

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – UEM
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TATIANE CAROLINE FERRARI

ESTUDO DA REAÇÃO DE REMOÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM
CATALISADORES INDUSTRIAL E SOL-GEL À BASE DE COBRE

MARINGÁ – PR

2015

TATIANE CAROLINE FERRARI

ESTUDO DA REAÇÃO DE REMOÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM
CATALISADORES INDUSTRIAL E SOL-GEL À BASE DE COBRE

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, para a
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química, na área de
concentração de Desenvolvimento de
Processos.

Orientador: Luiz Mario de Matos Jorge

Co-orientadora: Mara Heloisa Neves
Olsen Scaliante

Maringá – PR

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F3753e Ferrari, Tatiane Caroline
Estudo da reação de remoção do monóxido de carbono com catalisadores industrial e sol-gel à base de cobre / Tatiane Caroline Ferrari. -- Maringá, 2015. 116 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
Coorientador: Prof. Dr. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Catalisador sol-gel. 3. Células a combustível. 4. Hidrogênio. 5. Monóxido de carbono. I. Jorge, Luiz Mario de Matos, coord. II. Scaliante, Mara Heloisa Neves Olsen. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Tatiane Caroline Ferrari perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Orientador / Presidente



Profª Drª Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Membro



Profª Drª Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Membro



Prof. Dr. Paulo Roberto Paraiso
Membro



Dr. Valmir Calsavara
Membro

Dedico esta dissertação de mestrado aos meus pais João Ferrari e Julia Pires Caetano Ferrari e à minha irmã Patrícia Ferrari Schuwantes, pelo carinho, amor, compreensão, e principalmente, pelo estímulo na realização desse trabalho. Dedico, em especial, a minha avó, Italina Pizzico Caetano (*in memoriam*), pelo exemplo de força e perseverança: sei que você está torcendo por mim onde estiver.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me amparar nos momentos difíceis, me dar força para superar as dificuldades, e por me permitir estar aqui hoje.

Aos meus queridos pais, Julia Pires Caetano Ferrari e João Ferrari, e à minha irmã Patrícia Ferrari Schuwantes, minha eterna gratidão pelo exemplo de luta e de valores. Sem o afeto, o apoio e a confiança de vocês não seria possível concretizar mais essa etapa.

A todos os meus familiares e padrinhos, que sempre me incentivaram, em especial, aos meus avós Italina Pizzico Caetano (*in memoriam*), Odécio Ferrari e Lídia Binatti Ferrari pelos exemplos de garra e perseverança.

Ao professor e orientador Dr. Luiz Mario de Matos Jorge, pela orientação, paciência e pelos conhecimentos compartilhados, que contribuíram de maneira significativa para o enriquecimento desse trabalho e para minha formação profissional.

À professora e coorientadora Dra. Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante, pelos conselhos e o incentivo e por acreditar na minha capacidade.

Gratidão a todos os meus amigos de Goioerê – PR (em especial à Camila Pintor), de Toledo – PR (em especial à Priscilla C. Bisognin) e de Maringá – PR (em especial à Thábata K. F. S. Freitas, Fernanda Tavares, Andresa Peixoto e Osvaldo Valarini). Longe ou perto, vocês sempre estiveram presentes e são partes imprescindíveis na realização das minhas conquistas.

Aos colegas de mestrado, pelas risadas, pelo companheirismo e pela paciência.

Aos colegas do laboratório, em especial ao Raphael Menechini Neto, à Arielle Cristina Fornari e à Isabela Dancini, por esclarecerem minhas dúvidas e estarem sempre dispostos a colaborar. E aos funcionários e técnicos do DEQ – UEM (em especial ao Valmir Calsavara) e do COMCAP (em especial à Kátia), que de alguma forma participaram da realização do trabalho.

À central de microscopia da UFPR, em especial à professora Regina de Matos Jorge, pelas análises de MEV.

Aos membros da banca, pelas correções e contribuições dadas ao trabalho.

Também aos demais professores, funcionários e colegas da UEM que contribuíram para minha formação, compartilhando seus conhecimentos e incentivando-me durante toda a caminhada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“São as nossas escolhas, mais do que as nossas capacidades, que mostram quem realmente somos.” – J.K. Rowling.

ESTUDO DA REAÇÃO DE REMOÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM CATALISADORES INDUSTRIAL E SOL-GEL A BASE DE COBRE

AUTORA: TATIANE CAROLINE FERRARI

ORIENTADOR: DSc. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

CO-ORIENTADOR: DSc. MARA HELOÍSA OLSEN SCALIANTE

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP 87020-900, Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

A reação de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction* - WGSR) tem sido muito utilizada como forma de remover o CO venenoso da corrente de hidrogênio proveniente da reforma de metanol, para aplicação em células a combustível. No presente trabalho, catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ foram utilizados para estudo dessa reação. Os catalisadores utilizados foram o comercial HiFUEL W220 e um preparado pelo método sol-gel. Os materiais foram secos e, por meio da obtenção da temperatura de calcinação pela análise de TGA-DSC, foram calcinados e caracterizados em relação a Medidas de adsorção e dessorção de N₂ que inclui: área BET, volume de poros, diâmetro de poros e isothermas de adsorção, TPR, S-TPR, DRX, TPD, MEV. Depois de calcinados, os catalisadores foram carregados no reator, reduzidos e então testados na WGSR a baixas temperaturas (200 – 250 °C). Foram realizados testes de longa duração (nos quais a temperatura e a razão molar CO/vapor d'água foram mantidas em 200°C e 1/2, respectivamente) e testes de curta duração (nos quais a temperatura foi variada entre 200 e 250°C e a razão molar CO/vapor d'água entre 1/4 e 1/2). Foram analisados a conversão de CO e o rendimento de H₂. Os produtos gasosos e líquidos que efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa. Houve produção de CO₂, H₂ e de coque em pequenas quantidades. As conversões obtidas para os testes de longa duração

foram superiores para o catalisador sintetizado pelo método sol-gel. O coque foi analisado por MEV para o catalisador industrial. Também foi realizado um balanço de carbono para identificação de coque. O catalisador sol-gel, segundo o balanço de carbono, formou menos coque. Um modelo matemático foi desenvolvido para um reator de abatimento de CO, e quatro cinéticas presentes em literatura foram aplicadas a esse modelo (elementar; AYASTUY *et al.*, 2005; AMADEO e LABORDE, 1995 e CRISCUOLI *et al.*, 2000). O modelo matemático proposto foi resolvido no MATLAB. Os comportamentos obtidos para a conversão de CO foram comparados com os dados experimentais. A cinética que apresentou um melhor ajuste para os dados do catalisador sol-gel foi a proposta por AYASTUY *et al.* (2005), para as razões molares CO/vapor d'água de $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{3}$ e a proposta por CRISCUOLI *et al.* (2000) para a razão molar de $\frac{1}{4}$. Com o melhor resultado obtido, para o mesmo tempo de contato, foi determinado o comprimento do reator necessário para que a concentração de CO decresça de 4000 mg L^{-1} , que segundo MENECHINI NETO *et al.* (2014) é a concentração média de CO na saída de um reator de reforma a vapor de metanol, até o limite de CO aceitável para aplicação em células a combustível (50 mg L^{-1}).

STUDY OF CARBON MONOXIDE REMOVAL REACTION WITH COPPER-BASED INDUSTRIAL AND SOL-GEL CATALYSTS

AUTHOR: TATIANE CAROLINE FERRARI

SUPERVISOR: DSc. LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

CO-SUPERVISOR[: DSc. MARA HELOÍSA OLSEN SCALIANTE

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP 87020-900, Maringá – PR, Brazil.

ABSTRACT

The water gas shift reaction (WGSR), has been widely used as a way to remove the poisonous CO from the hydrogen current from methanol reforming. In this study, Cu/ZnO/ Al₂O₃ catalysts were used to study this reaction. The catalysts used were commercial HiFUEL W220 and one prepared by the sol-gel method. The materials were dried, and the calcination temperature was determined by DSC-TGA analysis. The materials were calcined and characterized according to the BET area, pore diameter and pore volume, TPR, S-TPR, XRD, TPD, SEM. After calcination, the catalysts were loaded into the reactor, then reduced and tested in the WGSR at low temperatures (200-250 °C). Long duration tests have been performed (in which the temperature and the CO/steam molar ratio were kept at 200°C and 1/2, respectively). Short duration tests have been carried out temperature (between 200 and 250°C) and CO/steam molar ratio (between 1/4 and 1/2). Conversion of CO and H₂ yield were examined. Gaseous and liquid products leaving the reactor were analyzed by gas chromatography. CO₂ and H₂ were produced, along with small quantities of coke. The conversions obtained for the long-term tests were higher when the catalyst synthesized by the sol-gel method was used. The coke was analyzed by SEM for the industrial catalyst. A carbon balance for identification of coke was also carried out. According to this carbon balance, the sol-gel catalyst yielded less. A mathematical

model was developed for a CO reduction reactor and four kinetic expressions from the literature have been applied to this model (elementary, AYASTUY *et al.* (2005), AMADEO and LABORDE (1995), and Criscuoli *et al.* (2000)). The proposed mathematical model was solved in MATLAB. The behavior obtained for the CO conversion were compared with experimental data. The kinetics showed a better fit for the sol-gel catalyst data was proposed by AYASTUY *et al.* (2005) to the molar ratios CO / water vapor $\frac{1}{2}$ and $\frac{1}{3}$ and proposed by Criscuoli *et al.* (2000) molar ratio to $\frac{1}{4}$. In the best results obtained for the same contact time, the reactor was determined length required for the CO concentration decreases to 4000 mg L⁻¹, which according MENECHINI Neto *et al.* (2014) is the average concentration of CO at the exit of a reactor for methanol steam reforming, CO to the acceptable limit for application in fuel cells (50 mg L⁻¹).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da adsorção do monóxido de carbono na superfície da platina de forma: (a) linear e (b) em ponte (NICOLAI, 2006).	9
Figura 2. Representação gráfica dos níveis de energia dos orbitais moleculares do CO (Fonte: Biblioteca do Instituto de Química da Unicamp).	10
Figura 3. Ilustração do efeito do CO em uma PEMFC (Fonte: BASCHUK e LI, 2001).	11
Figura 4. Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel (BRINKER e SCHERER, 1990).	18
Figura 5. Esquema geral do processo de (a) condensação e (b) hidrólise (Fonte: PEIGHAMBARDOUST <i>et al.</i> , 2010).	19
Figura 6. Catalisador HiFUEL W220.	24
Figura 7. Aparato utilizado na preparação do catalisador sol-gel.	27
Figura 8. Secagem do catalisador no evaporador rotativo.	28
Figura 9. Aparato para secagem em alto vácuo.	29
Figura 10. Catalisador sol-gel após a secagem a vácuo.	29
Figura 11. Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC.	35
Figura 12. Tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC.	36
Figura 13. Representação esquemática do módulo reacional utilizado.	44
Figura 14. Módulo reacional utilizado.	45
Figura 15. Perfil linear apresentado pela calibração da bomba.	46
Figura 16. Representação do reator diferencial.	47
Figura 17. Armadilha para solvente e outros resíduos.	56
Figura 18. Trióxido de di nitrogênio, N ₂ O ₃ em azul na armadilha, passando para dióxido de nitrogênio, NO ₂ marrom na armadilha no centro (circulado de vermelho).	57
Figura 19. TGA e DTGA para o catalisador HiFUEL W220 (—TGA e — DTGA).	59
Figura 20. TGA e DSC do catalisador HiFUEL W220 (—TGA e — DSC).	60
Figura 21. TGA e DTGA para o catalisador sol-gel (—TGA e — DTGA).	61
Figura 22. TGA e DSC do catalisador sol-gel (—TGA e — DSC).	62
Figura 23. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o catalisador HiFUEL W220 (— Adsorção e — Dessorção).	65

Figura 24. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o catalisador sol-gel (— Adsorção e — Dessorção), sendo: (a) em escala normal e (b) ampliada.	66
Figura 25. Difratoogramas de raios X dos catalisadores: (—) HiFUEL W220 e (—) e sol-gel, nos quais: (■) Al ₂ O ₃ , (◆) CuO e (●) ZnO.	68
Figura 26. Gráfico de TPR dos catalisadores (— ZnO, — CuO, — HiFUEL W220 e — sol-gel).	69
Figura 27. Micrografias do catalisador sol-gel não calcinado, aumento de 2000x (a) e 5000x (b).	73
Figura 28. Micrografias do catalisador sol-gel calcinado, aumento de 1000x (a) e 2000x (b).	74
Figura 29. Micrografia do catalisador sol-gel calcinado, aumento de 5000x.	74
Figura 30. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 100x.	75
Figura 31. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 500x.	76
Figura 32. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 1000x.	76
Figura 33. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 2000x.	77
Figura 34. TPD dos catalisadores (—) HiFUEL W220 e (—) sol-gel.	78
Figura 35. Perfil da conversão de CO (◆) e da temperatura (■) em relação ao tempo para o teste catalítico de longa duração utilizando o catalisador HiFUEL W220.	80
Figura 36. Perfil da conversão de CO (◆) e da temperatura (■) em relação ao tempo para o teste catalítico de longa duração utilizando o catalisador sol-gel.	81
Figura 37. Conversão e produção da reforma do dimetil-éter a 320°C em catalisador em pó de Cu-Zn/Al ₂ O ₃ preparado pelo método sol-gel. Razão DME/H ₂ O = 1/4 (— H ₂ , — Dimetil éter, — CO, — Metanol, — CH ₄) (TAKEISHI e BAN, 2010).	82
Figura 38. Perfil da conversão do CO para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/2) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).	83
Figura 39. Perfil da conversão do CO para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/3) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).	84
Figura 40. Perfil da conversão do CO para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/4) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).	84
Figura 41. Rendimento de H ₂ para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/2) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).	86
Figura 42. Rendimento de H ₂ para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/3) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).	86

Figura 43. Rendimento de H ₂ para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/4) (■ HiFUEL W220 e ♦ sol-gel).....	87
Figura 44. Micrografia do catalisador HiFUEL W220 já utilizado na reação, aumento de 50x.	89
Figura 45. Micrografia do catalisador HiFUEL W220 já utilizado na reação, aumento de 50x.	89
Figura 46. Micrografia do catalisador HiFUEL W220 já utilizado na reação, aumento de 200x.	90
Figura 47. Previsão do modelo proposto, para cinéticas presentes na literatura (— elementar, — AYASTUY et al. (2005), — AMADEO E LABORDE (1995) e — CRISCUOLI et al. (2000)), frente aos dados experimentais (■ HiFUEL W220 e X sol-gel) para o teste de curta duração (razão CO/vapor d'água = 1/2).	97
Figura 48. Previsão do modelo proposto, para cinéticas presentes na literatura (— elementar, — AYASTUY et al. (2005), — AMADEO E LABORDE (1995) e — CRISCUOLI et al. (2000)), frente aos dados experimentais (■ HiFUEL W220 e X sol-gel) para o teste de curta duração (razão CO/vapor d'água = 1/3).	97
Figura 49. Previsão do modelo proposto, para cinéticas presentes na literatura (— elementar, — AYASTUY et al. (2005), — AMADEO E LABORDE (1995) e — CRISCUOLI et al. (2000)), frente aos dados experimentais (■ HiFUEL W220 e X sol-gel) para o teste de curta duração (razão CO/vapor d'água = 1/4).	98
Figura 50. Simulação da concentração de CO em função do tempo de contato e da razão CO/vapor d'água.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades operacionais e aplicação dos cinco principais tipos de células a combustível.	6
Tabela 2. Modelos de reator de leito fixo.	21
Tabela 3. Propriedades físico-químicas do catalisador HiFUEL W220.	25
Tabela 4. Rampa de ativação do catalisador.	48
Tabela 5. Reagentes gasosos utilizados para WGSR.....	52
Tabela 6. Composições dos catalisadores.	58
Tabela 7. Medidas de adsorção-dessorção de N ₂ para o catalisador HiFUEL W220 e sol-gel.....	63
Tabela 8. Quantidades de espécies redutíveis, em mol/g de catalisador.....	70
Tabela 9. Algumas propriedades texturais e estruturais dos catalisadores estudados.	71
Tabela 10. Resultados da acidez pelo TPD de NH ₃	78
Tabela 11. Erros obtidos no balanço de carbono dos dados reacionais (testes de longa duração).	91
Tabela 12. Parâmetros fornecidos por AYASTUY <i>et al.</i> (2005) para a determinação da velocidade da reação.	95

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Células a Combustível	5
2.2 Contaminação por Monóxido de Carbono das Células a Combustível	8
2.3 A reação de <i>water-gas shift</i> (WGSR) e sua utilização em células a combustível	12
2.4 Catalisadores utilizados na WGSR a baixas temperaturas	14
2.4.1 Catalisadores à base de $Cu/ZnO/Al_2O_3$	15
2.4.2 Outros catalisadores utilizados na WGSR a baixas temperaturas	16
2.5 O método de sol-gel	18
2.6 Modelagem de um reator de leito fixo	20
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1 Propriedades do Catalisador Comercial	24
3.2 Síntese do Catalisador Sol-Gel	26
3.2.1 Secagem do catalisador sol-gel	27
3.2.2 Calcinação e pastilhamento do catalisador sol-gel	29
3.3 Caracterizações dos Catalisadores	30
3.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica	30
3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	31

3.3.3 Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2 que incluem: Área BET, volume de poros, diâmetro médio de poros e isotermas e adsorção.	32
3.3.4 Difração de raios X (DRX)	37
3.3.5. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	38
3.3.6 TPR de superfícies oxidadas (s-TPR).....	39
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.3.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de NH_3	42
3.4 Aparato de Testes de Bancada.....	43
3.4.1 Calibração da bomba.....	45
3.4.2 Carregamento do reator diferencial	46
3.4.3 Secagem do catalisador <i>in situ</i>	47
3.4.4 Ativação do catalisador.....	48
3.4.5 Partida do reator	49
3.4.6 Análise dos produtos gasosos	50
3.4.7 Análise dos produtos líquidos	51
3.4.8 Análise da formação de coque	52
3.5 Ensaio Catalítico.....	52
3.6 Modelagem matemática.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 Síntese do Catalisador Sol-gel.....	56
4.2 Espectrometria de Absorção Atômica.....	57
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	58
4.4 Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2 que incluem: Área BET, volume de poros, diâmetro médio de poros e isotermas de adsorção.	63
4.4 Difração de Raios X	67
4.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)	69
4.6 TPR de superfícies oxidadas (S-TPR)	71

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
4.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	77
4.9 TESTES CATALÍTICOS.....	79
4.9.1 Testes de longa duração	80
4.9.2 Testes reacionais de curta duração.....	83
4.9.3 Análise dos produtos gasosos	87
4.9.4 Análise dos produtos líquidos.....	88
4.9.5 Análise da formação de coque	88
4.10 Cinética da Reação.....	92
5 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

Energia e sua transformação desempenham papéis críticos em nossas vidas e afetam diretamente o desenvolvimento tanto econômico quanto social de um país. Mais de 85% das nossas necessidades energéticas são satisfeitas, e continuarão a ser nas próximas décadas, a partir do consumo de combustíveis fósseis. O consumo destes combustíveis ocorre principalmente por meio de processos de combustão, que além de serem pouco eficientes (só são capazes de transformar cerca de 30% da energia química do combustível em energia e potência úteis) (BROUWER, 2010) são extremamente poluentes. Isto é um grande problema quando se leva em consideração que a segurança energética, o crescimento econômico e a proteção ambiental são fatores condutores da política nacional energética de qualquer país no mundo (STAMBOULI, 2011) o que desperta a busca por fontes energéticas que possam substituí-los. Tais fontes devem ser capazes de assegurar, ao mesmo tempo, o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente.

