO_2*$		[2.4]
$CO_2* \xrightarrow{k_5'} * + CO_2$		[2.5]

Esse modelo, denominado Modelo 3, também foi testado para os dados experimentais obtidos para o catalisador Pt/Nb_2O_5 e os resultados serão discutidos adiante.

A equação de taxa para o consumo de CO baseada nas hipóteses envolvidas no Esquema 4 foi obtida levando-se em conta que CO* é o MARI, que é consistente com as observações experimentais realizadas por espectroscopia na região do infravermelho. A

partir da etapa determinante [2.3], tem-se a seguinte expressão para a taxa de oxidação de CO (r ou TOF_{CO}):

$$r = k_3' \theta_{O_2^*} \theta_{CO^*}$$

Equação 47

em que k_3' é a constante cinética da etapa lenta (etapa [2.3]), $\theta_{O_2^*}$ e θ_{CO^*} são as frações de sítios ocupados pelas espécies O_2^* e CO^*, respectivamente. Desde que as coberturas $\theta_{O_2^*}$ e θ_{CO^*} são valores desconhecidos, elas devem ser determinadas em função de variáveis mensuráveis. De forma semelhante ao realizado no Modelo 2, a cobertura de CO* (ou fração de sítios ocupados por CO*) será expressa por:

$$K_1'[CO]\theta_* = \theta_{CO^*}$$

Equação 48

em que K_1' é a constante de equilíbrio para a adsorção de CO no Modelo 3 e [CO] é a pressão parcial de CO na fase gasosa.

Por outro lado, a cobertura de O_2^*, i.e. $\theta_{O_2^*}$ (fração de sítios ocupados por O_2^*), obtida a partir da etapa de adsorção em equilíbrio de O_2 (etapa [2.2]) é:

$$K_2'[O_2]\theta_* = \theta_{O_2^*}$$

Equação 49

em que K_2' é a constante de equilíbrio para a adsorção de O_2 no Modelo 3 e $[O_2]$ é a pressão parcial de O_2 na fase gasosa.

Como CO* é assumido ser o MARI, o balanço de sítios é semelhante ao Modelo 2 dado pela Equação 44; a fração de sítios vazios θ_* também é a mesma dada pela Equação 43. Dessa forma, substituindo a Equação 48, a Equação 49 e a Equação 43 na equação da taxa dada pela Equação 47, tem-se taxa intrínseca de oxidação de CO para o Modelo 3:

$$r = \frac{k_3' K_1' K_2' [O_2][CO]}{(1 + K_1'[CO])^2}$$

Equação 50

O produto da constante cinética k_3' pelas constantes de equilíbrio K_1' e K_2' pode ainda ser substituído por uma constante k'' para que a estimação de parâmetros seja mais adequada e, nesse caso, a expressão da taxa será:

$$r = \frac{\mathrm{k}''[O_2][\mathrm{CO}]}{(1 + \mathrm{K}_1'[CO])^2}$$

$$\uparrow \qquad \uparrow$$
$$[*] \qquad [\mathrm{CO}^*]$$

Equação 51

O denominador da expressão acima revela informações sobre o balanço de sítios e as espécies adsorvidas: o primeiro termo remete à fração de sítios vazios e o segundo, aos sítios ocupados por CO*. Ao assumir a aproximação de que CO* é o MARI, assume-se que a espécie O_2^* não compete pelos sítios ocupados por CO* (porém, O_2^* existe sobre a superfície e desempenha um importante papel no mecanismo reacional, não sendo apenas levada em conta no balanço de sítios, por razões já explicadas anteriormente e por evidências experimentais obtidas por espectroscopia na região do infravermelho).

O expoente quadrático no denominar revela a necessidade de haver dois sítios próximos, ou seja, é preciso haver sítios vizinhos para adsorver O_2^* e CO^*, sem os quais a reação não ocorre. Anteriormente, no Modelo 2, a etapa determinante (etapa [1.2], adsorção de O_2) não necessitava de dois sítios de adsorção, mas apenas um sítio (*) para a adsorção molecular de O_2; como uma consequência desta hipótese, a expressão da taxa resultou em um denominador $(1 + K_1[CO])^1$ com expoente unitário.

Da mesma forma como mostrado anteriormente, próximo à saturação da superfície com CO*, tem-se $K_1'[\mathrm{CO}] \gg 1$, de modo que a Equação 50 pode ser reescrita na forma:

$$r = \frac{\mathrm{k}_3' K_1' K_2' [O_2][\mathrm{CO}]}{(\mathrm{K}_1'[CO])^2} = k_{ef}{}' \frac{[O_2]}{[CO]}$$

Equação 52

no qual k_{ef}' é dada pela pelas constantes agrupadas: k_3' K_2'/ K_1'.

O objetivo de testar os modelos cinéticos consiste em levantar questionamentos e indicativos para investigar o mecanismo da reação de oxidação seletiva de CO sobre catalisadores de Pt suportados em nióbia, bem como determinar equações de taxa que

representem adequadamente os modelos propostos, tanto matematicamente, quanto fenomenologicamente. Ainda existem poucos relatos em que a nióbia é utilizada como suporte catalítico na reação SELOX, como publicado por MOZER & PASSOS (2011) e MARQUES *et al.* (2006). De forma geral, os estudos não tem como foco principal um estudo mecanístico que relacione dados cinéticos e espectroscópicos. Na realidade, é exatamente este um dos grandes diferenciais do presente trabalho, ao buscar propor rotas reacionais a partir da interpretação de dados de taxas e de resultados de caracterização por espectroscopia, com auxílio de ferramentas como o planejamento de experimentos e a estimação de parâmetros.

4.2.2.3 Estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos

Pode-se dizer que o procedimento de estimação de parâmetros tem como elementos fundamentais: (i) um modelo de referência, que serve de molde nos quais os dados experimentais serão ajustados; (ii) parâmetros variados, que são as variáveis verdadeiras do problema; (iii) uma métrica, definida como uma função que mede a distância entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo e (iv) incertezas características da medição, pois as medidas experimentais contêm erros que influenciam a inferências dos parâmetros (SCHWAAB; PINTO, 2007).

O primeiro passo do problema de estimação de parâmetros consiste em definir uma métrica (ou função objetivo). O segundo passo, em achar o ponto de ótimo da métrica formulada. O último passo consiste em fazer uma interpretação estatística da qualidade do ajuste e dos parâmetros obtidos (SCHWAAB; PINTO, 2007).

No presente trabalho, para definição da métrica, supôs-se que a estrutura dos três modelos selecionados está correta, ou seja, admite-se a hipótese do modelo perfeito. Dessa maneira, os desvios observados entre os dados experimentais e preditos pelo modelo são relacionados exclusivamente às incertezas experimentais. Além disso, foi também considerado que os experimentos foram “bem feitos”, de forma que o erro experimental flutua em torno de zero. Diante disso, a métrica foi definida pela função de mínimos quadrados, dada pela Equação 53, e tem-se como objetivo a minimização dessa função (SCHWAAB; PINTO, 2007).

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m)^2$$

Equação 53

em que NE representa o número de experimentos, y_i^e é o valor observado experimentalmente e y_i^m é o valor predito pelo modelo.

Comumente assume-se que os dados experimentais seguem a distribuição normal, visto que o número de experimentos necessários para determinação da distribuição de probabilidades é muito grande. Além disso, a distribuição normal permite a aplicação dos testes t-Student, Chi-Quadrado e F de Fisher que facilitam o tratamento estatístico dos dados. No presente trabalho foi considerado que os dados experimentais estão normalmente distribuídos.

Os modelos selecionados foram testados para cada uma das temperaturas estudadas (150°C, 175°C e 200°C) separadamente. Os valores obtidos para função objetivo, o ajuste R e os valores para cada parâmetro estimado com os respectivos intervalos com 95% de confiança para cada modelo estão mostrados na Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11 (adiante).

Tabela 9. Valores obtidos para F_{Obj}, R, k, a e b por meio do Modelo 1.

Modelo 1: Lei de potências					
Temperatura (°C)	F_{Obj}	R	k (s^{-1})	a	b
150	0,002	0,92	0,031 ± 0,015	0,41 ± 0,28	0,63 ± 0,32
175	0,22	0,96	1,0E-5 ± 5,0E-5	4,57 ± 3,40	4,44 ± 3,20
200	0,49	0,99	0,023 ± 0,038	-0,29 ± 0,16	3,76 ± 1,21

O R é definido como coeficiente de explicação e fornece informações sobre a qualidade do ajuste obtido. Se $0,9 \leq R < 1$, diz-se que o modelo possui alto poder de explicação; se $0,8 \leq R < 0,9$, o modelo possui bom poder de explicação; $0,6 \leq R < 0,8$, o modelo possui médio poder de explicação e quando $R < 0,6$ o poder de explicação do modelo é ruim (MARTINS; DOMINGUES, 2011).

Todos os modelos testados neste trabalho apresentaram R acima de 0,8 (vide Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11). Logo, se fosse analisado apenas o ajuste R, poderia ser afirmado que todos os modelos testados possuem bom ou alto poder de explicação. Além

disso, poderia ser sugerido que o Modelo 1 representa melhor os dados em todas as temperaturas estudadas. Os gráficos dos valores de TOF_{CO} observados e preditos pelo Modelo 1 estão mostrados na Figura 40 e para os demais modelos no Apêndice D.

Os valores do parâmetro **b**, o qual representa a ordem de reação em relação ao oxigênio, encontrados para o Modelo 1 (Tabela 9), estão de acordo com a influência positiva que a pressão de O_2 acarreta sobre o TOF_{CO}, como foi constado com a análise da Figura 36. Em relação ao parâmetro **a**, que representa a ordem de reação em relação ao CO, os valores estimados mostraram-se positivos a 150°C e 175°C e negativo a 200°C. Na Figura 37, foi constatada a influência positiva da pressão de CO a 150°C (influência muito pequena) e a 175°C (influência pronunciada apenas no sistema com 4 kPa de O_2) e negativa a 200°C (apenas no sistema com 4 kPa de O_2).