As células a combustível vêm ganhando grande atenção como uma alternativa interessante para geração de energia elétrica, uma vez que elas possuem alta eficiência na conversão da energia química do combustível (hidrogênio) diretamente em energia elétrica (NEPEL *et al.*, 2013). O hidrogênio é o elemento mais simples e abundante no universo e, em sua maior parte, está na forma de hidrocarbonetos e água. A quantidade de energia por unidade de massa é maior que em qualquer outro combustível: 120,7 kJ/g (SANCHES, 2009).

A célula a combustível do tipo PEM possui uma excelente densidade de potência e são altamente eficientes na conversão da energia do combustível. Além disso, podem ser operadas a baixas temperaturas e possuem uma ampla faixa de aplicações, que vão desde locomotivas até pequenos eletroportáteis (PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010; KIRUBAKARAN *et al.*, 2009).

De acordo com SANCHES (2009), a produção de hidrogênio pode ser feita por diversos processos: a partir de gás natural, petróleo, hidrocarbonetos, carvão, biomassa e lixo urbano. Uma forma significativa de produção é a reforma a vapor de metanol. Porém, nesse processo de produção a corrente de hidrogênio vem acompanhada de quantidades significativas de monóxido de carbono que causa o

envenenamento do eletrodo da célula a combustível do tipo PEM (*Próton Exchange Membrane*), diminuindo sua eficiência. Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada à reação *water-gas shift* (também conhecida como WGSR) para a remoção do CO da corrente rica em hidrogênio, gerada por reforma, para aplicação em células a combustível autônomas (GUO *et al.*, 2009).

Devido ao impacto ambiental mais favorável e conversão de energia mais eficiente, as células a combustível são vistas por muitos como a fonte de energia do século XXI, assim como o século XIX foi conhecido como idade da máquina a vapor e o século XX foi visto como a idade do motor de combustão interna (STAMBOULI, 2011). Entretanto, os desafios na produção e utilização do hidrogênio como combustível ainda são grandes e resultam da necessidade de obtenção de correntes puras de hidrogênio. Por esse motivo, células a combustível autônomas geralmente são obtidas a partir da associação de um reator de reforma a uma célula a combustível, intermediada por um sistema de eliminação do CO, que em muitos casos é um contaminante para o eletrodo das células a combustível.

Em razão do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ já possuir aplicação industrial na WGSR existe no mercado diversos fabricantes que já fornecem esse catalisador, como é o caso do HiFUEL W220, produzido pela Alfa Aesar. Entretanto, pouco se sabe sobre a utilização desses catalisadores para a aplicação no abatimento de CO em células a combustível já que, por mais que essa reação seja amplamente estudada, existem poucas citações da utilização do mesmo em artigos científicos (WIJAYAPALA *et al.*, 2014; LIANG e VESER, 2012).

Os catalisadores obtidos por meio do método da mistura química, também chamado método sol-gel, se apresentam mais ativos, seletivos, menor formação de coque e com melhor estabilidade térmica quando aplicados em muitas reações catalíticas heterogêneas (GONÇALVES *et al.*, 2013). Esse alto desempenho se deve ao fato destes catalisadores reunirem características importantes como alta porosidade, homogeneidade e área superficial específica elevada. Entretanto, não há em literatura referências quanto a utilização desse método na síntese de catalisadores à base de Cu/ZnO/Al₂O₃ para aplicação na WGSR.

O presente trabalho tem como objetivo contribuir ao projeto de sistemas de geração de energia elétrica baseados em células a combustível por meio da realização do abatimento do monóxido de carbono na presença de catalisador industrial e sol-gel a base de cobre. Com base no exposto acima, os seguintes objetivos foram almejados:

- ▶ Sintetizar um catalisador com composição próxima à do catalisador industrial HiFUEL W220 pelo método sol-gel;
- ▶ Caracterizar os materiais catalíticos por Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Medidas de adsorção e dessorção de N_2 que inclui: área BET, volume de poros, diâmetro de poros e isotermas de adsorção, Difração de Raios X (DRX), Redução a Temperatura Programada (TPR), Redução a Temperatura Programada de Superfícies Oxidadas (S-TPR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dessorção a Temperatura Programada (TPD);
- ▶ Avaliar o comportamento do catalisador industrial e do catalisador sol-gel em um reator diferencial de leito fixo.
- ▶ Levantar dados experimentais para a conversão do monóxido de carbono variando a temperatura e a razão molar CO/vapor d'água.
- ▶ Desenvolver um modelo matemático que represente essa reação, aplicar quatro equações escolhidas em literatura já utilizadas para descrever o comportamento da WGS a baixa temperatura e, dentre essas, determinar a que melhor representa os resultados obtidos para a WGS através da utilização do modelo.

No decorrer desta pesquisa os seguintes trabalhos foram apresentados:

1. **FERRARI, T. C.**; MENECHINI NETO, R.; SCALIANTE, M. H. N. O.; JORGE, L. M. M. Modelagem e simulação do abatimento de CO a baixas e médias temperaturas para a aplicação em uma célula a combustível autônoma. Engevista (UFF). ISSN 1415-7314. Aceito em 24 de outubro de 2014. Publicação no segundo número de 2015.
2. **FERRARI, T. C.**; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; SCALIANTE, M. H. N. O.; JORGE, L. M. M. Modelagem e simulação da reação de water-gas shift a baixas

e médias temperaturas para aplicação em células a combustível autônomas. Aceito para publicação em 31 de outubro de 2014. I Encontro de Pesquisa da FATEB. Previsão de lançamento para março de 2015.

3. **FERRARI, T. C.;** MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; LENZI, G. G.; SCALIANTE, M. H. N. O.; JORGE, L. M. M. Uma revisão sobre a importância da reação de *water-gas shift* em células a combustível autônomas. Aceito para publicação em 30 de outubro de 2014. I Encontro de Pesquisa da FATEB. Previsão de lançamento para março de 2015.
4. **FERRARI, T. C.;** FORNARI, A. C.; MENECHINI NETO, R.; SCALIANTE, M. H. N. O.; JORGE, L. M. M. Modelagem e otimização de uma unidade de abatimento de CO de uma célula a combustível autônoma. 2014. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis – SC.
5. **FERRARI, T. C.;** FORNARI, A. C.; CAMARGO, M. O.; MENECHINI NETO, R.; JORGE, R. M. M.; SCALIANTE, M. H. N. O.; JORGE, L. M. M. Caracterização de catalisadores utilizados na reação shift. 2014. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis – SC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a Combustível

A primeira célula a combustível foi inventada em 1839 por Sir William Robert Grove (um advogado inglês que virou cientista), apesar de que nenhum uso prático foi encontrado para essa tecnologia por mais de um século. A General Electric Company (GE) começou a desenvolver células a combustível do tipo PEMFC (do inglês, *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*) na década de 1950 e ganhou o contrato para a missão espacial Gemini em 1962. Apesar de muitos avanços terem sido realizados durante as últimas décadas, muitos desafios, como a redução de custos e melhoria da durabilidade mantendo o desempenho, aparecem como fatores limitantes para comercialização de células a combustível (WANG *et al.*, 2011).

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com diferentes critérios. O mais comum é que as células a combustível sejam classificadas e nomeadas com base na natureza do eletrólito utilizado na célula de combustível (PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010; XIANGUO, 2006). Assim, com base neste critério, células a combustível incluem os seguintes tipos: (1) células a combustível alcalinas (AFC) com o eletrólito solução alcalina, (2) células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) com solução ácida de eletrólitos, (3) células a combustível de eletrólito polimérico sólido (PEMFC) onde o eletrólito consiste em uma membrana de troca de prótons, (4) células a combustível de carbonato fundido (MCFC) com eletrólito de sal de carbonato fundido e (5) células a combustível de óxido sólido (SOFC) com íons de cerâmica conduzindo eletrólitos na forma de óxido sólido. A Tabela 1, a seguir, retirada de PEIGHAMBARDOUST *et al.* (2010) resume a operação e as propriedades de aplicação desses cinco tipos principais de células a combustível.

Tabela 1. Propriedades operacionais e aplicação dos cinco principais tipos de células a combustível.

Tipo de célula a combustível	Temperatura de operação (°C)	Densidade de potência (mW/cm ²)	Eficiência do combustível (%)	Tempo de vida (h)	Custo de capital (\$/kW)	Área de aplicação
AFC	60 – 90	100 – 200	40 – 60	>10000	>200	Espaço, móveis
PAFC	160 – 220	200	55	>40000	3000	Geração de energia distribuída
PEMFC	50 – 80	350	45 – 60	>40000	>200	portáteis, móveis, estacionários
MCFC	600 – 700	100	60 – 65	>40000	1000	Geração de energia distribuída
SOFC	800 – 1000	240	55 – 65	>40000	1500	geração de energia no local

Fonte: PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010.

Dentre os vários tipos de células a combustível citadas acima, as do tipo *Próton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) têm recebido grande destaque nos últimos anos. Nessas células, o eletrólito é uma membrana condutora iônica, e os eletrodos são compostos de uma matriz hidrofóbica de carbono impregnada com platina altamente dispersa. O H₂ é consumido no ânodo, gerando elétrons e íons hidrogênio, enquanto no cátodo o oxigênio se combina com os íons hidrogênio para produzir água.

As células a combustível do tipo PEM também apresentam algumas vantagens, como a não necessidade de altas temperaturas para operação, podendo ser operadas com relativa facilidade, a alta densidade de potência, a eficiência elevada e a operação flexível (fácil "liga e desliga") (PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010; KIRUBAKARAN *et al.*, 2009; SANTORO, 2004). Além disso, as células a combustível também possuem um forte apelo ambiental, muito importante na atualidade.

Como desvantagens das células a combustível pode-se citar o custo elevado do catalisador de platina e a sensibilidade a impurezas como o CO (sensível a CO em quantidades que variam entre 0,2 e 100 mg L⁻¹) (BOLLMANN *et al.*, 2008; MENDES *et al.*, 2010; FU *et al.*, 2011; BENDER *et al.*, 2013; COLUSSI *et al.*, 2014), exigindo etapas de purificação para hidrogênio proveniente de reforma de hidrocarbonetos e alcoóis, e a baixíssima tolerância a partículas de enxofre (NARUSAWA *et al.*, 2003; SANTORO, 2004; KIRUBAKARAN *et al.*, 2009).

Sabe-se que o hidrogênio (H₂) tem um grande potencial como fonte de energia, principalmente como combustível para aplicações em células a combustível. No entanto, a fim de que uma economia baseada em H₂ se desenvolva, algumas questões importantes em relação à produção, transporte e armazenagem desse gás precisam ser abordadas (TESSER *et al.*, 2009; DEMIRCI *et al.*, 2010), já que o hidrogênio é um elemento químico altamente reativo, normalmente apresenta-se no estado gasoso, necessita de altas pressões para o armazenamento e quando fora de controle se torna um potente explosivo. Uma solução seria a utilização de combustíveis líquidos como precursores de hidrogênio para a obtenção deste combustível de forma segura *in situ*.

A reforma catalítica de hidrocarbonetos, alcoóis ou outros se apresenta vantajosa já que fornece uma mistura de gases ricos em hidrogênio que podem ser alimentados na célula a combustível. Há uma série de técnicas de reforma disponíveis, incluindo a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. A reforma a vapor do metanol constitui uma rota promissora, atingindo uma elevada concentração de hidrogênio no gás produzido a uma baixa temperatura de reforma (KIM, 2009).

O metanol, nos dias de hoje, é quase que exclusivamente derivado de recursos fósseis, como gás natural, carvão, petróleo, nafta, entre outros. Entretanto, a produção de biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica é uma alternativa (ANDERSSON *et al.*, 2014) que torna esse combustível muito atraente, e com um apelo ambiental, para aplicação como fonte de hidrogênio em células a combustível. Além disso, esse combustível líquido oferece vantagens como: boa relação hidrogênio-carbono (4:1), é livre de ligações do tipo carbono-carbono, possui uma alta capacidade de produção de H₂, encontra-se na forma líquida à temperatura

ambiente e pressão atmosférica, apresenta um rápido tempo de recarga e é de fácil manejo (HAN e PARK, 2002; KOLB *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2007; TESSER *et al.*, 2009; CHEIN *et al.*, 2012). Entretanto, o gás de mistura resultante dessa reação contém porcentagens de CO incompatíveis com o ânodo à base de platina utilizado na tecnologia da célula a combustível do tipo PEMFC. O monóxido de carbono adsorve fortemente na platina, envenenando os sítios ativos da célula (YACCATO *et al.*, 2010; VELÁZQUEZ-PALENZUELA *et al.*, 2011).

Para evitar o envenenamento dos eletrodos da célula, o combustível H₂ deve possuir uma alta pureza. Grande parte dos trabalhos em literatura focam em níveis de concentração de monóxido de carbono entre 10 e 100 mg L⁻¹. Nessas concentrações foi observada perda significativa de desempenho. No entanto, já se acredita que os limites de concentração desse contaminante para manter o nível de desempenho aceitável para uma célula a combustível deva ser menor que 0,2 mg L⁻¹ (BENDER *et al.*, 2013), de modo que alguns métodos de purificação devem ser adicionados para atingir esse objetivo. Todavia, a reação *water-gas shift* é geralmente proposta devido a duas principais vantagens:

- 1) Permite a redução do teor de CO para níveis muito baixos;
- 2) Aumenta o rendimento em H₂.

2.2 Contaminação por Monóxido de Carbono das Células a Combustível

O monóxido de carbono é considerado uma das impurezas mais indesejadas para a célula a combustível, por diminuir o desempenho da célula a combustível. Isso ocorre devido ao fato do CO se adsorver preferencialmente e irreversivelmente sobre o catalisador de platina (Pt), dificultando a reação de oxidação de hidrogênio (HOR). Este último fenômeno é conhecido como "envenenamento por CO" (PÉREZ *et al.*, 2014). Além disso, é muito difícil obter uma concentração de CO de 50 mg L⁻¹. Imagine então obter 0,2 mg L⁻¹, que é, segundo experiências realizadas para apoiar o projeto de hidrogênio (SAE J2719 e BENDER *et al.*, 2013) o valor necessário para tornar viável a utilização do hidrogênio da reforma em uma célula a combustível.

Observa-se na Figura 1 que o CO se adsorve preferencialmente de duas maneiras no átomo metálico; adsorção vertical ou linear e em forma de ponte. Uma forma simples de ver essa ligação é tratar o par isolado no átomo de carbono como uma base de Lewis σ (um doador de par de elétrons) e o orbital antiligante vazio do CO como um ácido de Lewis π (um receptor de par de elétrons). Dessa forma, a ligação pode ser considerada como composta de duas partes: uma ligação σ do ligante (CO) para o átomo metálico (adsorção vertical ou linear) e uma ligação π do átomo metálico para o ligante (adsorção em forma de ponte) (SHRIVER E ATKINS, 2008).

A configuração de adsorção linear utiliza apenas um sítio de platina, o que facilitaria a posterior oxidação do CO. Além disso, como o monóxido do carbono não é muito nucleofílico, a ligação σ a um átomo de metal é fraca. Uma configuração em ponte utiliza dois sítios de platina, formando assim uma configuração mais estável da estrutura, evidenciada também pelo fato da carbonila dos metais de transição (no caso a platina) ser muito estável levando a ligação π a ser muito forte, e tornando mais difícil sua possível oxidação (SHRIVER E ATKINS, 2008).

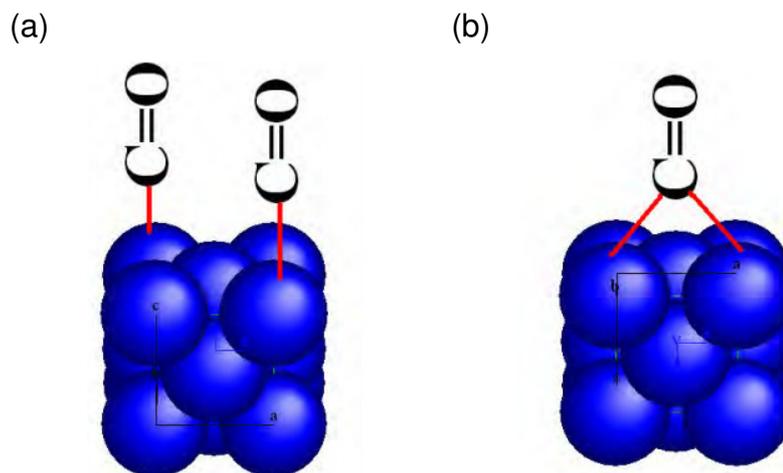


Figura 1. Representação esquemática da adsorção do monóxido de carbono na superfície da platina de forma: (a) linear e (b) em ponte (NICOLAI, 2006).

Uma descrição mais formal dessa ligação é fornecida pelo diagrama de orbitais moleculares para o CO, apresentado na Figura 2. O carbono possui quatro

elétrons na camada de valência ($2s^2 2p^2$). Já o oxigênio possui seis ($2s^2 2p^4$). Pelo diagrama de orbitais podemos perceber que as interações $2s$ com $2p_x$ resultam em ligações σ , enquanto as interações $2p_y$ e $2p_z$ resultam na π . Quando o CO atua como ligante ocorre a transferência de elétrons do orbital 3σ do CO para a banda d desocupada ou parcialmente ocupada do metal. O outro efeito é a retro-doação de elétrons do metal aos orbitais 2π (antiligantes) do CO. De acordo com o mecanismo de adsorção acima mencionado, dependendo do grau de retro-doação da transferência eletrônica, a ligação CO–metal terá maior ou menor força de adsorção (FARIAS *et al.*, 2009). Isso explica, por exemplo, como o Cu e o Zn, que também são metais de transição, estão presentes nos catalisadores utilizados para a WGSR. Supõe-se aqui que a ligação do CO nesses metais ocorre, preferencialmente, na forma linear. Assim, o CO não desativa esses catalisadores.