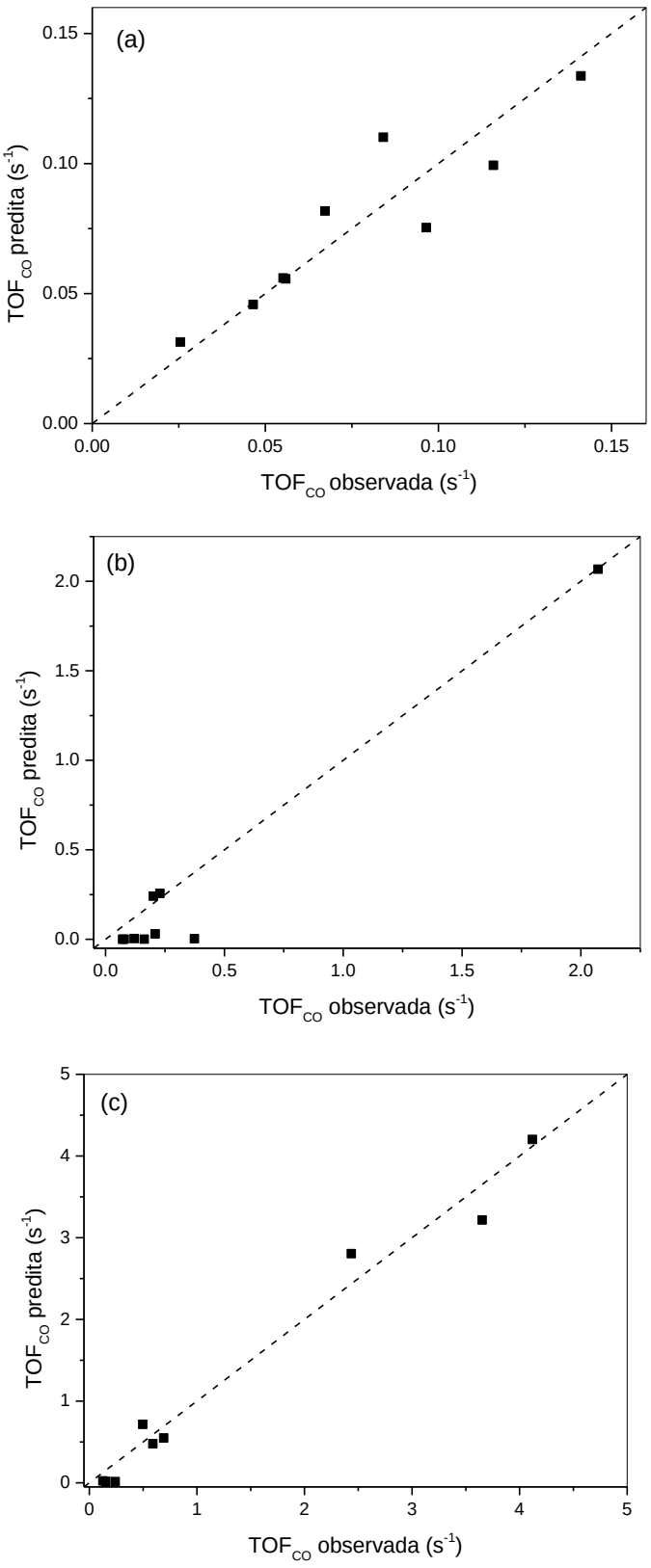


Figura 40. Valores de TOFCO observados experimentalmente versus preditos pelo Modelo 1 para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em diferentes temperaturas (a) 150ºC, (b) 175ºC e (c) 200ºC (taxas obtidas para o intervalo de pressões parciais 1-4 kPa CO; 1–4 kPa O_2).

Na sequência estão apresentados na Tabela 10 e na Tabela 11 os valores obtidos para função objetivo, o ajuste R e os valores para cada parâmetro estimado com os respectivos intervalos com 95% de confiança para os Modelos 2 e 3, respectivamente.

Tabela 10. Valores obtidos para F_{Obj}, R, k_2 e K_1 por meio do Modelo 2.

Modelo 2: Dissociação de O_2* em sítio vazio				
Temperatura (°C)	F_{Obj}	R	k_2 (s^{-1})	K_1
150	0,002	0,90	0,018 ± 0,006	-0,13 ± 0,05
175	0,94	0,84	0,036 ± 0,065	-0,23 ± 0,04
200	6,54	0,82	0,93 ± 0,84	0,18 ± 0,58

Tabela 11. Valores obtidos para F_{Obj}, R, k" e K_1' por meio do Modelo 3.

Modelo 3: Dissociação de O_2* assistida por CO*				
Temperatura (°C)	F_{Obj}	R	k" (s^{-1})	K_1'
150	0,004	0,81	0,026 ± 0,019	0,18 ± 0,19
175	1,02	0,83	0,011 ± 0,033	-0,17 ± 0,13
200	6,45	0,82	2,81 ± 4,64	0,90 ± 1,19

Os valores do ajuste R obtidos por meio do Modelo 2 e do Modelo 3 estão compreendidos no intervalo entre 0,81 e 0,90. O fato dos ajustes obtidos para os Modelos 2 e 3 ficarem inferiores quando comparados ao Modelo 1 (R > 0,90), pode consistir no fato de que a taxa de oxidação de CO está inversamente relacionada com a pressão de CO nesses dois modelos – basta olhar para as expressões de taxa TOF_{CO} para o Modelo 2 (Equação 44) e Modelo 3 (Equação 50) e perceber que o denominar possui o termo de pressão de CO. Dependendo dos valores de [CO] e da constante de equilíbrio de adsorção de CO, poderia se esperar um efeito inibidor de CO sobre as taxas TOF_{CO} dos Modelos 2 e 3, fato que não é observado experimentalmente para a maioria das condições estudadas. Como foi discutido anteriormente, apenas na condição com 4 kPa de O_2 a 200°C foi observada uma influência negativa da pressão de CO sobre o TOF_{CO} (Figura 37 – c).

Explicações em termos do mecanismo também podem ser sugeridas para justificar as diferenças nos ajustes. Provavelmente, as hipóteses e etapas assumidas nos Modelos 2 e 3 não são as mais adequadas para o sistema em estudo, de modo que uma nova expressão de taxa construída a partir das evidências experimentais aqui constatadas, possa descrever melhor os dados obtidos. Por exemplo, a adsorção de O_2 pode ocorrer de forma

dissociativa ao invés de molecular. Ou ainda a oxidação de CO pode ser assistida por espécies HCOO e OH, como sugerido por TANAKA *et al.* (2011) em catalisadores de $FeO_x/Pt/TiO_2$ e Pt/CNT. Também pode haver diferentes sítios de adsorção que influenciem a taxa de oxidação de CO, assim como sugerido por alguns autores (GARCÍA-DIÉGUEZ; IGLESIA, 2013)(DOBRIN, 2012). Essa última hipótese parece ser mais interessante para o catalisador em estudo, visto que os resultados de infravermelho mostraram que existem sítios distintos de platina no catalisador Pt/Nb_2O_5.

Outro ponto importante a salientar é que a estimação das constantes de equilíbrio K_1 e K_1'pelo Modelo 2 e 3, respectivamente, não foram satisfatórias nas temperaturas de 150°C e 175°C para o Modelo 2 e a 175°C para o Modelo 3, dado que apresentaram valores menores do que zero. Isso pode ser mais um indício de que as etapas elementares propostas no Esquema 3 e no Esquema 4 talvez não representem adequadamente o real mecanismo da reação SELOX sobre o catalisador Pt/Nb_2O_5 nas condições estudadas.

Após obter os parâmetros dos modelos, é de suma importância analisar a qualidade dos resultados obtidos com ferramentas estatísticas apropriadas. É fundamental a avaliar a qualidade do modelo e dos parâmetros estimados, para que se julgue a necessidade de modificar o modelo ou de continuar a aquisição de dados experimentais (SCHWAAB; PINTO, 2007).

Em relação à qualidade do ajuste, comparou-se a variância de predição de cada modelo com os erros experimentais através do teste F. Se a razão entre as variâncias do modelo e a obtida experimentalmente estiverem contidas no intervalo compreendido entre **F1** e **F2**, diz-se que são semelhantes estatisticamente e o modelo deve ser considerado satisfatório. Os resultados estão mostrados na Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14.

Para o Modelo 1, a razão entre a variância do modelo e a variância experimental para cada temperatura de reação resultou em valores compreendidos entre F1 = 0,1377 e F2 = 39,33 (Tabela 12). Portanto, conforme o teste **F**, o Modelo 1 é aceitável (as variâncias experimentais e preditas são estatisticamente semelhantes nas três temperaturas em estudo).

Tabela 12. Variâncias de predição e experimental e teste F para o Modelo 1 a 150°C, 175°C e 200°C.

Temperatura (°C)	Variância			Teste F		
	Modelo 1	Média experimental	Mod./Exp.	F1	F2	Conclusão
150	0,00028	0,00071	0,39814	0,13774	39,3314	OK
175	0,03715	0,00364	10,1992			OK
200	0,08230	0,01294	6,36041			OK

Por outro lado, os Modelos 2 e 3 apresentaram variâncias semelhantes apenas para a temperatura mais baixa (Tabela 13 e Tabela 14). Para as demais temperaturas, a razão entre as variâncias mostrou valores maiores do que **F2**. Nesse caso, quando a variância de predição do modelo é superior ao valor da variância experimental, diz-se que o modelo não é capaz de explicar os erros experimentais (SCHWAAB; PINTO, 2007). Assim, o modelo precisa ser aprimorado e deve-se avaliar a subestimação dos erros experimentais.

Essa observação corrobora com os questionamentos acima mencionados para o ajuste R, de que os Modelos 2 e 3 parecem não representar adequadamente o mecanismo da reação SELOX sobre o catalisador Pt/Nb_2O_5. Além disso, os erros obtidos nas condições mínima e máxima (níveis -1 e +1, respectivamente) derivaram de extrapolações, dado que foram apenas realizadas réplicas no ponto central (nível 0). Uma sugestão seria investir réplicas em todas as condições experimentais, para que a caracterização dos erros pudesse ser mais rigorosa.

Tabela 13. Variâncias de predição e experimental e teste F para o Modelo 2 a 150°C, 175°C e 200°C.

Temperatura (°C)	**Variância**			**Teste F**		
	Modelo 2	**Média experimental**	**Mod./Exp.**	**F1**	**F2**	**Conclusão**
150	0,00034	0,00071	0,471556	0,152870	39,35520	OK
175	0,15780	0,00364	43,32548			NÃO
200	1,09016	0,012934	84,25034			NÃO

Tabela 14. Variâncias de predição e experimental e teste F para o Modelo 3 a 150°C, 175°C e 200°C.

Temperatura (°C)	Variância			Teste F		
	Modelo 3	Média experimental	Mod./Exp.	F1	F2	Conclusão
150	0,00062	0,00071	0,870331	0,152870	39,35520	OK
175	0,17015	0,00364	46,71445			NÃO
200	1,07552	0,01294	83,11865			NÃO

Em relação à qualidade dos parâmetros obtidos, avalia-se o grau de significância do parâmetro e a correlação paramétrica (SCHWAAB; PINTO, 2007). O grau de significância é avaliado através de um teste de hipótese e a correlação paramétrica é observada através das matrizes de correlação. Na Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 estão mostrados os valores estimados para cada parâmetro pertencentes aos Modelos 1, 2 e 3, com os respectivos desvios padrão, nas três temperaturas avaliadas. Os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo.