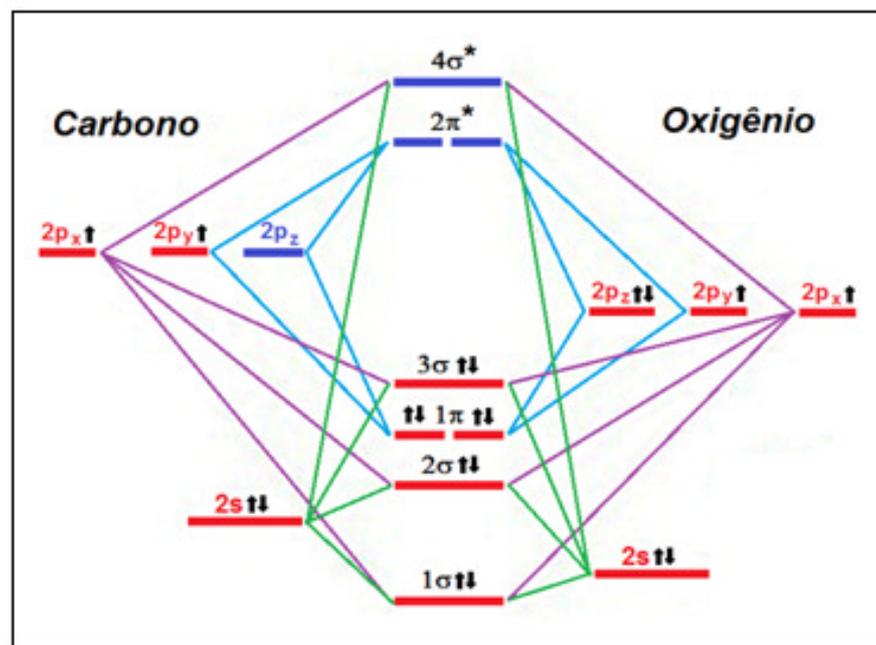


Figura 2. Representação gráfica dos níveis de energia dos orbitais moleculares do CO (Fonte: Biblioteca do Instituto de Química da Unicamp).

OETJEN *et al.* (1996) examinaram o efeito da concentração de CO no desempenho de uma célula PEMFC por meio de testes de bancada para a obtenção de curvas de polarização. Polarização é o termo adotado para se referir à diferença entre o potencial elétrico teórico e o potencial experimental de uma célula. Essa

diferença, proveniente de perdas irreversíveis, pode ser traduzida como uma diminuição na eficiência da célula (HANDBOOK OF FUEL CELL, 2003). Assim, a curva de polarização ou curva $V - i$ (potencial em função da densidade de corrente) representa o desempenho efetivo de uma célula a combustível (CUNHA, 2009).

No experimento mostrado por BASCHUK e LI (2001) a temperatura de operação da célula foi mantida constante (80°C) e a concentração de CO na corrente de hidrogênio variou em 25, 50, 100 e 250 mg L^{-1} . A Figura 3 ilustra o envenenamento de uma PEMFC por monóxido de carbono:

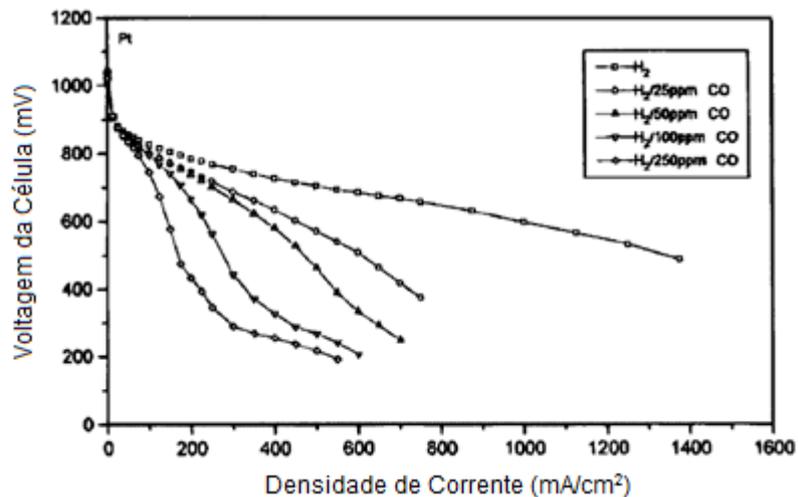


Figura 3. Ilustração do efeito do CO em uma PEMFC (Fonte: BASCHUK e LI, 2001).

É notório que pequenas quantidades de CO presentes no hidrogênio são suficientes para causar perdas significativas no rendimento da célula, quando comparado com o rendimento obtido com o hidrogênio puro. Este fato é indicativo de que o CO, neste caso, age como veneno catalítico.

No entanto, apesar dos grandes avanços relacionados com a compreensão do envenenamento do catalisador da célula a combustível por CO ainda há uma notável falta de informação sobre o impacto do CO na durabilidade da célula a combustível. Há pelo menos duas questões que precisam ser estudadas com maiores detalhes. A primeira questão é a dinâmica do envenenamento por CO em relação à carga de catalisador. Essa questão é importante principalmente quando se leva em conta o custo da platina. De acordo com GASTEIGER *et al.* (2004), apenas

0,05 mg de Pt cm⁻² seriam necessárias na ausência de impurezas na corrente de alimentação do hidrogênio. Apesar disso, as células a combustível empregadas atualmente incorporam cargas maiores do ânodo de Pt (PÉREZ *et al.*, 2014).

HASHIMASA *et al.* (2010) e ANGELO *et al.* (2010) também contribuíram para a compreensão do efeito da carga do catalisador no envenenamento da platina pelo monóxido de carbono. Entretanto, apesar da importância da carga de catalisador no envenenamento, em grande parte dos estudos realizados nessa área foram utilizadas cargas pouco relevantes de platina (> 0,3 mg Pt cm⁻²), principalmente devido ao seu elevado custo.

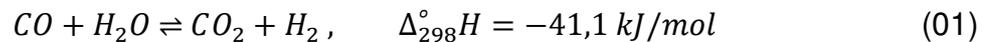
A segunda questão que deve ser estudada em maior detalhe é o efeito da taxa estequiométrica de H₂ sobre o envenenamento por CO. Observa-se que na maior parte dos estudos foi utilizada apenas uma concentração de combustível (MURAHASHI *et al.*, 2009; RESHETENKO *et al.*, 2012; BENDER *et al.*, 2013), que não corresponde ao sistema real de um sistema de reforma a vapor de metanol, por exemplo, que pode operar com diferentes concentrações de monóxido de carbono na corrente de alimentação de hidrogênio (PÉREZ *et al.*, 2014). Isso acontece pois em reformadores de metanol não é possível controlar a formação de CO a uma taxa fixa, logo, a concentração desse potente veneno para o catalisador será variável ao longo da entrada de hidrogênio na célula.

2.3 A reação de *water-gas shift* (WGSR) e sua utilização em células a combustível

A WGSR foi descoberta e referida pela primeira vez na literatura no final do século XIX. Anos mais tarde, em 1913, a WGSR encontrou aplicação industrial na produção de gás de síntese, como uma parte do processo de Haber-Bosch para a fabricação de amônia (HABER, 1966). Uma vez que o catalisador para síntese de amônia é desativado por óxidos de carbono, a WGSR tornou-se um passo importante para converter o CO para H₂. O design mais comum e econômico para essa reação foi realizá-la em uma única etapa, em temperaturas em torno de 450-600°C, e empregando como catalisador óxido de Fe estabilizado em óxido de Cr (nesse processo, a concentração de saída de CO era menor que 10000 mg L⁻¹). A

próxima evolução do processo foi a introdução de um catalisador de segundo estágio, a temperaturas em torno de 320-360°C utilizando-se do mesmo catalisador. O sistema de duas fases reduziu o nível de CO a 3000-4000 mg L⁻¹. Com a descoberta na década de 1960 da WGSR a baixa temperatura um teor de CO < 0,5% foi alcançado na corrente de reforma (ANDREW, 1970). Neste contexto, pode-se observar a reação de *water gas shift* desempenhando um importante papel nas aplicações industriais (BOLLMANN *et al.*, 2008).

Nos últimos tempos, a crescente preocupação ambiental trouxe uma nova dimensão ao papel da reação de *water-gas shift* (WGSR) como um complemento aos reatores de reforma catalítica visando à remoção do CO venenoso do gás de hidrogênio reformado para aplicação em células a combustível (GUO *et al.*, 2009; YACCATO *et al.*, 2010, BABITA *et al.*, 2011), como mostrado pela Equação (01) a seguir.



Observa-se atualmente que a WGSR geralmente ocorre em dois reatores: o primeiro (*High Temperature Shift - HTS*) operando em alta temperatura, entre 300-450°C, e o segundo (*Low Temperature Shift - LTS*) entre 160-270°C. Segundo LIMA *et al.* (2012) e ENCARNACIÓN (2014), reatores LTS geralmente utilizam catalisadores à base de cobre. As composições típicas incluem óxidos de Cu, Zn, Cr e Al. Recentemente foram desenvolvidos catalisadores que podem ser submetidos a temperaturas médias em torno de 300°C também à base de Cu. Porém, o cobre é mais sensível à sinterização térmica, e não deve ser submetido a temperaturas mais elevadas.

A conversão de equilíbrio do CO é dependente, em grande parte, da temperatura de reação já que a reação é exotérmica, logo, a temperatura mais baixa é preferida para maior remoção de CO. Além disso, as temperaturas mais baixas são favoráveis do ponto de vista de economia de vapor. Por outro lado, do ponto de

vista da cinética, os gases reagentes não são suficientemente ativos para atingir o equilíbrio químico a baixa temperatura tornando necessária a utilização de catalisadores altamente ativos e estáveis (SHISHIDO *et al.*, 2006; MENDES *et al.*, 2010). Tendo em vista a gama de pressões utilizadas para a produção de H₂, o efeito da pressão de reação não afeta o equilíbrio da WGSR porque não há variação no número de mols durante o curso da reação (MENDES *et al.*, 2010). Por esse motivo a WGSR é realizada em dois ou três estágios. O primeiro trabalha em temperaturas mais elevadas, favorecendo o consumo de CO e minimizando o volume do leito. Nas fases seguintes tem lugar temperaturas mais baixas para a obtenção de conversões mais elevadas, que estão limitadas pelo equilíbrio da reação.

O interesse econômico em aumentar a produção de hidrogênio faz crescer o interesse de diversos pesquisadores em relação à química e a catálise WGSR, objetivando o desenvolvimento de materiais catalíticos que apresentem conversões de monóxido de carbono superiores às obtidas com os catalisadores comerciais de Cu/ZnO/Al₂O₃, alta atividade e estabilidade catalítica, fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico (SOUZA, 2004; COSTA *et al.*, 2006).

A WGSR é, segundo KORYABKINA *et al.* (2003), a etapa que requer maior volume de catalisador no processamento de combustível, devido à sua cinética lenta nas temperaturas em que o equilíbrio é favorável. Esse fator, que agrega valor ao processo, em conjunto com a demanda crescente por tecnologias cada vez mais flexíveis e que permitam o processamento de fluxos de diversas procedências (e composições variadas), a diferentes temperaturas, existe o interesse pelo desenvolvimento de um material catalítico único capaz de catalisar a WGSR com eficiência, em diferentes condições de operação. É desejável a operação a temperaturas baixas, com a finalidade de reduzir os custos com energia e de aumentar a vida útil do catalisador pela diminuição da severidade da operação.

2.4 Catalisadores utilizados na WGSR a baixas temperaturas

O interesse renovado na WGSR devido a sua aplicação em células a

combustível tem trazido à tona a demanda por catalisadores mais eficientes e seguros para aplicações estacionárias. Para isso, buscam-se materiais mais ativos, estáveis e seletivos em relação ao CO e ao H₂.

A atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores dependem diretamente da estrutura, que é grandemente afetada pela composição e as condições de síntese, incluindo o método de preparação (EHTESHAMI e CHAN, 2013).

2.4.1 Catalisadores à base de Cu/ZnO/Al₂O₃

Os catalisadores mais utilizados na WGSR LT (que inclusive já possuem aplicações industriais) são os constituídos por uma mistura de CuO, ZnO e Al₂O₃ e têm sido aplicados desde a década de 60 (ANDREW, 1970). A fase ativa nesses catalisadores são os cristalitos de cobre metálico. O ZnO fornece estabilidade estrutural ao catalisador, enquanto a Al₂O₃ auxilia na dispersão do cobre metálico, dificultando a sinterização dos cristalitos de Cu e aumentando a resistência térmica e mecânica dos catalisadores. A Al₂O₃ se apresenta como um suporte interessante já que possui um alto ponto de fusão e um baixo coeficiente de expansão térmica (boa estabilidade térmica), boa interação com metais de transição, além de possuir um baixo custo (SPENCER, 1999; CRISAN *et al.*, 2011; ENCARNACIÓN, 2014).

O catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ utilizado industrialmente é tradicionalmente preparado por um método de co-precipitação, resultando em uma alta dispersão de Cu com consequente atividade catalítica elevada (SPENCER, 1999; NISHIDA *et al.*, 2008; MADON *et al.*, 2011). Podem ser utilizados na sua preparação os nitratos de Cu, Zn, Al com carbonato de sódio. Por vezes, aluminato de sódio também é utilizado. Este precipitado é filtrado, lavado para remover sódio, seco, e calcinado para decompor os carbonatos e nitratos. O catalisador pode também ser preparado com o pó de alumina (SCHÜTH, 1997; MADON *et al.*, 2011).

GRENOBLE e ESTADT (1981) testaram catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina, entre outros metais de transição, na WGSR. Os pesquisadores mostraram que o cobre é 119 vezes mais ativo do que o níquel. As

condições experimentais por eles adotadas foram: pressão parcial de CO de 24,3 kPa, pressão parcial de água igual a 31,4 kPa e temperatura reacional variando entre 50 e 300 °C.

KORYABKINA *et al.* (2003) mostraram que a adição de ZnO não provoca aumentos na velocidade de reação por unidade de área de cobre exposto, ou seja, ele não é um promotor. Os autores concluíram que a reação ocorre somente no cobre, o sítio mais ativo desses catalisadores. CAMPBELL E DAUBE (1987) já haviam afirmado que o cobre metálico é o elemento mais ativo na WGSR.

2.4.2 Outros catalisadores utilizados na WGSR a baixas temperaturas

Atualmente os catalisadores mais estudados para a reação *shift* são à base de Cu ou Pt (KORYABKINA *et al.*, 2003). No entanto, os catalisadores à base de Cu são mais viáveis economicamente, além de que, o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, por exemplo, exibe uma elevada atividade catalítica, mesmo em temperaturas entre 200 e 300°C (TANAKA *et al.*, 2003). Óxido de cobre já é utilizado em catalisadores comerciais para WGSR, no entanto, a procura de melhoria das propriedades físico-químicas do sistema catalítico tem sido objeto de vários estudos (FUENTES *et al.*, 2011; MACIEL *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2014). Entretanto os catalisadores industriais para a WGSR (com sistemas de Cu, Zn, Al) não têm estabilidade mecânica suficiente durante os ciclos de iniciação-desligamento e irão desativar rapidamente quando expostos ao ar ou água líquida. Catalisadores à base de platina têm baixa atividade em temperaturas inferiores a 250 °C, e, assim como catalisadores comerciais estão sujeitos a desativação durante os ciclos de desligamento e inicialização. Por estas razões, o desenvolvimento de materiais ativos, eficazes e de custo baixo ainda está sob investigação (COLUSSI *et al.*, 2014).

O sistema de CuO/CeO₂ tem sido extensivamente estudado para aplicação na WGSR. Os bons resultados observados durante a utilização desses catalisadores são apontados como resultado da elevada dispersão de cobre metálico que é

favorecida pela presença de óxido de cério (MACIEL *et al.*, 2011; JEONG *et al.*, 2014).

O interesse em catalisadores com metais nobres (preciosos) tem crescido nos últimos anos como um potencial substituto em muitas formulações de catalisadores para a WGSR (ZUGIC *et al.*, 2014). Juntamente com melhores modelos de catalisadores de Cu/ZnO, os metais como platina e ouro são promissores, quando altamente dispersos sobre um suporte, tal como óxido de cério, dióxido de zircônio ou óxido de ferro. (ANDREEVA *et al.*, 2002; SCHULZ *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013; HOSSAIN E AHMED, 2013; COLUSSI *et al.*, 2014; HINOJOSA-REYES *et al.*, 2014).

Os catalisadores de metais preciosos aplicados na WGSR descritos na literatura envolvem também platina, paládio e ródio suportados sobre uma vasta gama de materiais, incluindo óxido de cério, dióxido de zircônio, óxidos de terras raras, alumina, titânia (IWASA *et al.*, 1995; BUNLUESIN *et al.*, 1998; IGARASHI E IIDA, 2006; KUGAI *et al.*, 2013; SHINDE e MADRAS, 2013; COLUSSI *et al.*, 2014; HAKEEM *et al.*, 2015). Outros sistemas contendo rutênio como suporte também foram relatados (UTAKA *et al.*; 2003; XU, *et al.*, 2012).

A utilização de metais preciosos suportados tem sido considerada uma abordagem válida para a preparação de materiais duráveis e ativos, além de oferecerem algumas vantagens. Estes incluem a eliminação do passo de ativação *in situ* do catalisador, uma maior tolerância às variações de temperatura, a redução do tamanho e do peso dos reatores, e o prolongamento do tempo de vida dos catalisadores (YACCATO *et al.*, 2010).

Outra possibilidade para o melhoramento das características dos catalisadores já empregados na WGSR, ou seja, à base de Cu/ZnO/Al₂O₃, seria a sintetização pelo método sol-gel. Essa representa uma alternativa vantajosa para a síntese de catalisadores, pois conduz a materiais mais homogêneos, com alta porosidade e dispersão da fase ativa quando aplicados nas reações de hidrogenação do ácido oleico (SANTOS, 1999), na reforma a vapor de metano (GONÇALVES *et al.*, 2006) e na redução de NO com propano (COLPINI *et al.*, 2013). Entretanto, não há referências sobre a utilização desta técnica para a síntese de catalisadores aplicados na reação de *water-gas shift*.

2.5 O método de sol-gel

O processo sol-gel, também conhecido como pectização, refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol, onde o meio de dispersão é líquido e a fase dispersa é sólida, para um sistema gel, onde o meio de dispersão é sólido e a fase dispersa líquida (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Na química do processo sol-gel as reações de hidrólise e condensação do precursor permitem uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, também chamada de sol, levar à subsequente formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensão coloidal, ou líquida ou gasosa, que também forma uma rede tridimensional interconectada (DISLICH, 1984; MORAIS, 2002). Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel por meio de secagem a pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica (BRINKER e SCHERER, 1990) como mostra a Figura 4.

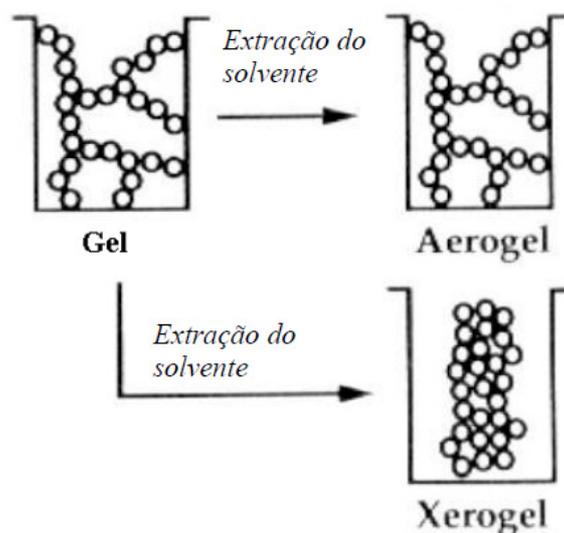
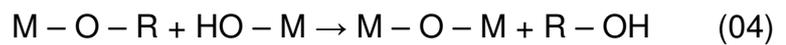
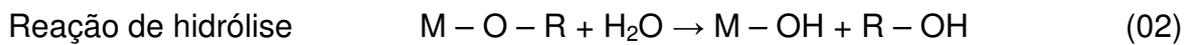


Figura 4. Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel (BRINKER e SCHERER, 1990).