Tabela 15. Parâmetros estimados com auxílio do software STATISTICA® para o Modelo 1 (os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo)

Modelo 1				
Temperatura (°C)	Dados estimados STATISTICA®			
150		k	a	b
	Valor	**0,031**	**0,41**	**0,63**
	Desvio padrão	0,007	0,14	0,16
175		k	a	b
	Valor	1E-05	**4,57**	**4,44**
	Desvio padrão	2,5E-05	1,70	1,60
200		k	a	b
	Valor	0,022	**-0,29**	**3,76**
	Desvio padrão	0,019	0,08	0,60

Foi observado que os três parâmetros estimados por meio do Modelo 1 (Tabela 15) foram todos significativos apenas na temperatura de 150°C. A constante cinética k não apresentou significância nas demais temperaturas. Diante dessa observação pode ser

sugerido que, em baixas temperaturas, a pressão parcial dos reagentes tem grande influência sobre o $TOF_{CO,}$ assim como representado pelo Modelo 1. Em temperaturas mais altas, a atuação desse efeito já não é tão relevante e a presença de outros efeitos como, por exemplo, a natureza dos sítios e a forma de adsorção das espécies, podem ser mais atuantes, fazendo com que esse modelo não seja o mais adequado pois, por ser uma lei de potências, o modelo não tem uma abordagem fenomenológica.

Na Tabela 16 estão apresentados os dados estimados para os parâmetros k_2 (constante cinética) e K_1 (constante de equilíbrio de adsorção de CO).

Tabela 16. Parâmetros estimados com auxílio do software STATISTICA® para o Modelo 2 (os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo)

Modelo 2			
Temperatura (°C)	Dados estimados STATISTICA®		
150		k_2	K_1
	Valor	**0,018**	**-0,13**
	Desvio padrão	0,003	0,02
175		k_2	K_1
	Valor	0,036	**-0,23**
	Desvio padrão	0,032	0,02
200		k_2	K_1
	Valor	0,93	0,18
	Desvio padrão	0,42	0,29

Para o Modelo 2, os parâmetros k_2 e K_1 apresentaram significância a 150°C, conforme observado na Tabela 16. Entretanto, existe uma inconsistência no valor de K_1, visto que a estimação desse parâmetro resultou em um valor menor que zero, que não faz sentido químico dada a definição de constante de equilíbrio. Essa inconsistência também é observada para 175°C.

Ainda que em 200°C o valor de K_1 seja positivo e assim apresente significado químico, ambos os parâmetros estimados não foram estatisticamente significativos. Uma vez que não são significativos, sugere-se que os parâmetros sejam removidos do modelo matemático proposto (SCHWAAB; PINTO, 2007). Antes de proceder a exclusão dos parâmetros do Modelo 2 a 200°C, vale lembrar que a coleta de um maior número de pontos experimentais pode fazer com que o ajuste R e o procedimento de estimação dos

parâmetros seja aprimorada, já que viu-se que os erros experimentais obtidos são grandes (consistem em uma extrapolação dos erros obtidos no ponto central). Também é questionada a não significância dos parâmetros do Modelo 2 em relação às hipóteses assumidas para este modelo (a respeito da etapa lenta, das etapas em equilíbrio e do MARI). Talvez, a reação tenha influência do suporte nióbia e um novo tipo de sitio seja importante. Desse modo, o modelo seria completamente modificado, alterando a expressão da taxa.

Pode-se sugerir que a não significância da constante cinética k_2 em 175°C e 200°C, esteja relacionada ao número de dados experimentais, assim como mencionado no parágrafo anterior para K_1. Outra hipótese seria pensar que a etapa de adsorção de O_2 (que foi a etapa cineticamente relevante assumida para o Modelo 2) pode não ser molecular ou ainda pode não ser irreversível, como proposto no mecanismo do Esquema 3.

A estimação mediante Modelo 3 está apresentada na Tabela 17, em sequência.

Tabela 17. Parâmetros estimados com auxílio do software STATISTICA® para o Modelo 3 (os valores em negrito indicam que o parâmetro é significativo)

Modelo 3			
Temperatura (°C)	Dados estimados STATISTICA®		
150		k”	K_1’
	Valor	**0,026**	0,18
	Desvio padrão	0,01	0,09
175		k”	K_1’
	Valor	0,011	**-0,17**
	Desvio padrão	0,016	0,06
200		k”	K_1’
	Valor	2,81	0,90
	Desvio padrão	2,32	0,60

O parâmetro agrupado k”, i. e. k_3’K_1’K_2’, foi significativo somente a 150°C. Novamente, pode-se questionar se o número de dados experimentais foi suficiente para proceder o processo de estimação dos parâmetros de forma adequada. Em termos de mecanismo, pode-se pensar que as hipóteses assumidas de adsorção de O_2 reversível e em equilíbrio e dissociação de O_2 assistida por CO* podem não ocorrer para este sistema Pt/Nb_2O_5.

A constante de equilíbrio K_1' apresentou problemas semelhantes ao discutido para o Modelo 2: insignificância ou inconsistência. Analogamente, em termos mecanísticos, parece que a adsorção de CO para o catalisador Pt/Nb_2O_5, nas condições estudadas, não é reversível como sugerido por ALLIAN *et al.* (2011). Vale ressaltar que tais autores propuseram o mecanismo apresentado no Esquema 2 para catalisadores Pt/Al_2O_3 com dispersão de 0,09 e 0,87, a 150°C e a 170°C, baseados nos efeitos da pressão de O_2 e CO em dois sistemas: no primeiro a pressão parcial de O_2 variou no intervalo entre 4 – 8 kPa e pressão de CO foi mantida constante e igual a 0,1 kPa; no segundo, a pressão parcial de CO variou no intervalo entre 0,05 – 0,20 kPa e pressão de O_2 foi mantida constante e igual a 10 kPa.

O grau de relacionamento existente entre duas variáveis é chamado coeficiente de correlação, dado por ρ_{ij} (vale lembrar que no problema de estimação de parâmetros, as variáveis verdadeiras do problema são os parâmetros). No processo de estimação de parâmetros é desejável que ρ_{ij} seja mais próximo de zero possível, para que possa observar com maior clareza os diferentes efeitos das variáveis sobre o modelo (SCHWAAB; PINTO, 2007). Se $0,00 < |\rho_{ij}| < 0,30$ existe fraca correlação linear entre os parâmetros; se $0,30 \leq |\rho_{ij}| < 0,60$ há moderada correlação linear entre os parâmetros; se $0,60 \leq |\rho_{ij}| < 0,90$ existe forte correlação linear entre os parâmetros e, finalmente, se $0,90 \leq |\rho_{ij}| < 1,00$ há correlação linear muito forte entre os parâmetros (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Quando $\rho_{ij} = \pm 1$ há correlação linear total entre os parâmetros e, quando $\rho_{ij} = 0$, não existe correlação linear (MARTINS; DOMINGUES, 2011). SCHWAAB & PINTO (2007) sugerem que, quando existir uma correlação muito forte, deve-se pensar à respeito da necessidade de se manter esses parâmetros no modelo, visto que as mudanças geradas em um parâmetro pode ser compensada pelo outro. É também abordado que correlações elevadas podem estar associadas a planejamento experimentais ineficientes ou ainda pela estrutura não-linear do modelo matemático (SCHWAAB; PINTO, 2007). As matrizes de correlação obtidas para os Modelos 1, 2 e 3 estão mostradas na Tabela 18, Tabela 19 e Tabela 20, respectivamente.

De forma geral, para todos os modelos selecionados foram observadas correlações fortes a muito fortes entre os parâmetros. Sendo assim, reitera-se necessidade de avalia-los e aprimorá-los, de forma a adequar o mecanismo para reação SELOX sobre catalisador em estudo.

Tabela 18. Matrizes de correlação para o Modelo 1 a 150°C, 175°C e 200°C.

Modelo 1				
Temperatura (°C)		Matriz de correlação		
150		k	a	b
	k	1,0000	-0,5982	0,7474
	a	-0,5982	1,0000	0,0000
	b	-0,7474	0,0000	1,0000
175		k	a	b
	k	1,0000	-0,7282	-0,6848
	a	-0,7282	1,0000	0,0000
	b	-0,6848	0,0000	1,0000
200		k	a	b
	k	1,0000	-0,0552	-0,9969
	a	-0,0552	1,0000	0,0000
	b	-0,9969	0,0000	1,0000

Na diagonal principal tem-se que o valor do coeficiente de correlação é igual a um, visto que compara-se o parâmetro com ele mesmo.

Tabela 19.Matrizes de correlação para o Modelo 2 a 150°C, 175°C e 200°C.

Modelo 2			
Temperatura (°C)		Matriz de correlação	
150		k_2	K_1
	k_2	1,0000	0,8958
	K_1	0,8958	1,0000
175		k_2	K_1
	k_2	1,0000	0,9764
	K_1	0,9764	1,0000
200		k_2	K_1
	k_2	1,0000	0,9233
	K_1	0,9233	1,0000

Na diagonal principal tem-se que o valor do coeficiente de correlação é igual a um, visto que compara-se o parâmetro com ele mesmo.

Tabela 20. Matrizes de correlação para o Modelo 3 a 150°C, 175°C e 200°C.

Modelo 3			
Temperatura (°C)	Matriz de correlação		
		k”	K_1’
150	k”	1,0000	0,8958
	K_1’	0,8958	1,0000
		k”	K_1’
175	k”	1,0000	0,9764
	K_1’	0,9764	1,0000
		k”	K_1’
200	k”	1,0000	0,9233
	K_1’	0,9233	1,0000

Na diagonal principal tem-se que o valor do coeficiente de correlação é igual a um, visto que compara-se o parâmetro com ele mesmo.

Por exemplo, a matriz de correlação para o Modelo 1 (Tabela 18) mostra que o coeficiente de correlação entre os parâmetros k e a é $\rho_{ka} = -0,59$, e entre k e b, $\rho_{kb} = -0,74$, revelando, portanto, que a constante cinética tem forte correlação linear com as ordens de reação em relação ao CO e O_2. Além disso, pode ser observado que os coeficientes de correlação obtidos para o Modelo 3 (Tabela 20) são fortes ($0,60 \leq |\rho_{ij}| < 0,90$) a muito fortes ($0,90 \leq |\rho_{ij}| < 1,00$). Ao analisar a equação de taxa desse modelo (Equação 50), nota-se que a constante de equilíbrio K_1’ aparece tanto no numerador, quanto no denominador. Dessa forma, era esperado que as constantes k” ($k” = k_3’K_1’K_2’$) e K_1’ estivessem altamente correlacionadas.

Apesar de as correlações paramétricas obtidas serem altas, é ressaltado por SCHWAAB & PINTO (2007) que correlações paramétricas elevadas às vezes não tem como ser evitadas devido a estrutura intrínseca não-linear de alguns modelos, mas que estas devem ser evitadas pois indicam problemas de estimação. Portanto, pode ser sugerida uma avaliação do planejamento experimental utilizado a fim de readequá-lo para que se obtenha um número de experimentos satisfatórios, além de avaliar se as hipóteses e as etapas elementares propostas podem, de fato, serem consideradas para o catalisador Pt/Nb_2O_5 nas condições estudadas.

A compreensão de todos os resultados possibilitou a proposição de algumas etapas que possivelmente estão presentes na rota reacional para a reação SELOX em catalisadores de Pt suportada em nióbia, nas condições estudadas. A avaliação dos dados

espectroscópicos e cinéticos levaram à sugestão de uma rota reacional representada na Figura 41, para a qual propõe-se que:

- O CO adsorve em diferentes tipos de sítios de Pt (terraço, quinas e bordas);
- Há produção de CO_2 através da reação das espécies adsorvidas CO* e O*;
- Há produção de H_2O através da reação das espécies adsorvidas H* e *O;

As hipóteses acima sugeridas parecem concordar com os dados de DRIFTS, dado que foram observadas bandas associadas à adsorção de CO em diferentes tipos de sítios de Pt, além de serem identificadas as bandas características de hidroxilas e CO_2.

A formação de CO_2 por meio da reação de deslocamento gás-água, ou reação *shift* representada pela Equação 9, não foi levada em conta nos modelos cinéticos propostos, pois testes experimentais para essa reação foram realizados nas condições do estudo cinético realizado (150°C, 175°C e 200°C) sobre o catalisador Pt/Nb_2O_5 na reação SELOX e os mesmos não mostraram conversão significativa de CO, sugerindo que espécies CO* não reagiriam com espécies derivadas da H_2O, i.e., OH*, para formação de CO_2* + H*.

Neste caso, a investigação mecanística aqui proposta seria bem mais aprofundada exigindo um maior número de experimentos e um procedimento de estimação de parâmetros mais elaborado, dado que a equação de taxa para a oxidação de CO seria mais complexa. Em contrapartida, o modelo cinético levaria em conta hipóteses mais prováveis e consistentes com as observações experimentais. O objetivo de se propor a rota reacional abaixo é impulsionar a busca por etapas elementares que representem satisfatoriamente o sistema catalítico em estudo, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

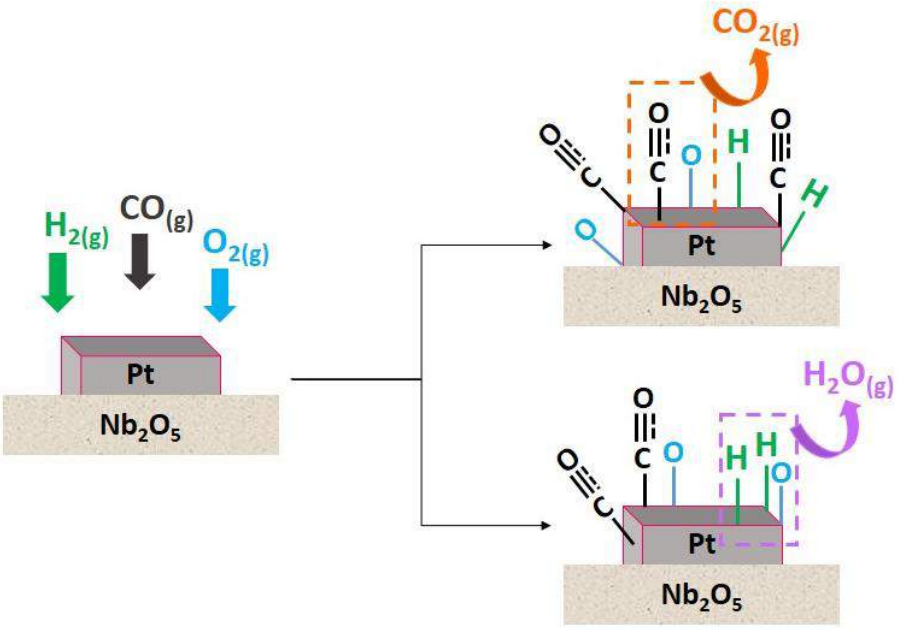


Figura 41. Visão esquemática da rota reacional sugerida para reação SELOX sobre Pt/Nb_2O_5.

Dado que nenhum dos modelos testados representaram adequadamente os dados cinéticos obtidos para o catalisador Pt/Nb_2O_5, não faz sentido determinar o fator pré-exponencial (k_0) e a energia de ativação através das estimações realizadas.

O fato de nenhum dos modelos se mostrar totalmente adequado frente aos dados experimentais obtidos, pode ser devido a hipóteses incorretamente assumidas com relação às etapas elementares dos modelos propostos (reversibilidade/irreversibilidade, equilíbrio, escolha da etapa lenta, ausência de alguma etapa), como discutido anteriormente, devido ao número insuficiente de experimentos realizados, ou mesmo devido às hipóteses feitas durante o procedimento de estimação de parâmetros. Talvez a escolha da função objetivo como a de mínimos quadrados, ordinariamente utilizada pela literatura, force a suposição de hipóteses, como a do modelo perfeito e do experimento bem feito, que de fato não ocorrem nos sistemas catalíticos reais. Além disso, admitir a normalidade dos resíduos apenas torna conveniente o tratamento estatístico dos dados.

Sendo assim, o processo de investigação mecanística para a reação SELOX sobre Pt/Nb_2O_5 precisa ser reavaliado de modo que os dados cinéticos obtidos passem por um tratamento estatístico envolvendo mais variáveis e outras considerações mais consistentes com o sistema em estudo. Tudo isto para que seja alcançado um modelo capaz de prever

as taxas reacionais de oxidação de CO para amplas condições experimentais e relevantes em catálise, e que este modelo tenha um significado químico e uma rigorosa consistência com as observações experimentais. Um modelo cinético heterogêneo bem elaborado transmite as hipóteses assumidas para o mecanismo da reação, como por exemplo os intermediários de reação mais abundantes, a etapa lenta, o número de sítios catalíticos envolvidos, e deve ser obviamente consistente com as ordens reação de cada reagente.

4.2.3 Teste de verificação da reação de deslocamento gás-água (reação *shift*)

Os testes para verificação da reação de deslocamento gás-água foram realizados nas temperaturas 150ºC, 175°C e 200ºC, empregando uma massa de catalisador de 0,150 g e uma vazão de alimentação de $CO/H_2O/He$ = 3/3/94 de 103,09 mL/min. As conversões de CO foram inferiores a 1,5%, mas foram atribuídas à reação de oxidação com O_2 e não com H_2O, visto que traços de O_2 foram constantemente detectados durante todo o experimento (possivelmente proveniente do saturador, onde $[O_2]$ poderia se encontrar diluído na água. Mesmo após 12h de borbulhamento de CO na água do saturador, traços de O_2 ainda eram detectados).

Além disso, durante esses testes de verificação, utilizou-se 0,150 g de catalisador, que é cerca de 7 a 30 vezes maior do que a massa empregada no estudo cinético. Portanto, se durante os testes de verificação da ocorrência da reação *shift* sobre Pt/Nb_2O_5 alguma conversão de CO ocorreu devido à reação com H_2O, pode-se esperar que no decorrer da reação SELOX nas mesmas temperaturas, as conversões de CO (associadas à reação com H_2O) foram de 7 a 30 vezes menores do que 1,5%, logo, insignificantes. Dessa forma, assumiu-se que nas condições da reação SELOX durante o estudo cinético não houve a ocorrência da reação de deslocamento gás-água.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

No presente trabalho investigou-se a atividade catalítica de materiais de platina suportada em nióbia convencional (Nb_2O_5) e em nióbia nanoestruturaturada (Nb_2O_5-nano) na reação de oxidação seletiva de CO (SELOX). Os catalisadores desenvolvidos foram caracterizados por XFR, área específica pelo método BET, quimissorção de CO, XRD, TPR, SEM, TEM e DRIFTS. O efeito das pressões parciais de O_2 e CO e da temperatura foram avaliados em um estudo cinético com o catalisador Pt/Nb_2O_5. Além disso, realizou-se a estimação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos através de uma expressão de taxa simples, baseada na lei de potências, e de duas outras expressões reportadas na literatura, em que as etapas elementares foram propostas, levando à dedução das expressões. A correlação entre dados espectroscópicos e cinéticos auxiliaram na sugestão de uma possível rota reacional da reação SELOX em catalisadores de Pt suportada em nióbia, nas condições estudadas.

As técnicas de caracterização foram essenciais no estudo das propriedades dos catalisadores, de modo que possibilitaram a identificação das fases de platina impregnada sobre os suportes, bem como a detecção da heterogeneidade desses sítios sobre os catalisadores.

Para o catalisador utilizado como referência (Pt/SiO_2), foi visto que análises de XRD e TPR foram complementares, dado que o aparecimento de picos de PtO_2 no XRD desse material, ratificou o grau de redução de 64% calculado segundo a reação de redução de PtO_2 a Pt^0. Além disso, a presença de picos de Pt metálica no XRD sugeriram que a dispersão desse material seria baixa, de modo que essa constatação foi confirmada com os resultados de quimissorção de CO.

Para o catalisador convencional (Pt/Nb_2O_5) a ausência de picos de Pt metálica no XRD sugeriu uma dispersão suficientemente grande a ponto de não ser possível a visualização desses picos no difratograma. Ademais, a suposição da presença de pequenas partículas de platina nesse catalisador, i. e. maior dispersão, refletiu na possibilidade de haver redução à temperatura ambiente, comprovada pelo TPR que apresentou diferença entre as áreas dos volumes mortos.

Para chegar às suposições discutidas para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano foram analisados os dados de XRD, TPR, SEM e TEM-EDS de maneira integrada. Dado que o difratograma para o catalisador Pt/Nb_2O_5-nano apresentou picos referentes à Pt metálica, a ausência de um pico no TPR na região de 100°C (associado à redução de PtO_2 a Pt^0) e à constância dos volumes mortos, indicou que toda a platina visualizada nos resultados de TEM-EDS, já poderia estar como Pt^0 antes mesmo do TPR. As imagens de TEM também mostraram que a Pt impregnada sobre Nb_2O_5-nano apresentou tamanho não uniforme, com predominância de partículas grandes, além do que os nanobastões de nióbia (Nb_2O_5-nano) vistos nas imagens de SEM, foram destruídos após calcinação a 500°C.

Os resultados de infravermelho de CO para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 foram determinantes para detecção da presença de diferentes tipos de sítios de platina. Para o catalisador Pt/Nb_2O_5, foi visto que não existe competição entre CO e O_2 pelos sítios metálicos de platina, de modo que considerou-se que CO adsorvido é o intermediário superficial de reação mais abundante (MASI).