Os sóis são geralmente preparados utilizando-se precursores metálicos. Estes compostos metálicos orgânicos são insolúveis em água, porém solúveis em solução alcoólica. A reação de polimerização começa pela adição de água na fase sol. Este processo será feito por duas reações principais: hidrólise e condensação (PEIGHAMBARDoust *et al.*, 2010). Estas reações são apresentadas a seguir pelas Equações (02), (03) e (04):



Nas reações acima, R representa os grupos alquil, tais como metil, etil, propil, entre outros. A Figura 5 mostra o esquema geral dos processos de hidrólise e condensação.

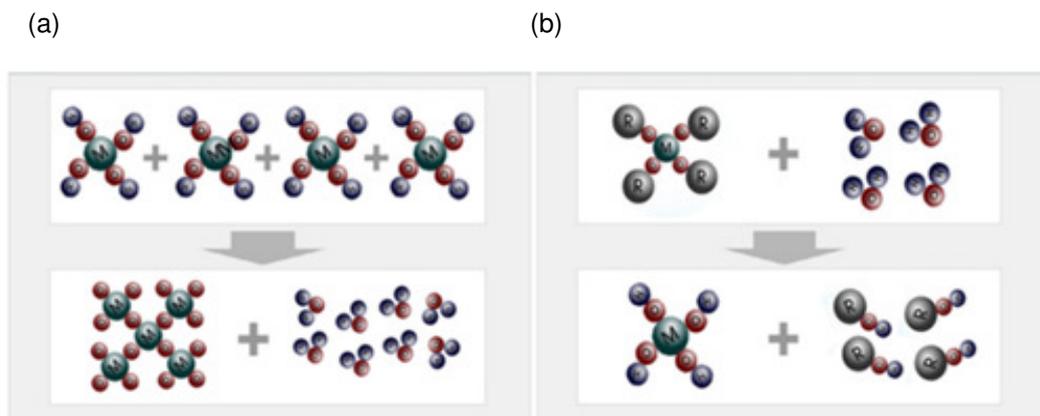


Figura 5. Esquema geral do processo de (a) condensação e (b) hidrólise (Fonte: PEIGHAMBARDoust *et al.*, 2010).

O método sol-gel apresenta um custo relativamente baixo quando comparado a outros métodos como a Deposição Química a Vapor e a Epitaxia de Feixe Molecular (AVELLANEDA, 1995) além de abrir um leque de possibilidades para a produção de novos materiais. Entretanto, o método também apresenta algumas desvantagens, como a grande contração do material durante o processo de secagem e um tempo prolongado para a obtenção do produto final (BRINKER E SCHERER, 1990).

Catalisadores preparados pelo método sol-gel aplicados nas reações de reforma de metano e hidrocarbonetos líquidos tem atraído a atenção de vários pesquisadores nos últimos anos (GONÇALVES *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2008; XIE *et al.*, 2013).

2.6 Modelagem de um reator de leito fixo

Os reatores de leito fixo são amplamente difundidos no meio industrial, e são aplicados principalmente em reações de fase gasosa e para a produção em larga escala envolvendo processos diversos, como a oxidação de etileno e a hidrogenação/desidrogenação de benzeno (ANDRIGO *et al.*, 1999; ALCÂNTARA, 2006).

Além disso, embora cada tipo de reator apresente suas próprias vantagens e desvantagens, os reatores de leito fixo são simples de construir e operar e as partículas de catalisador têm menor atrito devido ao leito estacionário de catalisador (HALLAC, 2014).

O desenvolvimento e implantação da engenharia das reações químicas como uma disciplina reconhecida e o aumento das possibilidades computacionais e o respectivo avanço tecnológico têm conduzido à exploração extensiva de projeto e desenvolvimento de reatores, tanto no estado estacionário quanto no estado não estacionário (FROMENT *et al.*, 1990).

Os modelos para os reatores de leito fixo podem ser subdivididos em duas classes: pseudo-homogêneos e heterogêneos, podendo ainda ser classificados

como unidimensionais ou bidimensionais, com ou sem dispersão axial. Essas categorias são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos de reator de leito fixo.

	Pseudo – Homogêneos	Heterogêneos
	$T = T_s$	$T \neq T_s$
	$C = C_s$	$C \neq C_s$
Unidimensional	Básico, ideal	+ gradientes interfaciais
	+ dispersão axial	+ gradientes intrapartícula
Bidimensional	+ dispersão radial	+ dispersão radial

Fonte: LIMA, 2011.

O índice s está relacionado à condição na superfície do catalisador.

Os modelos pseudo-homogêneos procuram não separar as equações de conservação para fluido e catalisador, ao contrário dos modelos heterogêneos, que tendem a separá-las.

A complexidade de um modelo nem sempre é vista como positiva. A adoção de modelos detalhados requer o uso de parâmetros muitas vezes indisponíveis, o que não ocorre nos modelos simplificados. A simplificação excessiva pode, por sua vez, limitar a aderência do modelo ao sistema real. Por esse motivo, o melhor modelo matemático deve ser selecionado de acordo com as propriedades do sistema reacional em consideração, as características do sistema no qual se tem interesse, a disponibilidade de parâmetros inclusos no modelo e as possibilidades de tratamentos numéricos disponíveis e que representem bem as equações do modelo. Além disso, o conhecimento de expressões para a velocidade de reação é extremamente necessário.

O desenvolvimento de modelos matemáticos que possam reproduzir os resultados experimentais é de grande relevância para o projeto de um reator,

testando uma grande gama de condições experimentais, em pouco tempo e com poucos recursos. Para o estudo da WGSR, é um passo fundamental para a concepção de uma célula a combustível autônoma, já que possibilita o estudo de diferentes condições de operação que minimizem a produção de CO (MANRIQUE *et al.*, 2012) para uma concentração inferior a 50 mg L^{-1} .

Como diferentes mecanismos para a WGSR já foram propostos, conseqüentemente inúmeras equações da taxa também foram apresentadas para a representação de dados experimentais. Essas expressões podem ter sucesso se aplicadas aos dados experimentais específicos. Por exemplo, a taxa de expressão de um WGSR industrial operando a alta temperatura e pressão pode ser diferente de um pequeno reator para abatimento de CO integrado a um reformador de metanol para uma célula a combustível (CHOI e STENGER, 2003).

No trabalho de LENZI *et al.* (2010), um modelo unidimensional de reator de reforma foi desenvolvido e validado, com o objetivo de se comparar o desempenho de dois tipos de catalisadores.

Na tese de ALCANTARA (2006), um modelo pseudo-homogêneo unidimensional é utilizado para a reação de shift de alta e baixa temperatura. Os parâmetros energia de ativação e constante de velocidade da reação são ajustados, com o objetivo de se minimizar os erros entre dados experimentais e calculados, sendo que dados industriais são utilizados neste estudo, reportando resultados satisfatórios.

No trabalho de ADAMS E BARTON (2009), um modelo dinâmico, heterogêneo e bidimensional de reatores de *shift* de alta/baixa temperatura são desenvolvidos. ADAMS E BARTON (2009) expõe neste trabalho que a tortuosidade, porosidade, energia de ativação e ordem aparente da reação são ajustados, apresentando boa correlação entre modelo e dados experimentais.

Existem dois mecanismos principais estudados para a WGSR a baixas temperaturas: o mecanismo regenerativo (ou redox) que considera a dissociação da água à superfície do catalisador para produção de hidrogênio e uma superfície oxidada (formação de um grupo hidroxilo) que será posteriormente reduzida através do monóxido de carbono e outro chamado de associativo, que se baseia na interação do monóxido de carbono adsorvido e da água, havendo formação de um

intermediário, que se quebra, originando depois a formação de produtos (KUMAR *et al.*, 2008). Com base nesses mecanismos, vários modelos cinéticos podem ser encontrados na literatura.

O presente trabalho terá foco no modelo básico unidimensional em regime estacionário, com as considerações, requisitos e simplificações possíveis para a obtenção de um conjunto de equações que apresentem boa aderência a resultados coletados, a partir de um reator de shift de leito fixo adiabático.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Propriedades do Catalisador Comercial

O catalisador industrial utilizado nos experimentos foi o catalisador HiFUEL W220, produzido e comercializado pela Alfa Aesar, empresa do grupo Johnson Matthey.

Esse catalisador possui uma faixa de temperatura de operação recomendada entre 185-250°C, sendo utilizado na WGS a baixas temperaturas. Além disso, oferece características de excelente resistência a empacotamento. Entretanto, exige pré-redução antes do uso. É necessário, portanto, a realização de uma ativação controlada sob condições redutoras.

As propriedades físicas e químicas apresentadas pelo catalisador HiFUEL W220, que foram fornecidas pelo Certificado de Análise da Alfa Aesar (Lote B11T010) se encontram dispostas na Tabela 3. A Figura 6 mostra uma imagem desse catalisador.



Figura 6. Catalisador HiFUEL W220.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do catalisador HiFUEL W220.

Propriedade	Valor
Comprimento médio	3,4 mm
Resistência média ao esmagamento vertical	66 kgf
% que quebra abaixo de 20 kgf	< 1%
Perda de ignição	6,0%
Densidade	1,40 kg/L
Composição	
Cu como CuO	52,5%
Zn como ZnO	30,2%
Al como Al₂O₃	17,0%
Na como Na₂O	0,01%
S	0,004%
Cl	0,0013%
Fe como Fe₂O₃	0,02%

Além das propriedades acima, é importante destacar que esse catalisador é susceptível ao envenenamento na presença de enxofre e cloreto de sílica e deve ser protegido contra estes componentes.

3.2 Síntese do Catalisador Sol-Gel

O catalisador sol-gel foi sintetizado seguindo-se a metodologia proposta por PEARSON *et al.* (1983) e modificada por SANTOS (1999) e LENZI *et al.* (2011) mantendo-se constante a proporção mássica cobre/zinco de 1,66 (proporção mássica Cu/Zn do catalisador comercial utilizado para a reação *shift* HiFUEL W220, Alfa Aesar®). As massas dos reagentes foram calculadas e aferidas de acordo com a concentração desejada dos metais no catalisador.

Em um béquer com agitação magnética adicionou-se 10 mL de álcool etílico (Nuclear, pureza > 99,5%), ao qual foram adicionados nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, > 99%) e nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, > 99%). A seguir adicionou-se álcool etílico suficiente para dissolver completamente os sais. Esta solução foi transferida para um balão de três bocas imerso em um banho de glicerina, ao qual foram acoplados um agitador mecânico, um condensador (através do qual passava água corrente à temperatura ambiente) e um funil de adição. O banho de glicerina estava sobre uma chapa de aquecimento e sua temperatura era controlada por meio de um termômetro digital.

A solução transferida foi agitada por 15 min à temperatura ambiente. Ao ligar-se o aquecimento adicionou-se hexilenoglicol (Sigma-Aldrich, 99%) lentamente com o funil de adição. O hexilenoglicol serviu como solvente para o precursor da alumina, e foi adicionado na proporção mássica hexilenoglicol/isopropóxido de alumínio = 1,16. Quando o banho de glicerina atingiu 95 °C deixou-se a mistura agitando por 30 min. A seguir adicionou-se, com o auxílio de um funil, isopropóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, pureza > 98%). Deixou-se a mistura sob agitação a 95 °C por 4 h. Posteriormente foi feita a etapa da hidrólise, adicionando-se lentamente uma solução 1:1 (v/v) de álcool etílico e água (com o funil de adição), observando-se uma proporção molar água/isopropóxido de alumínio de 4,5. A mistura ficou sob agitação por mais 3 h. Foi utilizando o seguinte aparato de equipamentos indicados na Figura 7.



Figura 7. Aparato utilizado na preparação do catalisador sol-gel.

Depois de resfriado, o balão foi deixado em repouso, para o envelhecimento, fechado e em temperatura ambiente, por 85 h. Nesta etapa ocorre a organização e ordenamento das partículas e cristalitos da fase ativa no catalisador, devido ao contato com a solução-mãe.

3.2.1 Secagem do catalisador sol-gel

Após o período de envelhecimento, o gel obtido foi submetido a um processo de pré-secagem em um evaporador rotativo, mostrado na Figura 8. Esse processo de rota-evaporação foi realizado por 90 min a 70 °C, visando a retirada do excesso de solventes (água e álcool etílico). Ao término desse processo, o catalisador (gel) foi ainda submetido a um processo de secagem em estufa com circulação de ar, a 70 °C por 48 h, e deixado no dessecador por 48 h.



Figura 8. Secagem do catalisador no evaporador rotativo.

Para a remoção de nitratos, do hexileno glicol e de possíveis resíduos de solventes (água e álcool etílico) o gel foi submetido a uma secagem em alto vácuo. Essa secagem foi realizada na linha de vácuo mostrada na Figura 9 durante 16 h. A temperatura foi gradualmente elevada (6 h a 70 °C, 6 h a 100 °C e 4 h a 150 °C) visando a remoção inicial dos solventes com baixos pontos de ebulição e depois, com o aumento da temperatura, a remoção do hexileno glicol, que possui um ponto de ebulição mais elevado (197 °C). Dessa forma evita-se a formação excessiva de líquido na superfície do sólido dentro do balão. Isso é importante para se evitar o possível arraste deste líquido formado para o interior da linha de alto vácuo.

O catalisador foi então retirado do sistema de secagem em alto vácuo e armazenado em um recipiente de vidro com tampa. O catalisador armazenado é mostrado na Figura 10.



Figura 9. Aparato para secagem em alto vácuo.



Figura 10. Catalisador sol-gel após a secagem a vácuo.

3.2.2. Calcinação e pastilhamento do catalisador sol-gel

Para obtenção dos precursores óxidos, todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação. A calcinação tem por objetivo a desidratação do sólido e a formação de óxidos metálicos e exerce grande influência sobre a dispersão final do agente ativo depositado sobre o suporte.

Logo, a última etapa para a obtenção do catalisador sol-gel consistiu em calcinar o pó obtido a 400 °C por 5 h (com uma rampa de aquecimento de 1,6 °C/min) para a obtenção do precursor final. A temperatura de 400 °C foi escolhida com base nos resultados obtidos pelas análises de TGA descritas nos itens 3.3.1 e 4.2. O pastilhamento do catalisador foi realizado aplicando-se um pressão de 3 ton (Máquina Compressora Monopress LM-1 - LEMAQ).

3.3 Caracterizações dos Catalisadores

A aplicação de diversas técnicas de caracterização para os catalisadores é de grande importância já que elas possibilitam explicar, prever e justificar algumas das principais propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade. Neste contexto, ambos os catalisadores utilizados nesse trabalho (o catalisador HiFUEL W220 fabricado pela Alfa Aesar /Johnson Matthey e um catalisador sintetizado pelo método sol-gel com composição semelhante à do industrial) foram caracterizados em relação a: TGA-DSC, área BET, volume de poros, diâmetro de poros e isotermas de adsorção, DRX, TPR, S-TPR, MEV e TPD.

As caracterizações foram feitas com partículas trituradas e peneiradas de diâmetro $0,6 \text{ mm} < d < 0,85 \text{ mm}$, com exceção da difração de raios X (onde o diâmetro utilizado foi $< 0,6 \text{ mm}$).

3.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em

suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação (SNEDDON e SMITH, 1995; WELZ e SPERLING, 1999; AMORIM *et al.*, 2008).

Esta técnica permite determinar quantitativamente, com sensibilidade suficiente, mais de 60 elementos. A sua aplicação é apropriada a determinações de rotina mesmo com operadores relativamente pouco treinados (SKOOG *et al.*, 1992).

As composições dos metais no catalisador foram obtidas através de espectrofotometria de absorção atômica (Varian, SpectrAA 50B) após a abertura (dissolução) das amostras por meio de digestão ácida em chapa de aquecimento. Métodos baseados em digestão ácida consistem na digestão da amostra com ácidos inorgânicos, geralmente sobre aquecimento. Um aspecto positivo desse método é que a solução final obtida é compatível com várias técnicas analíticas e com calibração com soluções aquosas. Entretanto, apresenta algumas desvantagens como o tempo relativamente longo de digestão das amostras e o risco de perda de analitos por volatilização e contaminação quando se trabalha com frascos abertos (JESUS, 2008). Para tanto, 200 mg da amostra foram pesados em um recipiente de teflon. Adicionou-se a amostra 0,5 mL de água régia (HNO_3 (Fmaia – 65%): HCl (Vetec – 37%) a 1:3 em volume) e 3 mL de ácido fluorídrico (Dinâmica – 48%). O recipiente foi aquecido em chapa de aquecimento até o volume líquido diminuir significativamente. Após resfriado adicionou-se 10 mL de água desionizada, 5 mL de H_3BO_3 (Biotec – 99,5%) a 4% e 1 mL de HCl concentrado. Aqueceu-se a solução novamente na chapa de aquecimento até esta tornar-se límpida. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL já com um pouco de água desionizada e então o volume foi completado.

No caso do catalisador comercial, a composição esperada é a fornecida na ficha técnica do produto e a composição real é a que consta na ficha de análise do lote utilizado em particular.

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A TGA (ou análise termogravimétrica) se baseia na perda e/ou ganho de massa da amostra quando submetida a um aumento gradual e constante de temperatura. Já a DTGA (ou análise termogravimétrica derivada) nada mais é que um arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura. Em outras palavras, a DTGA é a derivada primeira da TGA (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura ou Calorimetria Exploratória Diferencial) é uma medida de fluxo de calor, que permite identificar mudanças de fase que ocorrem na amostra com a variação de temperatura (HAINES, 1992). De acordo com DENARI e CAVALHEIRO (2012), a DSC monitora as variações de entalpia da amostra em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a variações de temperatura.

O equipamento utilizado para a determinação da TGA-DSC foi o analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]. Nessa análise, aproximadamente 29 mg da amostra de catalisador, foi submetida a um aquecimento da temperatura ambiente até 920°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio que passava pela câmara a uma vazão de 20 mL/min.

3.3.3 Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂ que incluem: Área BET, volume de poros, diâmetro médio de poros e isotermas e adsorção.

As análises de medidas de adsorção - dessorção de N₂ (área superficial específica ou BET, volume de poros, diâmetro de poros e isotermas de adsorção) foram realizadas em equipamento NOVA 1200 da QUANTACHROME, e analisadas no programa NovaWin versão 10.01.

A área superficial específica da amostra e a distribuição de tamanho de poros de um catalisador ou de um suporte de catalisador são alguns dos fatores mais importantes que afetam a sua atividade catalítica. Assim, um grande valor de área e controle de tamanho e volume de poros levará à melhoria do desempenho catalítico (CRISAN *et al.*, 2011).

A medida da área específica pelo método BET consiste em variar as pressões de nitrogênio exercidas sobre determinada massa calcinada, operando o sistema em temperatura abaixo de -195°C (temperatura de condensação do N_2). Assim, as moléculas de N_2 se adsorvem no interior dos poros do material sólido analisado, alcançando-se a partir desse ponto o volume adsorvido por unidade de massa em função da razão P/P_0 (em que P é pressão aplicada ao sistema e P_0 a pressão de vapor do nitrogênio). A partir desses resultados obtém-se a isoterma de adsorção e dessorção característica do material (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

Segundo a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller e considerando o modelo de Langmuir desenvolvido para a formação de monocamadas, foi deduzida uma equação considerando a formação de multicamadas e que as entalpias de formação da monocamada são específicas de cada sistema ao passo que as entalpias de formação das demais camadas são iguais entre si (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

Assim, considerando as hipóteses de BET válidas é possível determinar a adsorção pela Equação (05) a seguir:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_M \cdot C \cdot P_0} \quad (05)$$

Em que:

P = pressão de operação aplicada ao sistema;

V = volume de gás adsorvido;

P_0 = pressão de vapor do gás (ou pressão de saturação);

C = constante de BET (relação exponencial que envolve as entalpias da primeira camada e de condensação);

V_M = volume de monocamada de N_2 adsorvido por massa de material analisado.