Em relação à avaliação catalítica, de um modo geral, as conversões de CO e O_2 aumentaram em função da temperatura para todos os catalisadores estudados, mas o material referência (Pt/SiO_2) se mostrou mais ativo do que os materiais suportados em nióbia (Pt/Nb_2O_5 e Pt/Nb_2O_5-nano). A menor atividade do catalisador Pt/Nb_2O_5 na reação SELOX foi relacionada à dificuldade de retirar as moléculas de CO linearmente adsorvidas nos sítios de Pt, possivelmente devido à maior força de adsorção do CO, quando comparada ao catalisador Pt/SiO_2. A baixa atividade oferecida pelo catalisador Pt/Nb_2O_5-nano na reação SELOX foi justificada a presença de poucos sítios ativos expostos, devido a presença de partículas grandes de platina, causadas pela sinterização.

Em relação ao estudo cinético, foi constatado que o efeito das pressões de O_2 e CO no sistema Pt/Nb_2O_5 sobre o TOF_{CO} varia com a temperatura e com as concentrações dos reagentes. Além disso, foi observado que a taxa de formação de CO_2 é menor do que a taxa de formação de H_2O para o catalisador Pt/Nb_2O_5 nas condições estudadas, já que foram obtidos valores inferiores a 0,08 para a seletividade instantânea (Si é dada pela razão entre TOF_{CO} e TOF_{H2O}).

Ainda que nenhum dos modelos se mostrou totalmente adequado frente aos dados experimentais obtidos, a compreensão desses e todos os resultados obtidos na presente dissertação possibilitou a proposição de algumas etapas que provavelmente estão

envolvidas na rota reacional para a reação SELOX em catalisadores de Pt suportada em nióbia, nas condições estudadas.

Como sugestão, recomenda-se que em trabalhos futuros, seja empregada outra metodologia de impregnação e calcinação para síntese do catalisador de Pt suportada em Nb_2O_5-nano, a fim de se manter a estrutura regular dos bastões e evitar a sinterização. Sugere-se também a proposição de um modelo capaz de prever as taxas reacionais de oxidação de CO conforme as observações experimentais realizadas para catalisadores de platina suportada em nióbia. Ademais, deve-se pensar em um novo plano experimental, dada a necessidade de uma melhor caracterização dos erros experimentais e a obtenção de dados experimentais suficientes para que a estimação de parâmetros do modelo seja eficiente.

Referências bibliográficas

AGÊNCIA BRASIL. **Brasil poderá ter frota de ônibus movido a hidrogênio em 2014**. Disponível em: <http://www.onibush2.coppe.ufrj.br/index.php/extensions/31-brasil-podera-ter-frota-de-onibus-movido-a-hidrogenio-em-2014>. Acesso em: 14 jan. 2016.

AHMED, S.; KRUMPELT, M. , 2001, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 4, pp. 291–301.

ALAYOGLU, S. *et al.*, 2008, "Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen", **Nature materials**, v. 7, pp. 333–338.

ALLIAN, A. D. *et al.*, 2011, "Chemisorption of CO ande mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters", **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, pp. 4498–4517.

ALVARENGA, D. **"Monopólio" brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos**. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>. Acesso em: 29 maio. 2015.

ANDERSON, J. B. F.; BURCH, R.; CAIRNS, J. A., 1986, "The reversibility of the strong metal-support interaction under reaction conditions", **Applied Catalysis**, v. 21, pp. 179–185.

ARANDA, D., 1997, "Ligand and Geometric Effects on Pt/Nb_2O_5 and $Pt–Sn/Nb_2O_5$ Catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 171, n. 1997, pp. 398–405.

ARANDA, D. A. G. *et al.*, 1993, "Characterization of Pt-Sn bimetallic catalysts supported on alumina and niobia", **Applied Catalysis A: General**, v. 100, n. 1, pp. 77–84.

ARAY, Y. *et al.*, 2014, "First-Principles Study of the Nature of Niobium Sul fi de Catalyst for Hydrodesulfurization in Hydrotreating Conditions", **The Journal of Physical Chemistry Chemistry C**, v. 118, pp. 27823−27832.

ATALIK, B.; UNER, D. , 2006, "Structure sensitivity of selective CO oxidation over $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$", **Journal of Catalysis**, v. 241, pp. 268–275.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F., 2008, **Química Inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre, Bookman.

BARTH, R. *et al.*, 1989, "Thermal desorption-infrared study of carbon monoxide adsorption by alumina-supported platinum", **Journal of Catalysis**, v. 116, n. 1, pp. 61–70.

BERLOWITZ, P. J.; PEDEN, C. H. F.; GOODMAN, D. W., 1988, "Kinetics of CO Oxidation on Single-Crystal Pd, Pt, and Ir", **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 18, pp. 5213–5221.

BLACKMOND, D. G.; KO, E. I.; HU, Z., 1985, "Carbon monoxide adsorption as a chemical probe of supported nickel catalysts: The role of carbonyl formation and support effects", **Journal of Catalysis**, v. 94, n. 2, pp. 343–352.

BOND, G. C., 1987, **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**. 2 ed. Oxford, Clarendon Press.

BOND, G. C.; LOUIS, C.; THOMPSON, D. T., 2006, **Catalysis by Gold**. London, Imperial College Press.

BOTELLA, P. *et al.*, 2003, "Mo – V – Nb mixed oxides as catalysts in the selective oxidation of ethane", **Catalysis Today**, v. 78, pp. 507–512.

BRANCO, P. DE M. **Nióbio Brasileiro**. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=2616&sid=129>. Acesso em: 2 mar. 2016.

CALLEGARI-JACQUES, S. M., 2003, **Bioestatística: princípios e aplicações**. Porto Alegre, Artmed.

CARNITI, P. *et al.*, 2006, "Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction", **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, pp. 373–378.

CARTER, D.; WING, J.; RYAN, M. **About Fuel Cell**. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/>. Acesso em: 28 maio. 2015.

CHAGAS, C. A. *et al.*, 2012, "Alumina-supported LaCoO3 perovskite for selective CO oxidation (SELOX)", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, pp. 5022–5031.

CHARLES HATCHETT AWARD. **The Award**. Disponível em: <http://www.charles-hatchett.com/>. Acesso em: 2 mar. 2016a.

CHARLES HATCHETT AWARD. **Niobium**. Disponível em: <http://www.charles-hatchett.com/niobium>. Acesso em: 2 mar. 2016b.

CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I., 2004, **The SQUID Handbook Vol . I: Fundamentals**

and Technology of SQUIDs. v. I, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **História do Nióbio**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/br/p/66/historia-do-niobio.aspx>. Acesso em: 2 mar. 2016.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Prêmio Charles Hatchett**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/br/p/64/premio-charles-hatchett.aspx>. Acesso em: 2 mar. 2016a.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Aplicações**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/br/p/51/aplicacoes.aspx>. Acesso em: 2 mar. 2016b.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Ligas de Nióbio de Grau Vácuo**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/br/p/73/ligas-de-grau-vacuo.aspx>. Acesso em: 2 mar. 2016c.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Nióbio Metálico**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/br/p/70/niobio-metalico.aspx>. Acesso em: 2 mar. 2016d.

COUTINHO, S. **Ônibus a hidrogênio da Coppe reforça transporte da Cidade Universitária**. Disponível em: <https://www.ufrj.br/noticia/2015/10/22/nibus-hidrog-nio-da-coppe-refor-transporte-da-cidade-universit-ria>. Acesso em: 14 jan. 2016.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Nióbio Brasileiro**. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=2616&sid=129.>. Acesso em: 29 maio. 2015.

DANIEL, D. W., 1988, "Infrared Studies of CO and CO2 adsorption on Pt/CeO2: The characterization of active sites", **Journal of Physical Chemistry**, n. 4487, pp. 3891–3899.

DELLANO-PAZ, F. *et al.*, 2015, "The European low-carbon mix for 2030: The role of renewable energy sources in an environmentally and socially efficient approach", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, pp. 49–61.

DEPCIK, C. *et al.*, 2013, "Adaptive Global Carbon Monoxide Kinetic Mechanism over Platinum/Alumina Catalysts", **Catalysts**, v. 3, n. 2, pp. 517–542.

DJÉGA-MARIADASSOU, G.; BOUDART, M., 2003, "Classical kinetics of catalytic

reactions", **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, pp. 89–97.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Informe Mineral 1°/2014**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe-mineral-2014-1o-semestre>. Acesso em: 26 fev. 2016.

DOBRIN, S., 2012, "CO oxidation on Pt nanoclusters, size and coverage effects: a density functional theory study", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, pp. 12122–12129.

ERTL, G., 1993, "Self-organization in reactions at surfaces", **Surface Science**, v. 288, pp. 1–11.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 1990, **Catálise Heterogênea**. 1 ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

FUEL CELL TODAY - THE LEADING AUTHORITY ON FUEL CELL. **About Fuel Cells**. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/introduction>. Acesso em: 1 mar. 2016.

GARCÍA-DIÉGUEZ, M.; IGLESIA, E., 2013, "Structure sensitivity via decoration of low-coordination exposed metal atoms: CO oxidation catalysis on Pt clusters", **Journal of Catalysis**, v. 301, pp. 198–209.

GAWADE, P. *et al.*, 2012, "Preferential oxidation of CO (PROX) over $CoOx/CeO_2$ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, pp. 21–30.

GRACIA, F. J. *et al.*, 2003, "In situ FTIR, EXAFS, and activity studies of the effect of crystallite size on silica-supported Pt oxidation catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, pp. 382–391.

GRANATA, C. *et al.*, 2015, "Vertical nano superconducting quantum interference device based on Josepshon tunnel nanojunctions for small spin cluster detection", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 384, pp. 117–121.

GRANOVSKII, M.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. , 2007, "Exergetic life cycle assessment of hydrogen production from renewables", **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 2, pp. 461–471.

GUARIDO, C. E. M., 2007, **Catalisadores para geração de hidrogênio a partir do etanol**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GUERRERO, S. *et al.*, 2009, "In situ EXAFS and FTIR studies of the promotion behavior of Pt-Nb_2O_5/Al_2O_3 catalysts during the preferential oxidation of CO", **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 1, pp. 102–110.

GUERRERO, S.; MILLER, J. T.; WOLF, E. E., 2007, "Activity and selectivity control by niobium for the preferential oxidation of co on pt supported catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 328, pp. 27–34.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A., 2009, "Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions", **Catalysis Today**, v. 142, pp. 245–251.

GUPTA, C. K.; SURI, A. K., 1994, **Extractive Metallurgy of Niobium**. Boca Raton, CRC Press.

HALLER, G. L.; RESASCO, D. E., 1989, "Metal–Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides", **Advances in Catalysis**, v. 36, pp. 173–235.