Obtendo-se o volume de nitrogênio adsorvido na monocamada (V_M), a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela Equação (06):

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot m} \quad (06)$$

Em que:

S = área superficial específica da amostra;

α = área de projeção da molécula de N_2 para a monocamada (16 \AA^2);

N_A = número de Avogrado;

V = volume molar de N_2 ;

M = massa da amostra.

Na determinação da área específica as amostras foram previamente tratadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h sob vácuo para eliminar a água adsorvida e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

As medidas de adsorção de gás são muito utilizadas na determinação da área superficial e da distribuição de tamanho de poros de uma variedade de diferentes materiais sólidos, tais como adsorventes industriais, catalisadores, cerâmicas, entre outros (23).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa, como em parte por milhão (ppm). De acordo com as recomendações da IUPAC (1985) a maioria das isotermas de adsorção física de gases pode ser agrupada dentro de seis tipos, conforme Figura 11.

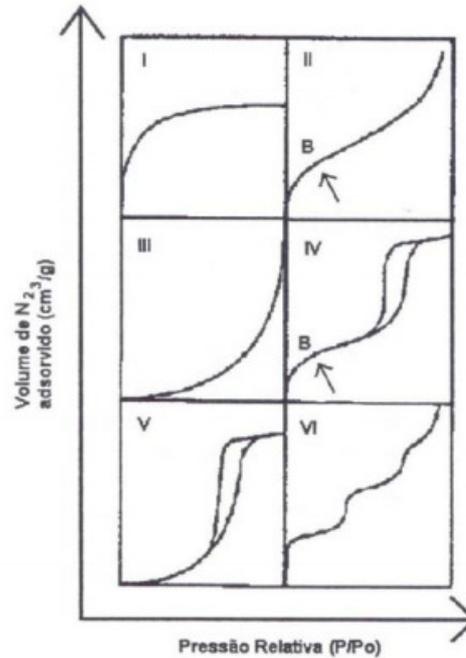


Figura 11. Tipos de isothermas de acordo com a classificação da IUPAC.

As isothermas do tipo I mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um patamar (OSCIK, 1982). É o tipo mais comumente encontrado. Sólidos microporosos com área superficial relativamente pequena apresentam esse tipo de isoterma.

Sólidos não-porosos ou macroporosos apresentam a isoterma do Tipo II, na qual ocorre adsorção monocamada e multicamada. O ponto B indica o estágio em que a monocamada está completa e a adsorção multicamada inicia-se.

Isothermas do tipo III não são comuns, mas originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorbente. Nestas condições analisar a área superficial e a porosidade não têm qualquer sentido (AMGARTEN, 1999).

Isothermas do tipo IV são obtidas com adsorbentes mesoporosos. Nessa isoterma observa-se o fenômeno de histerese, que quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Esse fenômeno está associado à condensação capilar nos mesoporos, em que há a formação de um menisco côncavo. Muitos adsorbentes industriais mesoporosos apresentam esse tipo de isoterma.

Isotermas do tipo V são incomuns e podem aparecer com certos adsorbentes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III pois as interações entre adsorvato e adsorvente são fracas.

Isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas (ALVES, 1999; SING *et al.*, 1982).

A Figura 12 apresenta a classificação do tipo de histerere segundo a IUPAC (1985).

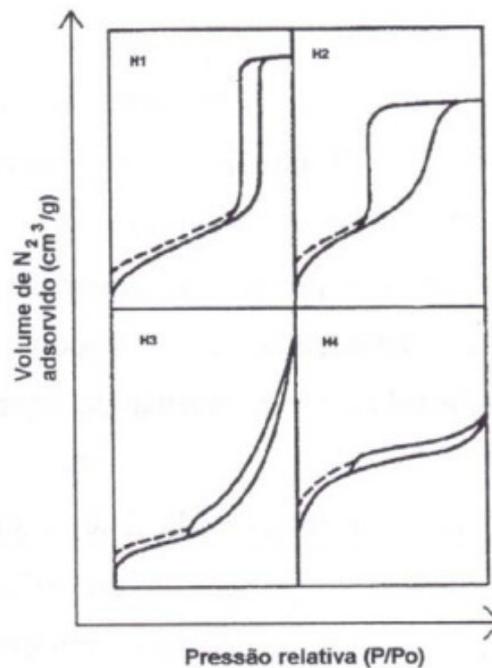


Figura 12. Tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC.

Dois tipos diferentes de estrutura mesoporosa são característicos dos tipos H1 e H2. Enquanto o tipo H1 é representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, o tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, a qual a distribuição e tamanho de poros e a forma não

estão bem definidas. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Esta é uma evidência clara de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas (GUAN-SAJONZ *et al.*, 1997). Para suportes catalíticos, a isoterma mais favorável é a do tipo IV com histerese H1.

3.3.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X permite identificar o tipo de molécula ou átomo responsável pelo espalhamento do feixe incidente, as fases cristalinas presentes nos catalisadores, os arranjos e orientações cristalográficas e o tamanho de partículas. Nessa análise, os raios incididos sobre as amostras são difratados ao incidir sobre os átomos que constituem a mesma. Por analogia aos princípios da reflexão da luz em espelhos planos, Bragg deduziu uma equação que permite determinar numericamente a distância existente entre os planos e os retículos cristalinos (BRAGG, 1913).

A Lei de Bragg relaciona a distância entre as camadas de átomos com o comprimento de onda da radiação e o ângulo da difração, segundo a Equação (07):

$$\lambda = 2\ell \operatorname{sen}\theta \quad (07)$$

Em que:

λ = comprimento de onda da radiação incidente (nm);

ℓ = distância dos planos cristalinos (nm);

θ = posição do pico de difração (°).

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um Difratômetro D8 Advance da BRUKER, utilizando ânodo de cobre e radiação $K\alpha$ ($V = 40$ kV, $I = 35$ mA). Esta análise permite verificar a cristalinidade e as espécies presentes na superfície do sólido analisado.

A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação dos resultados obtidos com as fichas de padrões cristalográficos fornecidos pelo conjunto de dados de difração do *Joint Committee of Powders Diffraction Standards (JCPDS)* através do programa X'pert Highscore Plus.

3.3.5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Redução à Temperatura Programada (TPR) possui uma grande aplicação na catálise, e consiste na medida do consumo de hidrogênio de um fluxo de gás, o qual é associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura, que ocorre de forma linear (GARZON *et al.*, 2000; ROSENO, 2008).

Os perfis obtidos pelas análises de TPR mostram o consumo de hidrogênio em função da temperatura. Com o resultado, é possível verificar a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio. Esse resultado se mostra no formato de picos bem distintos. Cada pico obtido no perfil representa um processo de redução distinto (VASCONCELOS, 2006).

Estas análises foram realizadas em um aparelho “home-made” junto ao Departamento de Engenharia Química – UEM. Aproximadamente 16,5 g da amostra do catalisador é colocada em um reator em “U” de quartzo sobre uma placa porosa e é aquecida desde a temperatura ambiente até 1000°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ com uma vazão volumétrica de gás de 20 mL min⁻¹ da mistura de H₂/Ar (1,75 e 98,25%, respectivamente). A localização do termopar é na posição central do leito da amostra e os resultados foram obtidos a partir do consumo de hidrogênio, com o aumento programado da temperatura, o qual é registrado por um detector de condutividade térmica.

3.3.6 TPR de superfícies oxidadas (s-TPR)

As medições s-TPR nos permitem calcular a superfície metálica de cobre (MSA), a dispersão de cobre e o tamanho médio de partícula de cobre (ϕ_{AV}) como descrito por GERVASINI e BENNICI (2005). O s-TPR foi realizado no Quantachrome ChemBET™ TPR / TPD ligado a espectrômetro de massa de Pfeiffer vacuum ThermoStar™. A redução do catalisador foi realizada em um fluxo de mistura 1% H₂/He, com uma vazão volumétrica de 30 cm³ min⁻¹ utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 350°C. A re-oxidação da superfície, feita após a redução, sob condições suaves, utilizou uma mistura composta de 30% N₂O/He, a 60°C; finalmente redução com 1% de mistura H₂/He com vazão de 30 cm³ min⁻¹ (GERVASINI e BENNICI, 2005).

A partir da quantidade de H₂ consumidos na segunda redução (s-TPR), a área metálica de Cu foi determinada (MACIEL *et al.*, 2011).

A área metálica de cobre foi calculada de acordo com a Equação (08):

$$MSA = \frac{Mol_{H_2} \cdot SF \cdot N_A}{10^4 \cdot C_M \cdot W_{CU}} \quad (08)$$

Em que:

MSA = área metálica de cobre ($m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$);

Mol_{H_2} = mols de hidrogênio consumidos por unidade de massa de catalisador ($\mu_{mol H_2} \cdot g_{cat}^{-1}$);

SF = fator estequiométrico;

N_A = Número de Avogrado;

C_M = número de átomos de Cu na superfície por unidade de área ($1,47 \cdot 10^{19}$ átomos. m^{-2}) (GERVASINI e BENNICI, 2005).;

W_{Cu} = teor de cobre (% massa).

Assume-se SF igual a dois (razão O/Cu = 1/2) com base nos resultados obtidos por NARITA *et al.* (1982) e EVANS *et al.* (1983), que mostraram, por meio de espectroscopia UPS, que após oxidação com N_2O , a temperaturas acima de 100-120°C, a superfície de cobre se apresenta, principalmente, no estado de oxidação Cu^I .

O valor de C_M supõe áreas iguais de exposição para os planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), isto é, 0,065, 0,092, e 0,0563 nm^2 , que resultam em uma área média de superfície de Cu de 0,0711 nm^2 por átomo (GERVASINI e BENNICI, 2005). W_{Cu} , ou seja, a porcentagem de cobre presente no catalisador, é dado pelo fabricante do catalisador HiFUEL W220 (52,2%) e pela análise de espectrometria de absorção atômica para o catalisador sol-gel (40,6%), conforme descrito no item 4.2.

O tamanho médio da partícula de cobre foi calculado segundo a Equação (09):

$$\phi_{AV} = \frac{10^7 \cdot SK \cdot C_M \cdot W_{Cu}}{SF \cdot Mol_{H_2} \cdot N_A \cdot \rho_{Cu}} \quad (09)$$

Em que:

ϕ_{AV} = é o tamanho médio da partícula de Cu (nm);

SK = constante que depende do formato da partícula de Cu (6 ou 5);

ρ_{Cu} = massa específica do Cu (8,92 $g \cdot cm^{-3}$).

O diâmetro da partícula de cobre foi determinado com SK = 6, considerando assim, forma esférica ou cúbica aos agregados de Cu presentes no catalisador (GERVASINI e BENNICI, 2005).

A razão entre os picos de S-TPR e do TPR fornecem o valor para a dispersão de cobre (GERVASINI e BENNICI, 2005).

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa, principalmente no que diz respeito a características microestruturais de materiais sólidos. É capaz de produzir imagens digitalizadas de alta resolução e ampliação da amostra de interesse. Essas imagens possuem um caráter virtual, pois representam a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

As principais vantagens do MEV são o fato de ser um experimento relativamente simples, que requer uma preparação mínima da amostra, mas que fornece informações sobre a estrutura da superfície por meio de imagens em três dimensões (CHE *et al.*, 2003) que permitem um maior entendimento do material sólido analisado.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (KNOLL, 1935) visando explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. Os elétrons emitidos através dos filamentos são acelerados por uma diferença de potencial que permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento (OLIVEIRA, 2009).

Quando o feixe de elétrons se forma, este é corrigido em percurso e diâmetro por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Essas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra analisada. Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe (OLIVEIRA, 2009). Acima da objetiva encontram-se duas bobinas eletromagnéticas que são responsáveis pela

varredura das amostras. Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, gera-se uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos (GERBASI, 2012).

As micrografias de superfície da amostra do catalisador sol-gel foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio TESCAN VEGA3 LMU da central de microscopia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

As micrografias de superfície da amostra do catalisador HiFUEL W220 foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 do complexo de centrais de apoio à pesquisa (COMCAP/UEM).

Previamente às análises, foi necessário recobrir a superfície das amostras com uma camada de ouro (Au), incrementando a condutividade elétrica e permitindo a obtenção de imagens mais nítidas. Isso porque, além da deposição melhorar o nível de emissão de elétrons, facilitando a construção da imagem, há uma necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, de modo que, caso as amostras não sejam condutoras, é possível torná-las através de processos físicos como evaporação ou deposição de íons (*sputtering*) (GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

3.3.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de NH_3

Os sólidos ácidos, como zeólitas, aluminas, metais e óxidos metálicos, estão sendo amplamente utilizados tanto como catalisadores, quanto como suportes na catálise heterogênea (BRAGA, 2009). Estes sólidos agem como catalisadores devido à coexistência dos diferentes sítios ácidos, os de Brønsted e os de Lewis (BRUNNER, 1997 e WANG e TATSUMI, 2003).

Ao realizar técnicas de dessorção térmica tem-se como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorrerá, e para que isso aconteça é necessário um aumento gradual na temperatura (BARRETO, 2011). Outro objetivo é quantificar a superfície ácida de sólidos, sendo a técnica utilizada com essa finalidade a Dessorção à Temperatura Programada de Amônia, que é uma das mais importantes devido a sua reprodutibilidade e facilidade (JUNIOR, 2006). A amônia é

utilizada como adsorvato devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos microporos. Além disso, pelo fato da adsorção poder ocorrer nas formas de NH_3 e NH_4^+ , identifica tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A primeira etapa da análise de TPD consiste na limpeza da amostra visando a remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador. Após esta etapa, a amostra, quando necessário, é reduzida para ficar na forma ativa. Após esses processos vem a etapa de adsorção, onde a amostra é submetida a uma corrente de adsorvato. Em seguida, o material não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado.

A Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD) foi realizada em um Chembet-3000 TPR/TPD da QUANTACHROME, utilizando como gás inerte ao nitrogênio (N_2). Este método consiste na quimissorção da amônia gasosa até a saturação no catalisador, com a posterior dessorção devido a um aumento programado de temperatura. Previamente à quimissorção e a fisissorção, as amostras foram ativadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e reduzidas com a passagem de uma corrente gasosa ($\text{N}_2 + \text{H}_2$, aquecida de $25\text{ }^\circ\text{C}$ até $505\text{ }^\circ\text{C}$, a uma velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) até a completa redução do catalisador. O TPD foi feito de $100\text{ }^\circ\text{C}$ até $700\text{ }^\circ\text{C}$, com uma rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Depois de obtidos os perfis de dessorção (quantidade de amônia dessorvida em função do tempo ou temperatura), foram diminuídas as linhas de base do detector e calculadas as quantidades de sítios ácidos presentes em cada amostra.

3.4 Aparato de Testes de Bancada

Os dados experimentais foram obtidos em um módulo reacional representado na Figura 13, o qual é constituído basicamente por cinco partes:

- alimentação de gases, que é proveniente dos cilindros de armazenamento;
- alimentação de líquidos, que no caso, é apenas a água, e é constituída pelo armazenamento e pela bomba;

- unidade de reação, onde encontramos o termopar, responsável pelo controle da temperatura, o forno e o reator;
- separação dos condensáveis, que é composta pelo condensador e o separador de fases;
- análise cromatográfica, responsável pela identificação e quantificação tanto dos produtos líquidos quanto dos gasosos.

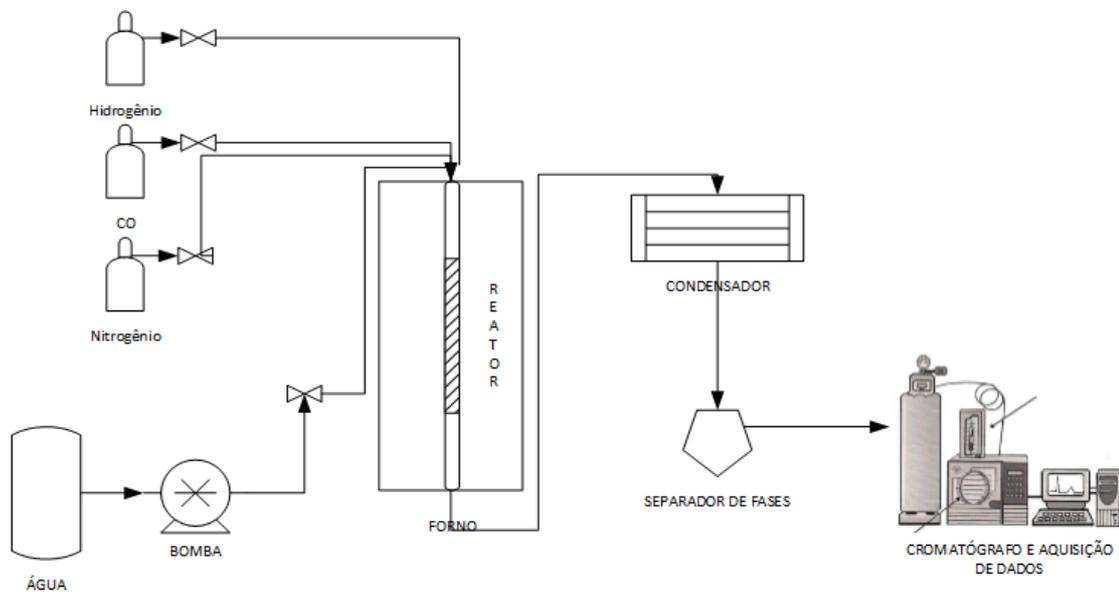


Figura 13. Representação esquemática do módulo reacional utilizado.

A bomba foi a responsável por conduzir a água do local de armazenamento até a entrada do reator. É nesse ponto que a corrente de líquido é misturada à corrente de gases (nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono, dependendo de qual gás é necessário), provenientes de cilindros de gases. O reator diferencial está alocado no interior de um forno elétrico. Do reator, os produtos de reação passam por um condensador, de onde as substâncias condensáveis e não condensáveis são conduzidas ao separador de fases para a remoção da fase líquida e posterior quantificação por cromatografia, restando apenas uma corrente gasosa rica em hidrogênio que também é quantificada por cromatografia.

Na Figura 14 está uma foto do módulo utilizado em operação. O cromatógrafo não está visível já que as retiradas de amostras foram realizadas com o auxílio de

uma seringa. Estas foram imediatamente após a retirada, injetadas no CG. Também pode-se observar na foto, um banho térmico. Este é responsável por resfriar o condensador (o fluido de refrigeração utilizado foi a água). Água também foi utilizada no separador de fases, visando condensar qualquer produto, caso a condensação não tenha sido suficiente.



Figura 14. Módulo reacional utilizado.