HOFFER, T.; GUCZI, L., 1991, "Promoter effect of niobia on Pt/Al2O3 catalysts Part I. Methanol—deuterium exchange on samples containing 5% Nb_2O_5", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 70, n. 199 1, pp. 85–98.

HOLLADAY, J. D. *et al.*, 2009, "An overview of hydrogen production technologies", **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, pp. 244–260.

HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C., 2008, "Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, pp. 4915–4935.

HU, R. *et al.*, 2011, "Selective oxidation of CO in rich hydrogen stream over Ag/OMS-2 catalyst", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, pp. 64–71.

HU, Z.; KUNIMORI, K.; UCHIJIMA, T., 1991, "Interaction of hydrogen and oxygen with niobia-supported and niobia-promoted rhodium catalysts", **Applied Catalysis**, v. 69, pp. 253–268.

IAMGOLD CORPORATION. **Niobium 101**. Disponível em: <http://www.iamgold.com/>. Acesso em: 26 fev. 2016.

JANSSON, J., 2002, *et al.* On the Catalytic Activity of Co 3 O 4 in Low-Temperature CO Oxidation. v. 397, p. 387–397.

JARDIM, E. O., 2015, *et al.* "Preferential oxidation of CO in excess of H_2 on Pt/CeO_2–Nb_2O_5 catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 492, pp. 201–211.

JAYARAMAN, S. **Niobium nanostructures and methods of making thereof**, Estados Unidos da América, 2011. Disponível em:

<http://www.google.ch/patents/US20110086238>

JEHNG, J.-M.; WACHS ISRAEL, E., 1990, "Niobium Oxalate", **Novel Materials in Heterogeneous Catalysis**, v. 437, pp. 232–242.

JIN, T. *et al.*, 1987, "Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study of CO and CO_2 on Pt/CeO_2", **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 23, pp. 5931–5937.

JOENSEN, F.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R., 2002, "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells", **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, pp. 195–201.

JÚNIOR, R. F. P. **Nióbio**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 5 out. 2015.

JÚNIOR, R. F. P. **Nióbio**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8996>. Acesso em: 5 out. 2015.

KENJI, S.; KUDO, A., 2009, "Controlled synthesis of TT phase niobium pentoxide nanowires showing enhanced photocatalytic properties", **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 82, pp. 1030–1034.

KEY WORLD ENERGY. **Key World Energy**. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2016.

KIPNIS, M., 2014, "Gold in CO oxidation and PROX: The role of reaction exothermicity and nanometer-scale particle size", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, pp. 38–45.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G., 1990, "Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior", **Catalysis Today**, v. 8, pp. 27–36.

KOBAYASHI, Y. *et al.*, 2007, "Scrolled sheet precursor route to niobium and tantalum oxide nanotubes", **Nano Letters**, v. 7, n. 7, pp. 2142–2145.

KOTOBUKI, M. *et al.*, 2005, "Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt-Fe/mordenite catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 236, pp. 262–269.

LABORATÓRIO DE HIDROGÊNIO. **Linhas de Pesquisa do Laboratório de Hidrogênio COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Disponível em: <http://www.labh2.coppe.ufrj.br/pesquisa.php>. Acesso em: 15 jan. 2016.

LABORATÓRIO DE HIDROGÊNIO (PEMM) - COPPE/UFRJ. **Coppe lança Ônibus a**

Hidrogênio com tecnologia nacional. Disponível em: <http://www.planeta.coppe.ufrj.br/artigo.php?artigo=1454>. Acesso em: 5 mar. 2016.

LANGMUIR, I., 1922, "The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2CO + O_2 = 2CO_2$ and $2H_2 + O_2 = 2H_2O$", **Transactions of the Faraday Society**, v. 17, pp. 621.

LAZZARINI, S. **O Brasil poderia virar uma coreia do sul?** Disponível em: <http://epocanegocios.globo.com/Inspiracao/Vida/noticia/2012/08/o-brasil-poderia-virar-uma-coreia-do-sul.html>. Acesso em: 29 mar. 2016.

LEBA, A. *et al.*, 2012, "DRIFTS study of selective CO oxidation over Au/γAl2O3 catalyst", **Catalysis Communications**, v. 29, pp. 6–10.

LEE, A. *et al.* "On the active site in heterogeneous palladium selox catalysts", **Green Chemistry**, v. 8, pp. 549–555, 2006.

LEOFANTI, G. *et al.*, 1998, "Surface area and pore texture of catalysts", **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, pp. 207–219.

LIDE, D. R., 2004, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. New York, CRC Press.

LITTLE, L. H., 1966, **Infrared spectra of adsorbed species**. Michigan, Academic Press.

LOBERA, M. P. *et al.*, 2010, "Catalytic purification of H_2-rich streams by CO-PROX over Pt-Co-Ce/γ-Al_2O_3 in fluidized bed reactors" **Catalysis Today**, v. 157, pp. 404–409.

LOPES, O. F. *et al.*, 2014, "Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb2O5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea", **Química Nova**, v. XY, n. 00, pp. 1–12.

MA, J. *et al.*, 2009, "Formation of nanocrystalline niobium carbide (NbC) with a convenient route at low temperature", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1-2, pp. 415–417.

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

MANUEL, I. *et al.*, 2001, "Comparison between turnover rates of CO oxidation over Rh^0 or Rh^{x+} supported on model three-way catalysts", **Catalysis Letters**, v. 77, n. 4, pp. 193–195.

MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D., 2004, "Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)",

Applied Catalysis B: Environmental, v. 54, pp. 59–66.

MARQUES, P. *et al.*, 2005, "Oxidação seletiva se CO em baixas temperaturas", **3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador.

MARQUES, P. *et al.*, 2006, "Selective CO oxidation in the presence of H_2 over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia", **Journal of Power Sources**, v. 158, pp. 504–508.

MARTINS, G. DE A.; DOMINGUES, O., 2011, **Estatística Geral e Aplicada**. 4 ed, São Paulo, Editora Atlas.

MENDES, F. M. T. *et al.*, 2006, "Fischer-Tropsch synthesis on anchored $Co/Nb_2O_5/Al_2O_3$ catalysts: the nature of the surface and the effect on chain growth", **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, pp. 9155–9163.

MOSCU, A. *et al.*, 2015, "CO PROX over $Pt–Sn/Al_2O_3$: A combined kinetic and in situ DRIFTS study", **Catalysis Today**, pp. 2–7.

MOZER, T. S.; PASSOS, F. B., 2011, "Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al_2O_3 and Pt/Nb_2O_5 catalysts", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, pp. 13369–13378.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 24 mar. 2016.

NI, M. *et al.*, 2006, "An overview of hydrogen production from biomass". **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, pp. 461–472.

NORONHA, F. B. *et al.*, 2000, "The promoting effect of Nb_2O_5 addition to Pd/Al_2O_3 catalysts on propane oxidation", **Catalysis Today**, v. 57, pp. 275–282.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M., 1999, "Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis", **Chemical reviews**, v. 99, pp. 3603–3624.

OH, S. H.; SINKEVITCH, R. M., 1993, "Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation", **Journal of Catalysis**, v. 142, pp. 254–262.

OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides", **Catalysis Today**, v. 15, n. 2, pp. 179–200.

PAPP, J. F. **2012 Minerals Yearbook Niobium and Tantalum**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/myb1-2012-

niobi.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2016.

PARK, E. D.; LEE, D.; LEE, H. C., 2009, "Recent progress in selective CO removal in a H2-rich stream", **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, pp. 280–290.

PEDRERO, C.; WAKU, T.; IGLESIA, E., 2005, "Oxidation of CO in H_2-CO mixtures catalyzed by platinum: Alkali effects on rates and selectivity", **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 1, pp. 242–255.

PENG, P. Y. *et al.*, 2014, "Facile preparation of hierarchical CuO-CeO_2/Ni metal foam composite for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich gas", **Chemical Engineering Journal**, v. 251, pp. 228–235.

PEREIRA, A. O. *et al.*, 2013, "Perspectives for the expansion of new renewable energy sources in Brazil", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, pp. 49–59.

POLSTER, C. S.; NAIR, H.; BAERTSCH, C. D., 2009, "Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H_2 rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst", **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, pp. 308–319.

POZDNYAKOVA, O. *et al.*, 2006a, "Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO_2 under reaction conditions, suggested reaction mechanism", **Journal of Catalysis**, v. 237, pp. 17–28.

POZDNYAKOVA, O. *et al.*, 2006b, "Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO2 under reaction conditions", **Journal of Catalysis**, v. 237, pp. 1–16.

RAFFI, S. A.; MASSUQUETTI, A.; ALVES, T. W., 2013, "Os investimentos estatais na geração de hidrogênio no Brasil", **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 16, pp. 3099–3112.

RESASCO, D. E.; HALLER, G., 1983, "A Model of Metal-Oxide Support Interaction for Rh on TiO_2", **Journal of Catalysis**, v. 82, pp. 279–288.

RIIS, T. *et al.* **Hydrogen Production: Priorities and gaps**. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>. Acesso em: 12 out. 2015.

RODRIGUES, R. *et al.*, 2012, "Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol", **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, pp.

457–467.

ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. H.; SESHAN, K., 1993, "The use of niobia in oxidation catalysis", **Catalysis Today**, v. 16, pp. 503–511.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., 2002, "Syngas in perspective", **Catalysis Today**, v. 71, n. 3-4, pp. 243–247.

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

SCHMAL, M.; PEREZ, C. A. C.; MAGALHÃES, R. N. S. H., 2014, "Synthesis and Characterization of Perovskite-Type Oxides La1−xMxCoO3 (M = Ce, Sr) for the Selective CO Oxidation (SELOX)", **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 10-13, pp. 1103–1111.

SCHUBERT, M. M.; GASTEIGER, H. A; J, R., 1997, "Surface Formates as Side Products in the Selective CO Oxidation on Pt/γ-Al_2O_3", **Journal of Catalysis**, v. 172, pp. 256–258.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C., 2007, **Análise de dados experimentais I: Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros**. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C., 2011, **Análise de dado experimentais II: Planejamento de experimentos**. Rio de Janeiro, E-Papers.

SEBASTIAN, V. *et al.*, 2009, "Selective oxidation of CO in the presence of H2, CO2 and H2O, on different zeolite-supported Pt catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 2, pp. 242–251.

SOLOMON, B. D.; BANERJEE, A., 2006, "A global survey of hydrogen energy research, development and policy", **Energy Policy**, v. 34, n. 7, pp. 781–792.

SOUSA, R. M. F. DE; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W., 2013, "Nióbio", **Química nova na escola**, v. 35, pp. 68–69.