3.4.1 Calibração da bomba

A bomba utilizada no módulo reacional foi construída na oficina do Departamento de Engenharia Química (DEQ) especialmente para esse projeto. Ela possui um cilindro com capacidade de aproximadamente 750 mL de água. Quando o sistema é colocado em operação, um pistão impulsiona o líquido para cima, para

que esse possa chegar até o reator (comportamento semelhante ao apresentado por bombas do tipo seringa). Esse equipamento apresenta uma relação linear entre a vazão mássica de líquido impulsionado pela bomba e a frequência desta. Essa relação é apresentada na Figura 15.

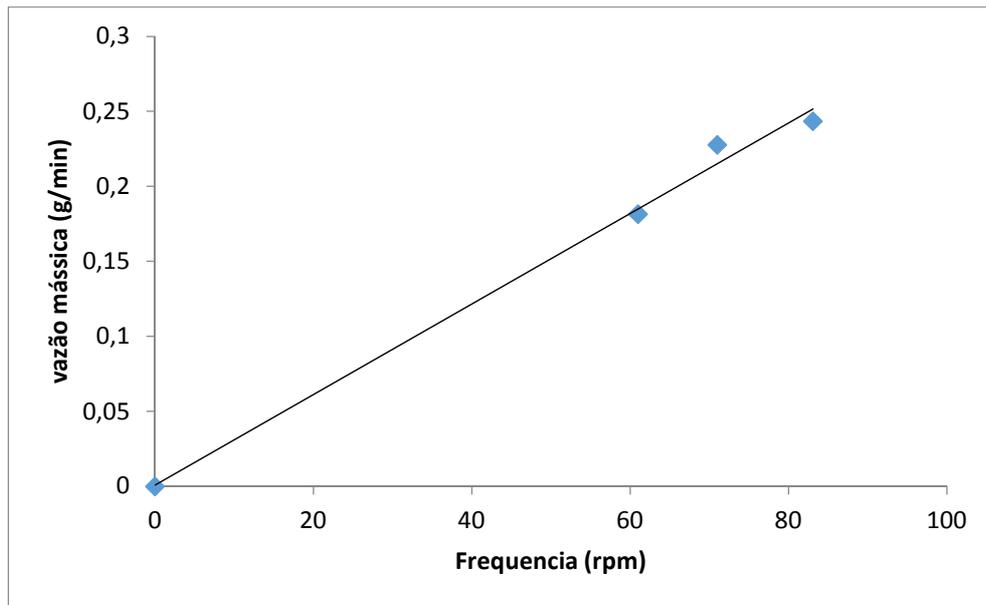


Figura 15. Perfil linear apresentado pela calibração da bomba.

O resultado do ajuste linear obtido para os dados fornecidos pela bomba é apresentado pela Equação 10:

$$y = 0,003017 \cdot x + 0,000924 \quad (10)$$

Com um R^2 de 0,993623, o que mostra que o modelo linear proposto explica satisfatoriamente os valores observados.

3.4.2 Carregamento do reator diferencial

O microrreator ou reator diferencial consiste num tubo de 0,7 m de comprimento e 6,35 mm de diâmetro externo e 4mm de diâmetro interno contendo uma quantidade muito pequena de catalisador (500mg), disposta sobre uma tela metálica de aço inoxidável com uma abertura menor que o tamanho de partícula utilizado (0,60 – 0,85 μm) como mostra a Figura 16. Esta tela exercerá uma função de apoio ao catalisador para que ele não escoe por todo o reator durante a passagem dos reagentes e está fixada de modo a ajustar o leito catalítico em altura mediana no reator.

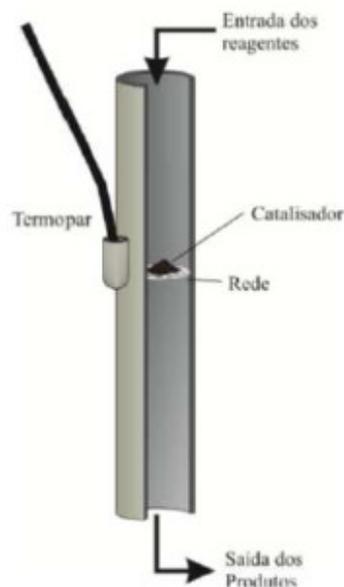


Figura 16. Representação do reator diferencial.

Por meio de levantamento de dados cinéticos obtidos pelos testes catalíticos em microrreator foi possível propor e ajustar equações cinéticas com base na literatura, utilizando equações simples a exemplo das propostas por CRISCUOLI *et al.* (2000), AYASTUY *et al.* (2005) e AMADEO e LABORDE (1995).

3.4.3 Secagem do catalisador *in situ*

Logo após o procedimento de carregamento do reator com o material catalítico, foi efetuada a secagem do catalisador com nitrogênio (com vazão de aproximadamente 50 mL min^{-1}) em aquecimento contínuo até o patamar de 200°C ser atingido. O sistema permanecia nesta temperatura por 30 minutos. O objetivo da realização dessa secagem é promover a remoção de contaminantes que possam estar presentes no catalisador.

3.4.4 Ativação do catalisador

Após o procedimento de secagem era iniciada a etapa de ativação do catalisador, onde o nitrogênio era substituído por uma corrente rica em hidrogênio (5% de H_2 e 95% de N_2) com vazão de aproximadamente 30 mL min^{-1} , concomitante a um aquecimento gradual, que segue a Tabela 4, até o valor de aproximadamente 400°C , permanecendo nessa temperatura até o final da redução completa dos óxidos metálicos que compõem o catalisador (1 h).

Tabela 4. Rampa de ativação do catalisador.

Faixa de Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Rampa ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Patamar (min)
$T_{\text{amb}} - 200$	5	30
200 – 300	5	60
300 – 400	5	60

Posteriormente à redução deu-se início aos ensaios experimentais substituindo a corrente rica em hidrogênio pela alimentação nitrogênio e água, aguardando a chegada do líquido ao separador de fases. A necessidade de esperar

a água percorrer todo o leito catalítico e chegar até o separador de fases é explicada no item 3.4.5 sobre a partida do reator.

3.4.5 Partida do reator

Após a realização da etapa de ativação do catalisador, não se pode efetuar a injeção simultânea de água e CO, dado que, embora a injeção de gases possa ser efetuada de forma quase imediata, a injeção de água é mais demorada. Isso se deve às baixas vazões volumétricas de água envolvidas no processo reacional. Para contornar esse problema, a partida do reator foi efetuada em duas etapas: injeção de água e injeção de CO que seguem a metodologia apresentada por JORGE (1998).

1ª) Injeção da água

Como a injeção direta da água no reator pode provocar a oxidação do catalisador, é necessário que a água seja admitida respeitando-se certa proporção com o hidrogênio, de tal forma que esteja assegurada uma atmosfera redutora ao catalisador (JORGE, 1998).

2ª) Injeção do CO

Instantes após a chegada da água no separador de fases, a corrente de mistura ($H_2 + N_2$) é substituída pela corrente de CO, previamente calibrada.

O controle da vazão volumétrica dos produtos gasosos foi realizado através de um bolhômetro, que é um instrumento básico e de simples operação para medir a velocidade de fluxo do ar de acordo com a movimentação, cronometrada, de bolhas de sabão no interior de um cilindro graduado.

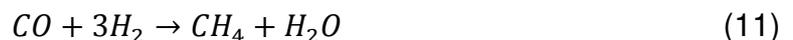
É importante ressaltar que a água será utilizada como reagente em excesso. Isso se dá por duas razões principais: O excesso de água favorece a reação shift direta, aumentando assim a conversão de CO. Além disso, de acordo com a NR 15 de Segurança e Medicina do Trabalho, exposições a monóxido de carbono acima de 39 mg L^{-1} para trabalhos de até 48 horas/semana são consideradas insalubres, em

grau máximo. Isso se deve à alta toxicidade do CO, que já apresenta efeitos fisiológicos a pessoas expostas por 30-60 min a uma concentração de 1500 mg L⁻¹, e é mortal a exposição por 30 min a concentrações de 4000 mg L⁻¹. A faixa de inflamabilidade do CO também é extremamente grande (12,5 - 74%), indicando que ele pode formar misturas explosivas com o ar sob uma extensa faixa de concentração.

3.4.6 Análise dos produtos gasosos

A análise dos produtos gasosos resultantes da WGSR foi realizada por cromatografia gasosa (CG). Essa análise apresenta uma grande sensibilidade e elevada detectabilidade, inclusive para componentes com características físico-químicas muito semelhantes.

Segundo OLIVEIRA (2012), os produtos gasosos que podem ser encontrados pela cromatografia são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). A presença de N₂ também será verificada já que ele é utilizado como gás inerte na reação. A formação de metano pode ser explicada pelas reações apresentadas nas Equações (11) e (12), sendo mais comum a sua ocorrência em catalisadores à base de níquel.



O produto gasoso da WGSR realizada com o catalisador HiFUEL W220 foi analisado em cromatógrafo a gás Thermo Finnigan modelo Trace GC, com conjunto de colunas peneira molecular 13X e PORAPAK N, utilizando-se como gás de arraste argônio. Nessa análise a amostra foi submetida a um aquecimento da temperatura de 35°C até 130°C com uma velocidade de aquecimento de 15°C min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 120°C e do detector de 130°C. Como esse cromatógrafo estava indisponível durante a realização dos testes com o catalisador

sol-gel, o produto gasoso da WGSR nesse caso foi analisado em um cromatógrafo Varian 3300 CG, coluna Carboxen 1004, também utilizando argônio como gás de arraste. Ambos os equipamentos possuem detector TCD (Detector de Condutividade Térmica). Nessa análise a amostra foi submetida a um aquecimento da temperatura de 35°C até 200°C com uma velocidade de aquecimento de 25°C min⁻¹. A temperatura do injetor foi mantida em 120 °C e a do detector em 150 °C.

3.4.7 Análise dos produtos líquidos

Os produtos líquidos foram coletados no separador de fases e analisados para verificar a presença de subprodutos, como metanol (CH₃OH) e formaldeído (CH₂O). Além disso, concorda-se que, como água será o reagente em excesso no sistema reacional, a sua presença nos produtos líquidos é garantida.

Segundo OLIVEIRA (2012), as seguintes reações estequiométricas podem ocorrer paralelamente à reação shift e mostram a formação de subprodutos líquidos como o ácido metanoico (HCOOH) e formaldeído (CH₂O). E, embora as reações representadas pelas Equações (13) e (14) possuam remotas chances de ocorrer, ainda é preciso verificar se acontecem ou não.



De acordo com FIGUEIREDO *et al.* (2005), o catalisador à base de cobre usado na WGSR é semelhante ao utilizado na síntese de metanol, que pode ocorrer simultaneamente dentro do reator de abatimento de CO. Logo a sua presença também deve ser verificada.

Essa análise foi feita em um CG (Varian 3300). A separação dos produtos foi realizada em uma coluna empacotada (Carboxen 1004). O detector empregado foi o

de condutividade térmica (TCD). Utilizou-se como gás de arraste argônio. Nessa análise a amostra foi submetida a um aquecimento da temperatura de 100°C até 200°C com uma velocidade de aquecimento de 25°C min⁻¹. A temperatura do injetor foi mantida em 120 °C e a do detector em 150 °C.

3.4.8 Análise da formação de coque

A formação de coque foi verificada no catalisador HiFUEL W220 por meio de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Como não foi possível realizar essa análise para o catalisador sol-gel devido a indisponibilidade do equipamento, realizou-se ainda um balanço de carbono para ambos os catalisadores com base nos resultados obtidos pelos testes de longa duração.

3.5 Ensaio Catalíticos

Para a realização dos ensaios catalíticos foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Reagentes gasosos utilizados para WGS

Reagentes	Fabricantes
Mistura 5% H ₂ /N ₂	White Martins
Nitrogênio 99,99%	White Martins
Monóxido de Carbono 99%	White Martins

A WGS foi conduzida e investigada em dois testes de longa e seis de curta duração. Para os ensaios de longa duração, a reação foi conduzida a 200°C com

vazão de água fixada em 243 mL min^{-1} (mantendo-se proporção CO/vapor d'água de $\frac{1}{2}$ proposta por GUO *et al.*, 2009). O N_2 também foi inserido como um diluente (vazão fixa de 100 mL/min). Já os testes de curta duração foram conduzidos na faixa de 200 a 250°C , sendo as temperaturas utilizadas 200 , 215 , 230 e 250°C , e as razões molares CO/vapor d'água de $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, e $\frac{1}{4}$ (vazões de CO de $99,66$, $64,9$ e $37,97 \text{ mL min}^{-1}$). A vazão da água foi mantida fixa com ajuda da frequência da bomba, que também foi mantida constante (em $36,7 \text{ rpm}$). Manteve-se a vazão de água constante para assegurar que ela não ocasionasse a oxidação dos metais do catalisador.

As conversões de monóxido de carbono foram obtidas pela Equação (15):

$$X_{CO} = \frac{F_{CO_e} - F_{CO_s}}{F_{CO_e}} \cdot 100 \quad (15)$$

Em que:

X_{CO} = conversão de CO;

F_{CO_e} = vazão molar de CO na entrada do reator;

F_{CO_s} = vazão molar de CO na saída do reator.

A vazão molar de CO na saída do reator, assim como dos demais produtos, foi obtida com o auxílio do resultado da cromatográfica gasosa e da vazão volumétrica média medida e bolhometro (a medida da vazão foi feita em triplicata).

3.6 Modelagem matemática

O critério para que um reator seja considerado diferencial é que a velocidade de reação seja praticamente constante, o que se consegue quando a conversão dos reagentes no leito seja menor ou igual a 10% (sendo que em alguns experimentos a conversão poderá ser de até 25%), o que possibilita que a concentração de reagentes através do reator seja essencialmente constante e aproximadamente igual

à concentração de entrada do reator. Isto é, não há gradientes de concentração no reator, e a velocidade de reação é considerada uniforme através do leito (FOGLER, 2009), tornando-o apropriado para o levantamento de dados cinéticos. Entretanto, os resultados obtidos pelos ensaios no microrreator forneceram valores para a conversão do CO muito acima de 10%. Por esse motivo, a modelagem de um reator integral será aplicada para a obtenção da equação cinética que melhor se ajusta aos dados experimentais.

O modelo matemático desenvolvido utiliza uma abordagem pseudo-homogênea, unidimensional, sem dispersão axial e é constituído por quatro equações diferenciais ordinárias (Equações 16 a 19), obtidas a partir de balanços de massa por componente (CO, H₂O, H₂, CO₂), num elemento diferencial de volume do reator. A metanação não será considerada, pois de acordo com LI *et al.* (2000) não foi observada atividade de metanação em catalisadores à base de Cu.

$$\frac{dF_{CO}}{dZ} = -r_{WGSR} \cdot A_C \cdot \rho_b \quad (16)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dZ} = -r_{WGSR} \cdot A_C \cdot \rho_b \quad (17)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dZ} = r_{WGSR} \cdot A_C \cdot \rho_b \quad (18)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dZ} = r_{WGSR} \cdot A_C \cdot \rho_b \quad (19)$$

em que r_{WGSR} é a equação que representa a velocidade da reação *water-gas shift* (WGSR), A_C a área da seção transversal, F a fração molar (que está especificada para cada componente da reação), Z o comprimento do reator e ρ_b é a massa específica do leito catalítico. A reação reversa não será considerada pois, de acordo com HERWIJNEM e JONG (1980), a WGSR reversa em catalisadores de Cu/ZnO a baixas temperaturas é 40 vezes mais lenta se comparada com a WGSR direta.

Como a WGSR é exotérmica as temperaturas dentro do reator foram mantidas um pouco mais baixas que as pré-determinadas para que fosse possível manter um controle sobre essa variável. Contudo, como o diâmetro interno do reator utilizado é muito pequeno (6,35 mm) a transferência de massa torna-se desprezível. Logo, o sistema pode ser considerado isotérmico.

O modelo matemático representado pelas equações acima (balanço de massa) junto com a equação cinética (escolhida em literatura) que melhor se ajustar aos dados experimentais obtidos foi resolvido numericamente com o auxílio da sub-rotina ODE45 disponível no software MATLAB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do Catalisador Sol-gel

Após a síntese e a secagem do catalisador sol-gel foi retirada uma amostra do catalisador para posterior Análise Termogravimétrica (TGA), a fim de determinar a melhor temperatura para a calcinação do catalisador. Só após essa etapa os catalisadores puderam ser calcinados e ficaram prontos para a realização dos testes catalíticos.

Durante a realização da secagem em alto vácuo do catalisador sol-gel foram observados dois acontecimentos relevantes que serão aqui descritos. São eles:

1. A formação do trióxido de dinitrogênio (N_2O_3), como mostra a Figura 17. Essa determinação foi realizada com base nas características apresentadas por esse resíduo sólido de coloração azul observado no interior do sistema de armadilha para solventes e outros resíduos, conhecido também como “trap”. Esse composto é instável em temperaturas acima de $3^\circ C$.



Figura 17. Armadilha para solvente e outros resíduos.

2. Após a armadilha atingir a temperatura ambiente o trióxido de dinitrogênio, N_2O_3 , passou diretamente a um gás marrom, como mostra a Figura 18. Esse gás foi identificado como sendo dióxido de nitrogênio, NO_2 , gás acastanhado de cheiro forte e irritante e de alta toxicidade. Essa determinação também foi realizada com base nas características observadas pelo gás formado

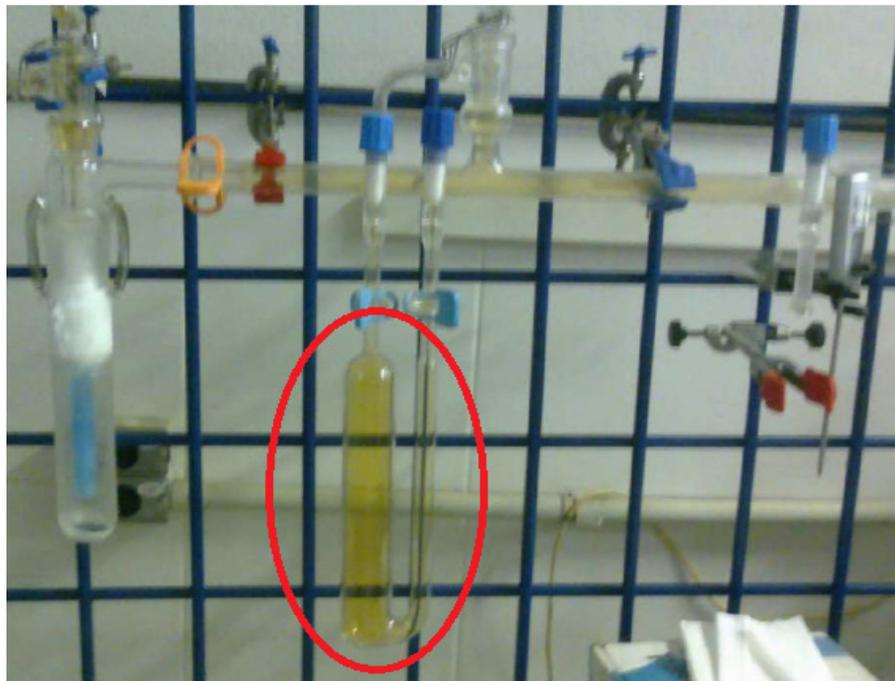


Figura 18. Trióxido de di nitrogênio, N_2O_3 em azul na armadilha, passando para dióxido de nitrogênio, NO_2 marrom na armadilha no centro (circulado de vermelho).

A formação desses compostos demonstra uma sublimação e uma decomposição do nitrato presente no catalisador, sendo esse nitrato proveniente dos sais precursores. Considerando esses resultados, não foi encontrado estudo prévio do efeito da decomposição e sublimação do nitrato sobre a estrutura final do catalisador em literatura.

4.2 Espectrometria de Absorção Atômica

A Tabela 6 apresenta as composições e as razões mássicas dos

componentes presentes nos catalisadores, comercial e sol-gel.

Tabela 6. Composições dos catalisadores.

Catalisador	%Cu	%Zn	%Al	Razão Cu/Zn	Razão Cu/Al	Razão Zn/Al
Sol-gel^(a)	40,6	23,1	9,0	1,76	4,52	2,57
W220^(b)	41,9	24,9	9,0	1,68	4,66	2,77

^(a) determinada por espectrometria de absorção atômica.

^(b) fornecida pelo fabricante (Alfa Aesar – Grupo Johnson Matthey).

Pode-se observar que, de modo geral, as composições dos catalisadores apresentaram valores muito próximos. Entretanto, o catalisador HiFUEL W220 apresentou um teor de Cu, Zn um pouco maior do que o obtido para o catalisador sol-gel.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os perfis de TGA/DTGA e TGA/DSC obtidos para o catalisador HiFUEL W220 são apresentados nas Figuras 19 e 20 e para o catalisador sol-gel, nas Figuras 21 e 22.

De acordo com o resultado obtido para a análise de TGA/DTGA, apresentado na Figura 19, para a faixa de temperatura estudada (temperatura ambiente à 950°C), o catalisador HiFUEL W220 apresentou uma perda total de massa de aproximadamente 12 % (na análise realizada da temperatura ambiente até 950°C). Por sua vez, observa-se uma lenta e contínua perda de massa (da ordem de 4 %) na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 400°C, com máximo em torno de 200°C. Essa perda de massa pode ser atribuída à presença de água fisiossorvida na superfície e na estrutura do catalisador (HE *et al.*, 2013) e à

decomposição de nitratos e hidróxidos, já que, segundo a literatura, uma decomposição para nitrato de cobre e hidróxido de cobre ocorre entre 160-230°C (FU *et al.*, 2011; HE *et al.*, 2013).

Ainda de acordo coma Figura 19, observa-se uma perda de massa da ordem de 4% na região de temperatura entre 700 e 800°C, com máximo 720°C. Essa perda de massa pode ser atribuída à liberação de traços de componentes residuais utilizado durante o preparo do catalisador em pellet, como aglomerantes e lubrificantes orgânicos.

Também é possível observar na Figura 19 um pequeno acúmulo de massa logo no início da reação (entre as temperaturas de 40 e 70°C). Esse pequeno aumento de massa pode estar relacionado com a oxidação das fases metálicas para os óxidos correspondentes (CHU *et al.*, 2013).

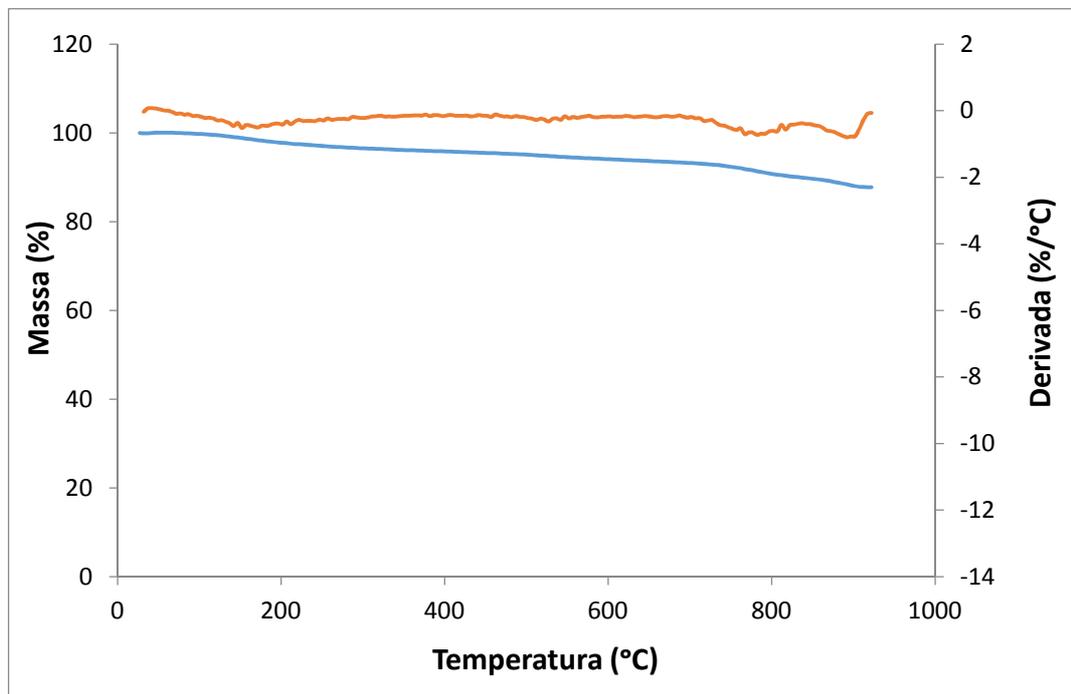


Figura 19. TGA e DTGA para o catalisador HiFUEL W220 (—TGA e —DTGA).

A Figura 20 apresenta o resultado para os perfis de TGA-DSC obtidos para o catalisador sol-gel.

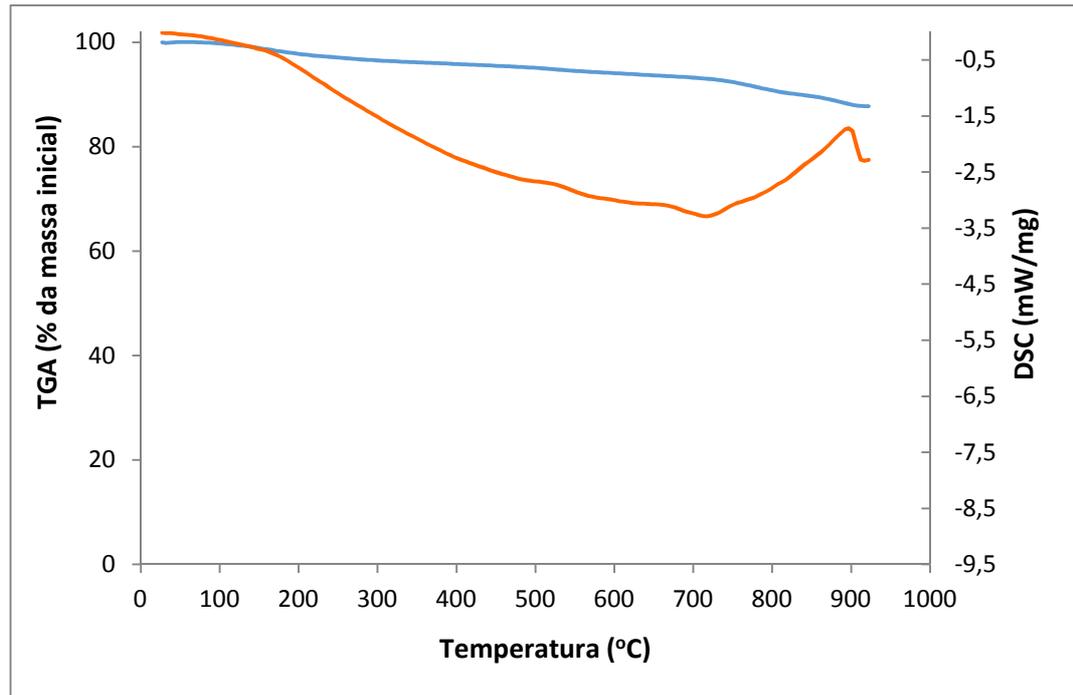


Figura 20. TGA e DSC do catalisador HiFUEL W220 (—TGA e —DSC).

De acordo com os resultados obtidos com as análises de TGA/DSC (Figura 20), observa-se, para o catalisador HiFUEL W220, uma provável mudança de fase a aproximadamente 717°C. Entretanto, como as temperaturas reacionais não passam de 300°C (WGSR a baixas temperaturas), o catalisador não será utilizado em temperaturas próximas a 700°C. Logo, a calcinação pode ser realizada a 400°C.

A Figura 21 apresenta os perfis obtidos para o TGA-DTGA do catalisador sintetizado pelo método sol-gel.

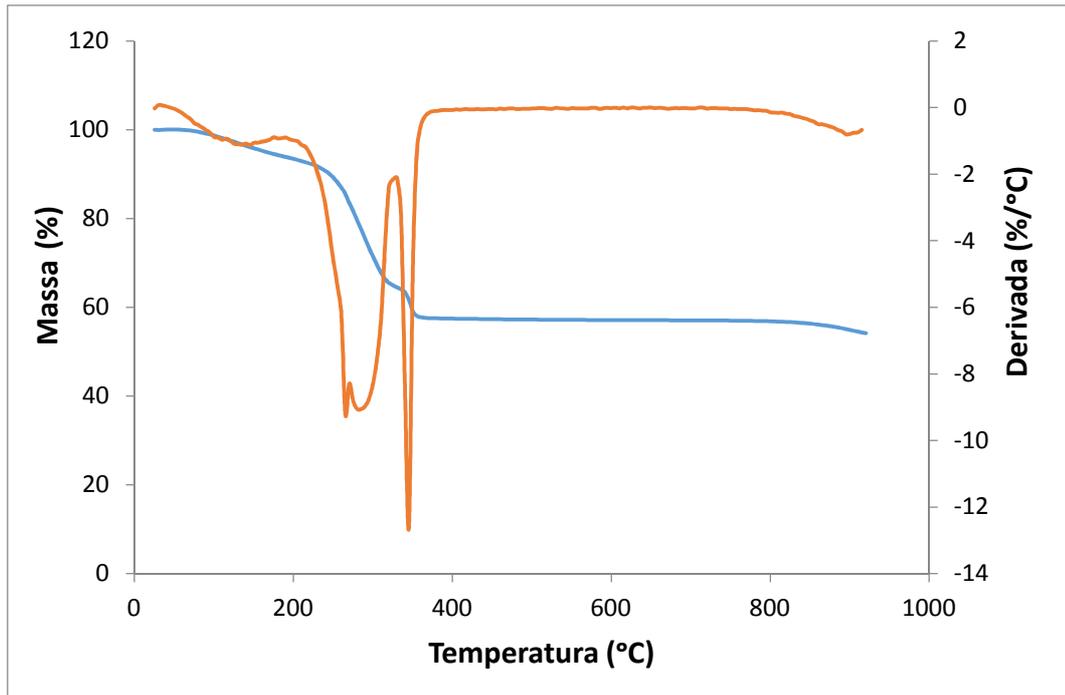


Figura 21. TGA e DTGA para o catalisador sol-gel (—TGA e —DTGA).

Observa-se pela Figura 21 que ocorre a decomposição do catalisador sol-gel em três eventos térmicos (ou seja, três regiões de perda de massa), sendo o último bem definido, representado por um patamar.

A primeira região de perda mássica ocorre de 50°C a 250°C e corresponde a água adsorvida no catalisador. Essa perda de massa foi de aproximadamente 11 %. A segunda região, que mostra a perda de massa entre 250 e 300 °C e corresponde a uma perda de 30 % da massa do catalisador, ocorre devido à decomposição dos nitratos e carbonização dos solventes residuais. A última região de perda ocorre entre 300°C e 900°C e mostra uma perda mássica em toda a faixa de temperatura de aproximadamente 4%. Nessa região, na verdade, observa-se uma pequena perda até aproximadamente 380 °C, e, a partir desse ponto, um patamar, indicando que a massa fica constante. Essa pequena perda de massa que ocorre até os 380 °C advém da continua pirólise de resíduos orgânicos (SHI *et al.*, 2011; LEI *et al.*, 2012).

O catalisador sol gel mostrou uma perda de massa de aproximadamente 45 % (na análise realizada da temperatura ambiente até 950°C), mostrando um valor bem superior se comparado com os 12% de massa perdidos pelo catalisador industrial.

A curva DTGA para o catalisador permite visualizar com clareza as temperaturas correspondentes ao início e final de um evento térmico, além da temperatura em que a velocidade da reação é máxima, representada pelo pico. Além disso, a presença de picos agudos permite observar claramente as reações sucessivas que, em alguns experimentos, podem não ser claramente distinguidas nas curvas TGA (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A Figura 22 apresenta os perfis para a TGA-DSC obtidos para o catalisador sintetizado pelo método sol-gel.

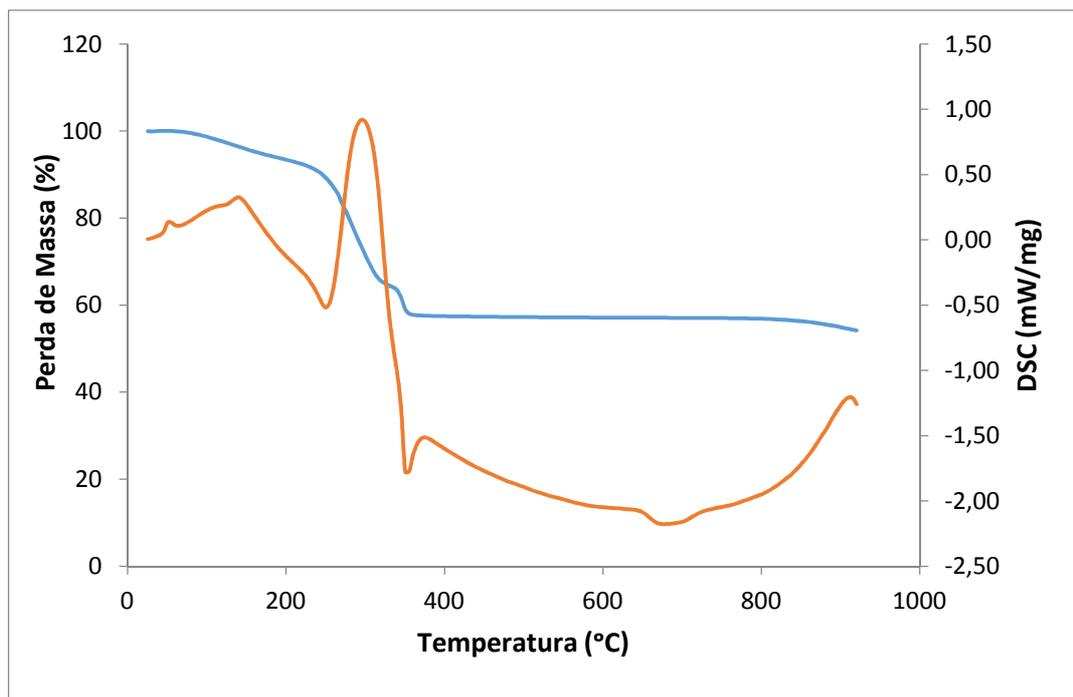


Figura 22. TGA e DSC do catalisador sol-gel (—TGA e —DSC).

De acordo com a Figura 22, uma provável mudança de fase ocorre a aproximadamente 250°C e outra a aproximadamente 350 °C para o catalisador sol-gel. Assim, decidiu-se realizar a calcinação desse catalisador a 400°C concluindo-se

que até esta temperatura já ocorreram as transições necessárias e que a maior parte dos precursores já foi decomposta.

Logo, a última etapa para a obtenção do catalisador sol-gel consistiu em calcinar o pó obtido a 400 °C por 5 h (com uma rampa de aquecimento de 1,6 °C/min) para a obtenção do precursor final.

4.4 Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂ que incluem: Área BET, volume de poros, diâmetro médio de poros e isothermas de adsorção.

Os resultados da caracterização textural por medidas de adsorção-dessorção de N₂ (determinação da área BET, volume de poros e diâmetro de poros) obtidos para os catalisadores HiFUEL W220 e sol-gel são mostrados na Tabela 7. Para o catalisador sol-gel, as análises foram realizadas em dois formatos: na forma de paltilha (P) e em pó (NP).

Tabela 7. Medidas de adsorção-dessorção de N₂ para o catalisador HiFUEL W220 e sol-gel.

Catalisador		Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
Sol-gel	P	66	0,070	4,2 nm
	NP	94	0,403	17,1 nm
W220		97	0,106	4,4 nm

Os microporos apresentam diâmetros abaixo de 2 nm, enquanto os mesoporos variam entre 2nm a 50nm. Os macroporos têm diâmetro acima de 50nm, podendo chegar a 10⁵nm (SCHMAL, 2011). Logo, pode-se concluir que ambos os catalisadores analisados são mesoporosos, com diâmetros entre 4,2 e 17,1nm.

Com relação à Tabela 7, pode-se observar que o pastilhamento, após sua calcinação, para o catalisador sintetizado pelo método sol-gel, reduziu a área

superficial, o volume e o diâmetro dos poros. Isso se deve à compressão exercida sobre estes, que faz os átomos e moléculas se reorganizarem mais próximo uns dos outros. Também se percebe que catalisadores com elevadas áreas superficiais específicas podem ser preparados pelo método da mistura química ou sol-gel, pois este método favorece a interação entre a fase metálica e a fase óxida em sistemas metal-óxido por promover o contato íntimo entre estas duas fases, além de permitir modificações nas propriedades estruturais do catalisador (SANTOS, 1999; XIA *et al.*, 2012; COLPINI *et al.*, 2013).

De acordo com TANAKA *et al.* (2003), para um catalisador preparado pelo método de co-precipitação com 30%Cu/30%ZnO/40%Al₂O₃ (em massa) para um catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ obteve-se uma área superficial BET de 118 m² g⁻¹. Segundo o autor, a área BET simplesmente diminuiu com um aumento do conteúdo de cobre e óxido de zinco, o que pode explicar a área de 96,57 m² g⁻¹ apresentada pelo catalisador HiFUEL W220, já que o teor de cobre e zinco apresentado por esse catalisador é maior (52,5% e 30,2%). GUO *et al.* (2009) também caracterizaram amostras calcinadas de catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃, obtendo uma área da superfície BET e o volume de poros com valores de 97 m² g⁻¹ e 0,69 cm³ g⁻¹, respectivamente, para o catalisador calcinado a 350°C. Uma diminuição da área e do volume de poros foi observada para outras amostras com o aumento da temperatura de calcinação. Os resultados obtidos pelos autores acima citados se aproximam aos apresentados pela Tabela 7. Porém não se sabe ao certo o método utilizado na fabricação do catalisador industrial nem sua temperatura de calcinação.

PANYAD *et al.* (2011) prepararam catalisadores a base de Cu/ZnO/Al₂O₃ pelo método sol-gel. As análises texturais mostraram uma área BET de 175 m²/g, um volume de poros de 0,395 cm³/g e um diâmetro médio de poro de 6,18 nm após a peletização, calcinado a 500 °C. Esse resultado apresenta um grande discrepância se comparado ao apresentado pela Tabela 7. Essa diferença pode ser justificada se considerarmos a composição de cobre desse catalisador, de aproximadamente 6%, bem inferior ao catalisador aqui analisado.