SOUZA, L. F., 2014, **Investigação in situ do efeito SMSI em catalisadores Ni/Nb_2O_5 e sua influência sobre a reação de oxidação parcial do metano**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA, B. M.; TRAVALLONI, L.; DA SILVA, M. A. P., 2015, "Kinetic modeling of the thermal cracking of a Brazilian vacuum residue", **Energy and Fuels**, v. 29, n. 5, pp. 3024–3031.

SOUZA, M.; RIBEIRO, N.; SCHMAL, M., 2007, "Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, pp. 425–429.

SOVACOOL, B. K.; BROSSMANN, B., 2012, "Symbolic convergence and the hydrogen economy", **Energy Policy**, v. 38, n. 4, pp. 1999–2012.

STIGKA, E. K.; PARAVANTIS, J. A.; MIHALAKAKOU, G. K., 2014, "Social acceptance of renewable energy sources: A review of contingent valuation applications", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, pp. 100–106.

TAKASHI USHIKUBO, KAZUNORI OSHIMA, ATSUSHI KAYOU, MARIUS VAARKAMP, M. H., 1997, "Ammoxidation of Propane over Catalysts Comprising Mixed Oxides of Mo and V", **Journal of Catalysis**, v. 396, pp. 394–396.

TANABE, K., 1987, "Niobic acid as an unusual acidic solid material", **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, pp. 217–225.

TANABE, K., 1990, "Application of niobium oxides as catalysts", **Catalysis Today**, v. 8, pp. 1–11.

TANABE, K.; OKAZAKI, S., 1995, "Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials", **Applied Catalysis A, General**, v. 133, pp. 191–218.

TANAKA, K. I. *et al.*, 2011, "Mechanism of highly selective low temperature PROX reaction of CO in H 2: Oxidation of CO via HCOO with OH", **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, pp. 467–470.

TAUSTER, S., 1978, "Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA-VB", **Journal of Catalysis**, v. 55, pp. 29–35.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L., 1978, "Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO_2", **Journal of American Chemical Society**, v. 100, pp. 170–175.

THE OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. **Fuel Cell Basics**. Disponível em: <http://energy.gov/eere/energybasics/articles/fuel-cell-basics>. Acesso em: 1 mar. 2016.

THE OFFICE OF THE HISTORIAN. **Oil Embargo, 1973–1974**. Disponível em: <https://history.state.gov/milestones/1969-1976/oil-embargo>. Acesso em: 14 jan. 2016.

TRIMM, D., 1999, "Catalysts for the control of coking during steam reforming", **Catalysis Today**, v. 49, n. 1-3, pp. 3–10.

UCHIJIMA, T., 1996, "SMSI effect in some reducible oxides including niobia", **Catalysis Today**, v. 28, pp. 105–117.

USGS MINERAL RESOURCES PROGRAM. **USGS Mineral Resources Program**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/>. Acesso em: 29 maio. 2015.

VAYENAS, C. G., 2002, *et al.* **Eletrochemical activation of catalysis - Promotion, Eletrochemical Promotion and Metal-Support Interactions**. New York, Kluwer Academic Press.

VAZZOLER, A., 2013, **Oxidação parcial do propano para geração de hidrogênio em catalisadores Ni/CeO2/Al2O3**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VEZIROGLU, T. N. **Establishment of IAHE and Quarter Century of Hydrogen Movement**. Disponível em: <http://www.iahe.org/history.asp>. Acesso em: 14 jan. 2016.

VIGNATTI, C. *et al.*, 2010, "Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, pp. 7302–7312.

WACHS, I. E. *et al.*, 1996, "Redox properties of niobium oxide catalysts", **Catalysis Today**, v. 28, pp. 199–205.

WANG, F. *et al.*, 2014, "From mechanistic to kinetic analyses of ethanol steam reforming over Ir/CeO2 catalyst", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 31, pp. 18005–18015.

WEI, M.; LUO, H.; WEI, K., 2009, "Synthesis of Nb_2O_5 nanorods by a soft chemical process", **Journal of Nanomaterials**, v. 2009, p. 1–5.

WOOTSCH, A.; DESCORME, C.; DUPREZ, D., 2004, "Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, pp. 259–266.

XU, J. *et al.*, 2012, "Mechanistic study of preferential CO oxidation on a Pt/NaY zeolite catalyst", **Journal of Catalysis**, v. 287, pp. 114–123.

ZHAO, Y. *et al.*, 2012, "Nanostructured Nb_2O_5 Catalysts", **Nano Reviews**, v. 3, pp. 17631–17641.

ZHAO, Z. *et al.* , 2011, "High catalytic activity in CO PROX reaction of low cobalt-oxide loading catalysts supported on nano-particulate CeO_2-ZrO_2 oxides", **Catalysis Communications**, v. 12, n. 15, pp. 1448–1451.

Apêndice A: Detecção experimental do regime cinético

Para garantir a ausência de resistência à transferência de massa durante o estudo cinético com o catalisador Pt/Nb_2O_5, e assim garantir que as etapas reacionais são de fato as etapas cineticamente relevantes, realizou-se a detecção experimental de limitações difusionais externas, conforme sugerido por Figueiredo e Ribeiro (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1990). Dentre a série de catalisadores investigada nesta dissertação, o catalisador Pt/SiO_2 foi o mais ativo e, portanto, este foi utilizado no teste de verificação do regime cinético. Isto se justifica, pois uma vez que o catalisador mais ativo garante a ausência de problemas difusionais até certa temperatura e velocidade espacial, então os demais catalisadores da série também o garantirão para temperaturas iguais ou inferiores à temperatura testada, e para velocidades espaciais iguais ou superiores à velocidade espacial testada.

Durante o teste de verificação do regime cinético com o catalisador Pt/SiO_2, a massa do leito catalítico (50 mg: 10 mg de catalisador:50 mg de sílica diluente) e a temperatura (200°C) foram mantidas constantes e variou-se a vazão de alimentação da corrente gasosa com composição 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He (50 mL/min; 100 mL/min e 200 mL/min). A Figura 42 mostra o gráfico obtido para o catalisador mais ativo (Pt/SiO_2).

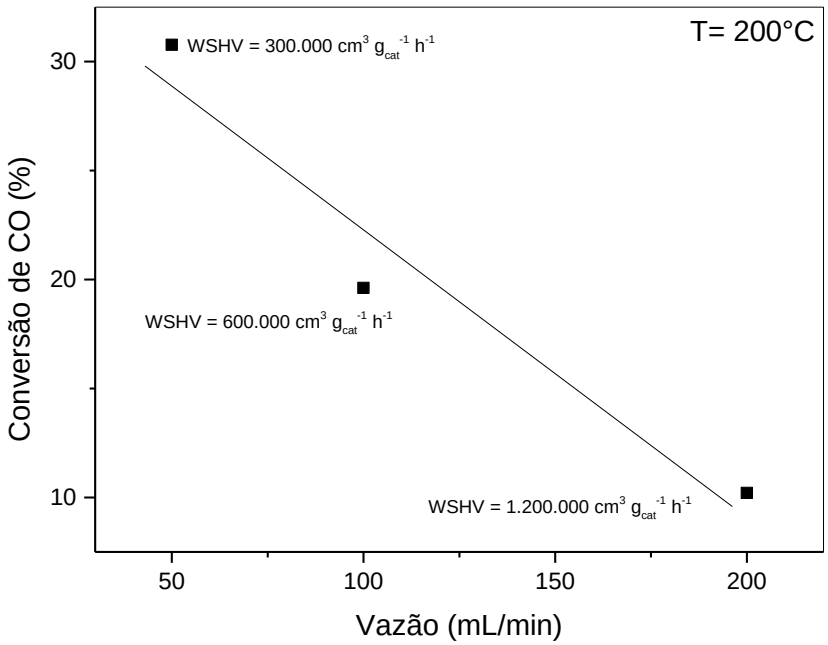


Figura 42. Conversão de CO em função da vazão total para o catalisador Pt/SiO_2. Composição da mistura: 1% CO, 1% O_2, 60% H_2 e balanço em He; T = 200°C.

Para essas condições, foi observado que ao dobrar a vazão da corrente, a conversão de CO caiu de maneira proporcional, especialmente para vazões mais altas (de 100 e 200 mL/min). Esse comportamento demonstrou que a diminuição do tempo de contato, de fato acarretou uma redução na conversão de CO, garantindo que o sistema opera sob regime cinético e não há limitações difusionais externas.

Portanto, se para o catalisador mais ativo, Pt/SiO_2, garante-se o regime cinético a 200ºC sob GHSV = 300.000 $cm^3 g_{cat}^{-1} h^{-1}$, o mesmo é garantido para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em todas as condições do estudo cinético, no qual $T \leq 200ºC$ e GHSV $\geq$ 300.00 $cm^3 g_{cat}^{-1} h^{-1}$.

Além disso, também se desprezam as limitações difusionais internas (intraparticulares), pois os catalisadores deste estudo tinha granulometria entre 80 – 150 mesh. Limitações à transferência de massa dentro dos poros dos catalisadores geralmente ocorrem para grãos maiores do que 40 mesh.

Apêndice B: Medidas da conversão de CO em função do aumento e decréscimo da temperatura de reação

Após medir as conversões dos reagentes em função do aumento gradual da temperatura de reação de 50°C até 300ºC (sob condições estacionárias, ou seja, cada temperatura de reação foi avaliada certo tempo), realizou-se também o decréscimo gradual da temperatura de 300°C até 50ºC e a respectiva medida da conversão de CO, para os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5. Estes resultados estão mostrados nas Figura 43 e Figura 44.

Os resultados mostraram conversões de CO semelhantes para as mesmas temperaturas durante os testes com aumento (pontos pretos) e decréscimo de temperatura (pontos vermelhos). Conclui-se que os catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/Nb_2O_5 são estáveis no intervalo de temperatura avaliado e não desativam após se atingir 300ºC. Isso parece indicar que os sítios ativos não mudam significativamente após submeter a superfície catalítica a diferentes temperaturas (sob mesma mistura reacional).

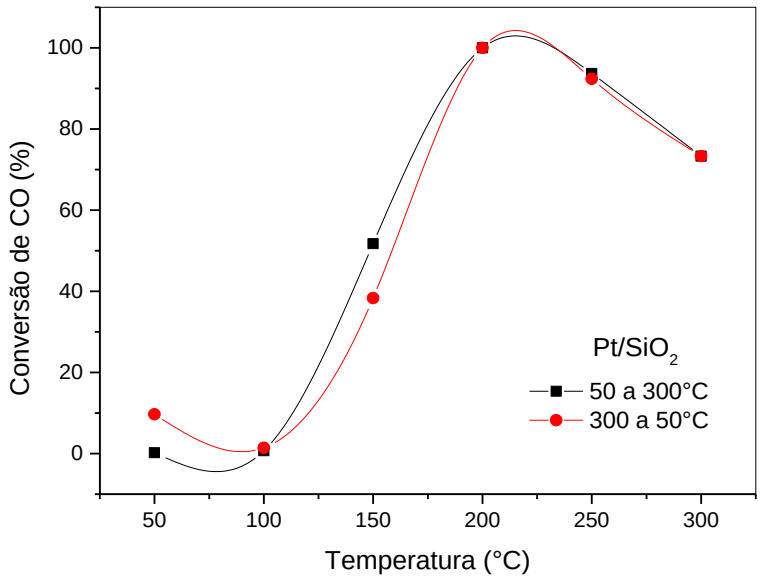


Figura 43. Conversão de CO em função da temperatura em regime estacionário para o catalisador Pt/SiO_2 (GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$). Pontos pretos indicam experimentos com aumento gradual da temperatura. Pontos vermelhos indicam decréscimo gradual da temperatura.

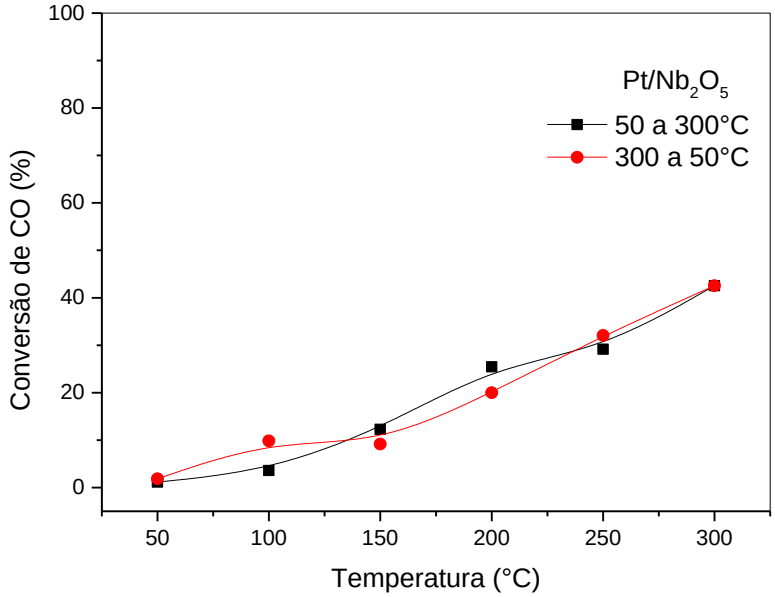


Figura 44. Conversão de CO em função da temperatura em regime estacionário para o catalisador Pt/Nb_2O_5 (GHSV = 40.000 $cm^3g_{cat}^{-1}h^{-1}$). Pontos pretos indicam experimentos com aumento gradual da temperatura. Pontos vermelhos indicam decréscimo gradual da temperatura.

Apêndice C: Dados do estudo cinético

Experimento	Massa (mg)	GHSV ($cm^3 g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	Pressão CO (kPa)	Pressão O_2 (kPa)	Temperatura (°C)	Xco (%)
1	20,0	300.000	1	1	150	1,2
2	20,0	300.000	1	1	175	3,8
3	20,0	300.000	1	1	200	6,9
4	5,7	1.052.631	1	2,5	150	0,9
5	5,7	1.052.631	1	2,5	175	2,5
6	5,7	1.052.631	1	2,5	200	7,7
7	2,5	2.400.000	1	4	150	0,6
8	2,5	2.400.000	1	4	175	2,5
9*	2,5	2.400.000	1	4	200	28,1
10	5,7	1.052.631	2,5	1	150	0,3
11	5,7	1.052.631	2,5	1	175	0,5
12	5,7	1.052.631	2,5	1	200	0,9
13	5,3	1.132.075	2,5	2,5	150	0,4
14	5,3	1.132.075	2,5	2,5	175	1,1
15	5,3	1.132.075	2,5	2,5	200	3,7
16	2,5	2.400.000	2,5	4	150	0,2
17	2,5	2.400.000	2,5	4	175	0,5
18	2,5	2.400.000	2,5	4	200	9,9
19	10,2	588.235	4	1	150	0,4
20	10,2	588.235	4	1	175	0,8
21	10,2	588.235	4	1	200	1,7
22	5,3	1.132.075	4	2,5	150	0,4
23	5,3	1.132.075	4	2,5	175	0,7
24	5,3	1.132.075	4	2,5	200	1,9
25	5,8	1.034.482	4	4	150	0,5
26	5,8	1.034.482	4	4	175	7,3
27	5,8	1.034.482	4	4	200	9,7
28	5,1	1.176.470	2,5	2,5	175	0,6
29	5,6	1.071.428	2,5	2,5	175	1,0
30	5,9	1.016.949	2,5	2,5	175	0,7

*Apenas no experimento 9 obteve-se conversão de CO acima de 10%

Apêndice D: Gráficos de TOF_{CO} observados versus TOF_{CO} preditos pelo Modelo 2 e pelo Modelo 3

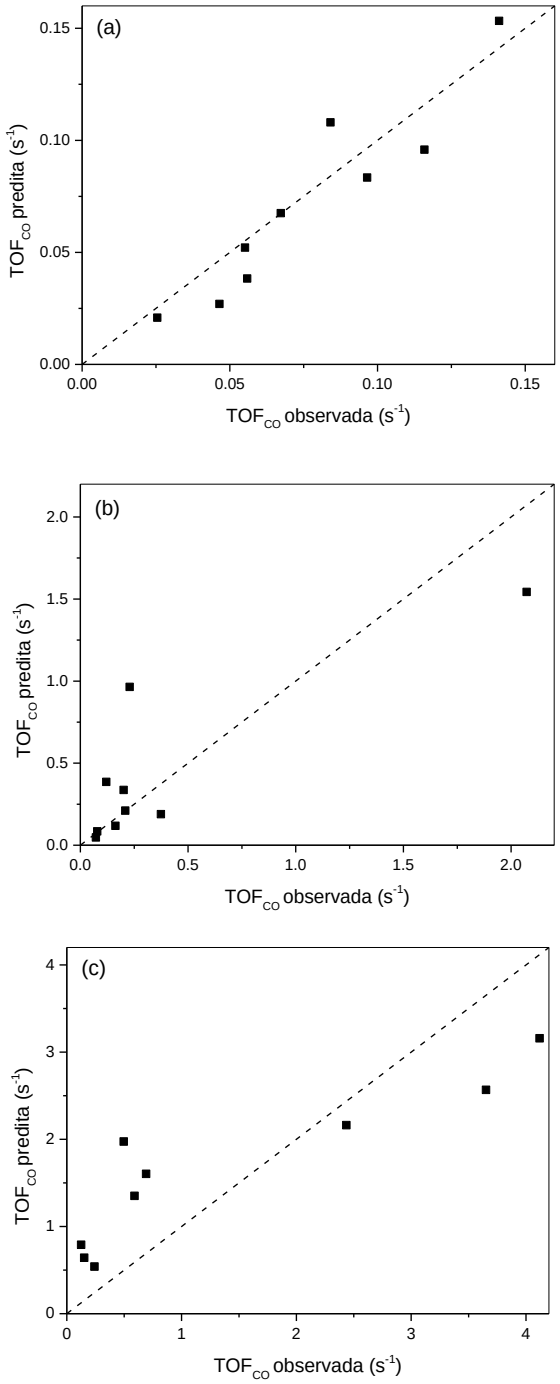


Figura 45. Valores de TOFCO observados experimentalmente versus preditos pelo Modelo 2 para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em diferentes temperaturas (a) 150ºC, (b) 175ºC e (c) 200ºC (taxas obtidas para o intervalo de pressões parciais 1-4 kPa CO; 1-4 kPa O_2).

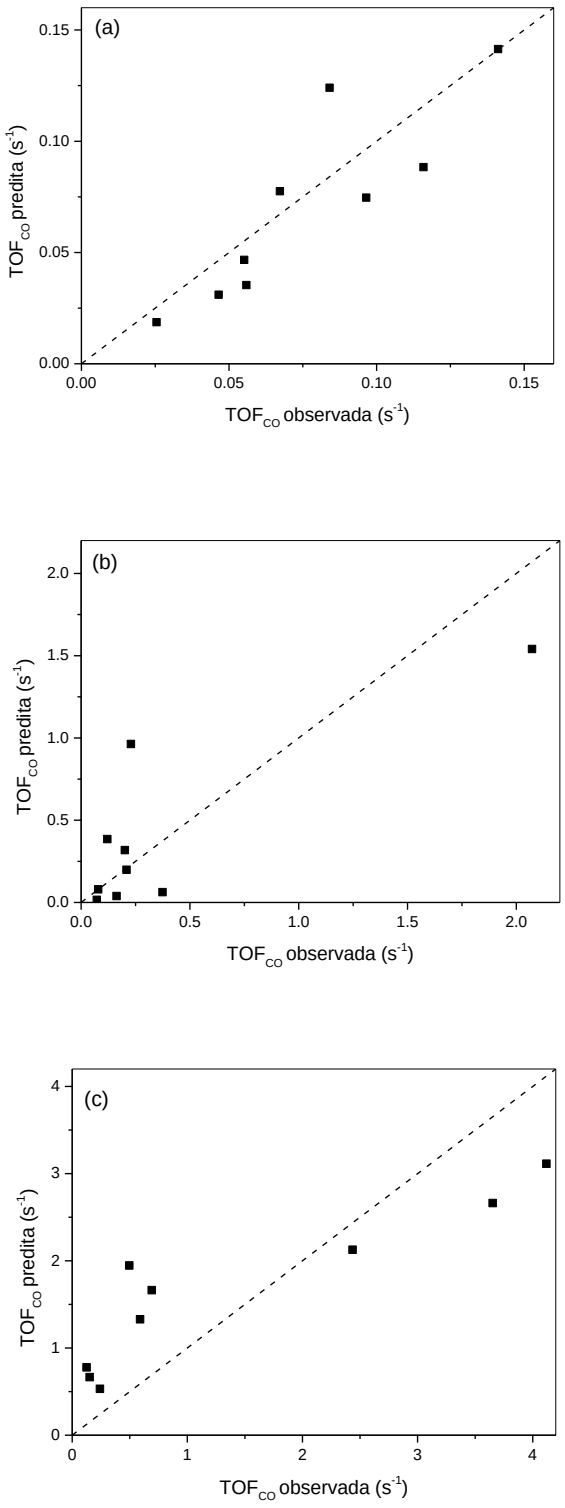


Figura 46. Valores de TOFCO observados experimentalmente versus preditos pelo Modelo 3 para o catalisador Pt/Nb_2O_5 em diferentes temperaturas (a) 150ºC, (b) 175ºC e (c) 200ºC (taxas obtidas para o intervalo de pressões parciais 1-4 kPa CO; 1-4 kPa O_2).