É importante considerar que o HiFUEL W220 é um catalisador já utilizado comercialmente e que os seus precursores são inorgânicos. Esse fato permite ao

catalisador um excelente acesso dos reagentes aos sítios ativos em sua superfície, o que pode explicar a sua grande área superficial.

As Figuras 21 e 22 apresentam o resultado das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para os catalisadores HiFUEL W220 e sol-gel.

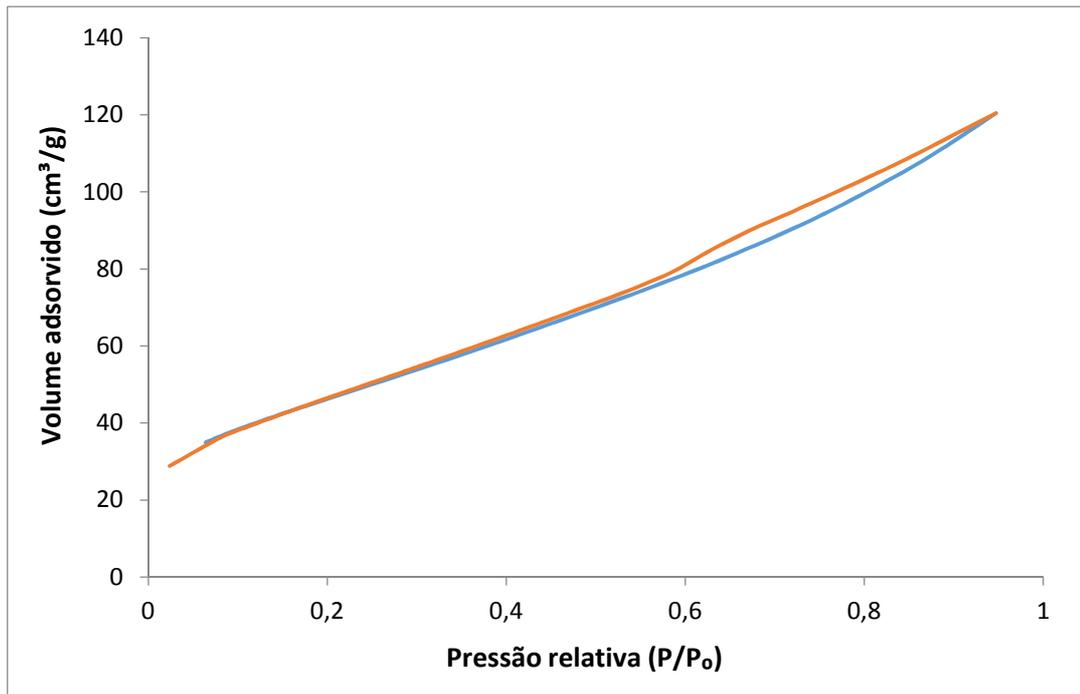


Figura 23. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ para o catalisador HiFUEL W220 (— Adsorção e — Dessorção).

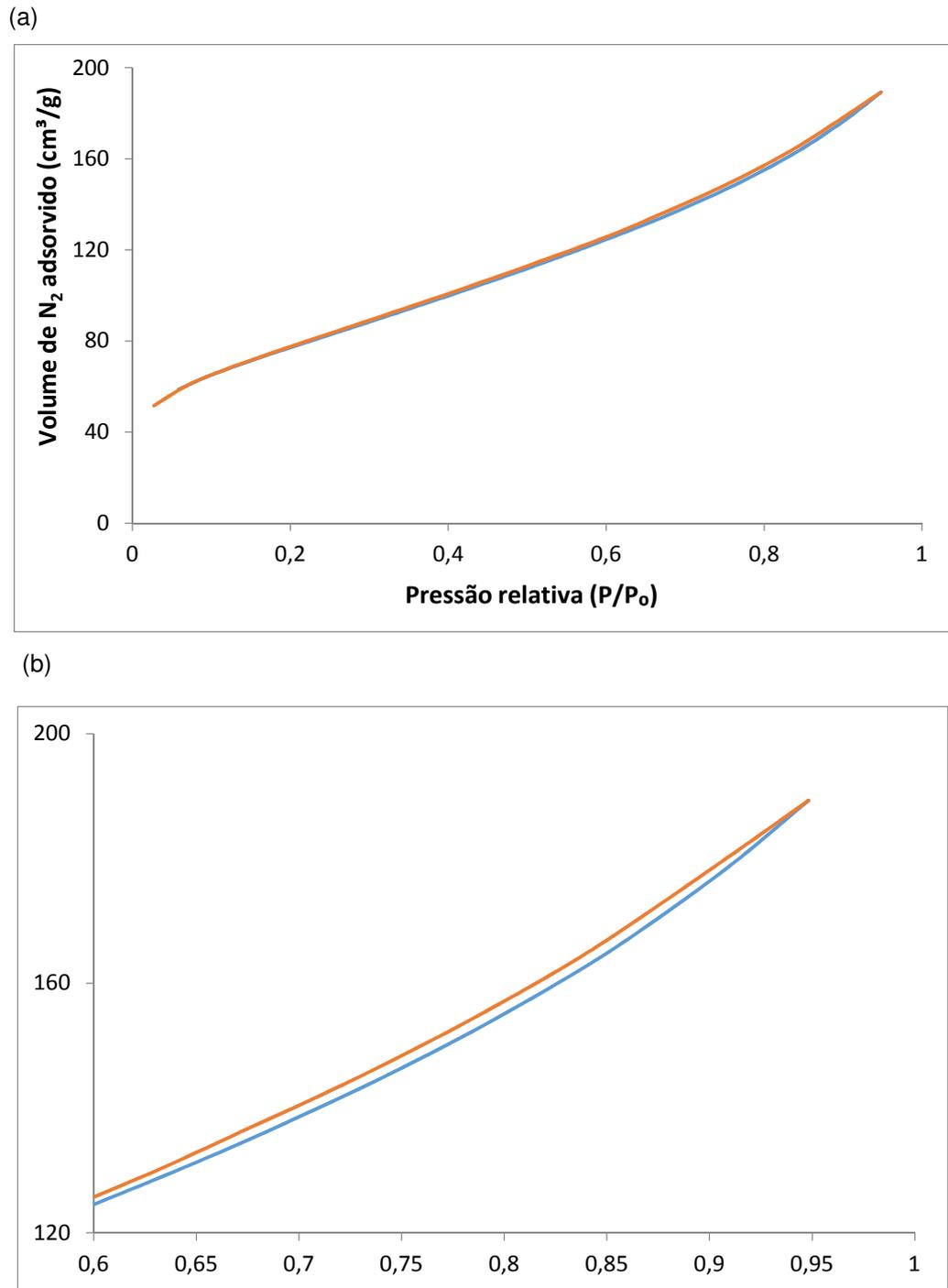


Figura 24. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 para o catalisador sol-gel (— Adsorção e — Dessorção), sendo: (a) em escala normal e (b) ampliada.

Uma característica observada nas isothermas representadas pelas Figuras 23 e 24 é o fenômeno de histerese (amplitude existente entre os trechos de adsorção e dessorção). O fenômeno da histerese de adsorção é explicado satisfatoriamente

pela teoria da condensação capilar que está usualmente associada com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas (WEBB e ORR, 1997). A histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. A adsorção em monocamada ocorre sobre a parede do poro em baixas pressões. A adsorção em multicamadas, e, eventualmente a condensação do adsorbato ocorrem com o aumento da pressão. A geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção, durante a dessorção, porque a pressão P durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin, é diferente da pressão de saturação de vapor, P_0 (AMGARTEN, 1999).

As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores, Figuras 23 e 24, se mostraram do tipo IV de acordo com a Figura 11, o que corresponde a sólidos que apresentam meso poros (2-50nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Já em relação ao tipo de histerese, pode-se verificar, pela análise das Figuras 23 e 24, e comparação com a Figura 12, uma histerese do Tipo H3, que indica a presença de estruturas mesoporosas não definidas e a presença de poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas.

4.4 Difração de Raios X

Para a caracterização da cristalinidade das fases e das estruturas presentes no catalisador final (obtido após a calcinação), foi feita a difração de raios X dos catalisadores HiFUEL W220 e sol-gel. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 25.

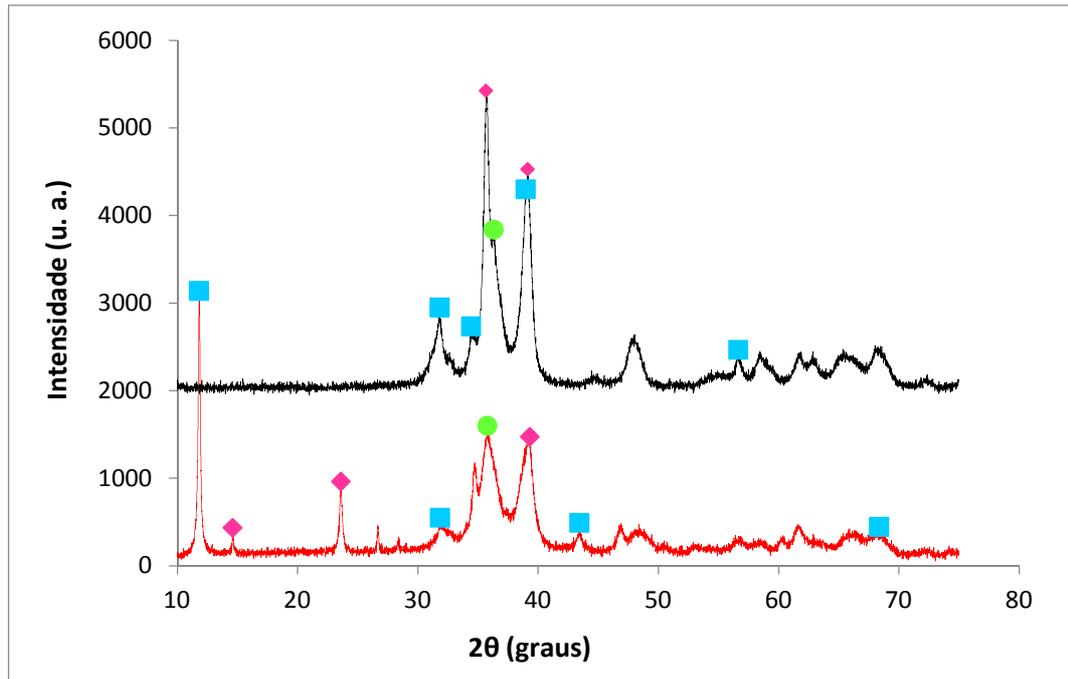


Figura 25. Difratomogramas de raios X dos catalisadores: (—) HiFUEL W220 e (—) e sol-gel, nos quais: (■) Al_2O_3 , (◆) CuO e (●) ZnO .

A Figura 25 confirma que os compostos de $\text{Cu-Zn-Al}_2\text{O}_3$ do catalisador sol-gel sintetizado neste estudo são praticamente as mesmas fases encontradas no catalisador comercial. Entretanto, é possível perceber que o catalisador preparado pelo método sol-gel apresentou os picos de CuO , ZnO e Al_2O_3 mais intensos e definidos, indicando a presença de regiões cristalinas e a superioridade da cristalinidade do catalisador sol-gel em relação ao catalisador comercial. O HiFUEL W220 apresenta um pico amplo de alumina.

CHU *et al.* (2013) obtiveram resultados onde os principais picos de difração foram característicos ao CuO enquanto picos fracos, porém visíveis, puderam ser identificados como característicos do ZnO . Entretanto, picos de difração característicos da Al_2O_3 não foram observados o que significa que a Al_2O_3 ou se apresentava como uma fase amorfa ou estava altamente dispersa nos catalisadores. Esse mesmo comportamento também foi descrito por KURR *et al.* (2008).

No caso dos catalisadores analisados, tanto o industrial HiFUEL W220 quanto o sol-gel apresentaram amplos picos característicos da Al_2O_3 , demonstrando que essa se encontra na forma cristalina. Esse mesmo resultado foi descrito por

HENPRASERTTAE *et al.* (2010) que obtiveram resultados semelhantes aos apresentados pela Figura 25 para um catalisador comercial Cu/ Zn/Al₂O₃ (Süd-Chemie AG, Munique, Alemanha), com picos que indicam a presença de CuO, ZnO e Al₂O₃.

Para os catalisadores sol-gel sintetizados e calcinados por SHI *et al.* (2011) também não foi observada a presença de impurezas, apenas as fases de CuO, ZnO e Al₂O₃.

4.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 26 apresenta os resultados obtidos para a análise de TPR para os catalisadores HiFUEL W220 e sol-gel e também para os óxidos de cobre e zinco.

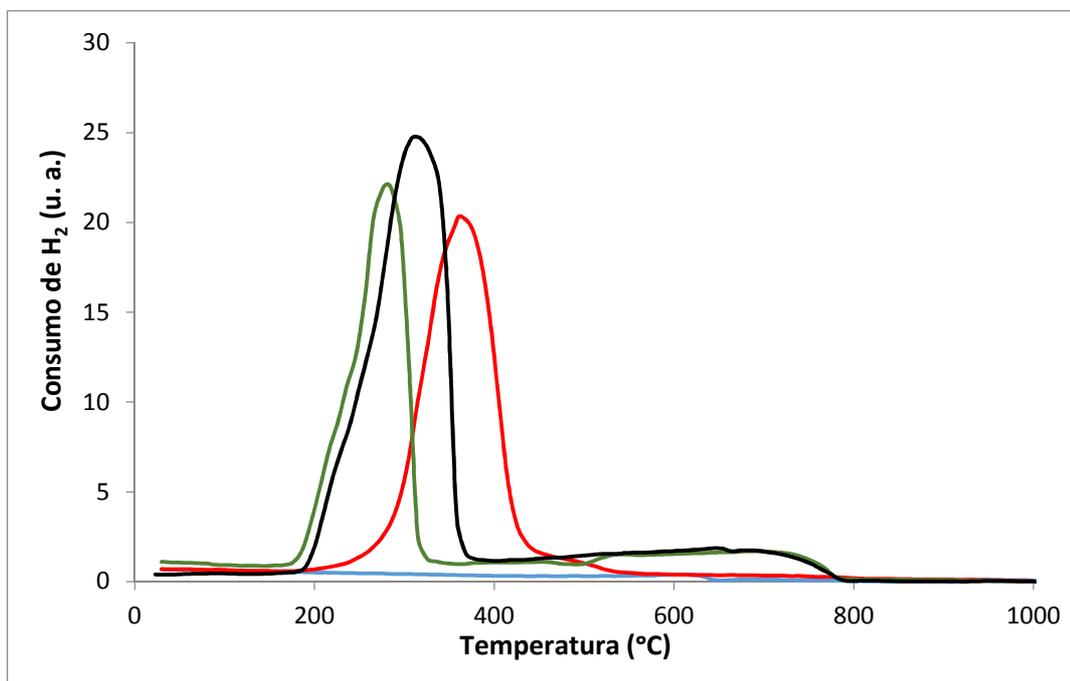


Figura 26. Gráfico de TPR dos catalisadores (— ZnO, — CuO, — HiFUEL W220 e — sol-gel).

De acordo com os dados obtidos pela análise de TPR o óxido de cobre reduz dez vezes mais que o óxido de zinco. Pela análise da Figura 26 ambos os

catalisadores analisados (HiFUEL W220 e sol-gel) apresentaram um perfil de TPR com pico de redução bem definido, com o máximo de redução em uma faixa em torno de 190-320°C. FIERRO *et al.* (1996) e AGRELL *et al.* (2002) descreveram que, para catalisadores com teores altos de Cu em relação ao Zn, o resultado apresentado pelo TPR também é representado por picos individuais e estreitos de redução, porém centrados em temperaturas menores que a encontrada para o CuO puro. Este comportamento também pode ser verificado na Figura 26.

A redução do catalisador HiFUEL W220 é completada à temperatura de redução mais baixa, se comparada com o catalisador sol-gel. Entretanto o pico de sol-gel é mais amplo se comparado com o catalisador industrial. Isso pode ser observado claramente na Tabela 8 que demonstra que o catalisador sol-gel possui uma quantidade um pouco superior de espécies redutíveis tanto em relação ao CuO quanto em relação ao ZnO. O perfil de TPR característico com uma temperatura máxima para o pico de 225 °C indicam uma distribuição homogênea de tamanho das partículas de CuO (AGRELL *et al.*, 2002). Como ambos os catalisadores apresentam uma temperatura máxima do pico superior a 225 °C não se pode afirmar que há uma distribuição homogênea do tamanho de partículas de CuO para os catalisadores analisados (HiFUEL W220 e sol-gel).

A Tabela 8 mostra a quantidade de espécies redutíveis para o catalisador industrial e para o sol-gel.

Tabela 8. Quantidades de espécies redutíveis, em mol/g de catalisador.

Catalisador	HiFUEL W220	Sol-gel
CuO	$5,26 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$
ZnO	$5,84 \cdot 10^{-4}$	$6,71 \cdot 10^{-4}$

Pela observação da Tabela 8 percebe-se que o catalisador sol-gel apresenta uma quantidade um pouco maior de espécies redutíveis quando comparado ao catalisador HiFUEL W220. Entretanto, pela análise de absorção atômica e pelos

dados do fornecidos pelo fabricante do catalisador industrial, já se sabe que a quantidade de Cu e Zn presentes no catalisador HiFUEL W220 é maior.

4.6 TPR de superfícies oxidadas (S-TPR)

Algumas das principais características das amostras, como a superfície de cobre (MSA), o tamanho médio de partículas de cobre (ϕ_{AV}) e a dispersão de cobre (D_{Cu}) são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Algumas propriedades texturais e estruturais dos catalisadores estudados.

Catalisador	MSA ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ϕ_{AV} (nm)	D_{Cu}
HiFUEL W220	70,05404	9,601812	0,080883
Sol-gel	272,224	2,470927	0,350464

Como pode-se observar pela Tabela 9, o catalisador sol-gel apresenta uma superfície de cobre bem superior se comparada com o catalisador industrial. O diâmetro de partícula de cobre para o catalisador sol-gel apresentou valor bem menor também, o que pode sugerir que as partículas de cobre estejam bem mais dispersas no catalisador sol-gel do que no catalisador HiFUEL W220.

De fato, os resultados obtidos para a dispersão de cobre (Tabela 9), mostram que esta é maior para o catalisador sol-gel quando comparada com o catalisador HiFUEL W220.

PERNICONE *et al.* (2003) obtiveram resultados semelhantes aos apresentados na Tabela 9 para quatro catalisadores comerciais utilizados na WGS a baixa temperatura. Esses autores obtiveram partículas de cobre com um diâmetro médio de 7,33 nm (variando entre 3,8 e 13,8 nm), superfície de cobre média de $127 m^2 g^{-1}$ (variando entre 41 e $149 m^2 g^{-1}$) e dispersão de cobre média de 0,1475 (variando entre 0,06 e 0,23). Entretanto, a metodologia desenvolvida nesse trabalho

foi diferente, sendo realizada a quimissorção com oxigênio (O_2), e não com óxido nítrico (N_2O) como a metodologia aqui apresentada.

JENSEN *et al.* (2004) apresentaram resultados de S-TPR para cinco catalisadores à base de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ sintetizados por combustão em chama. Nesse estudo os autores mostram resultados onde a MSA varia entre 28,4 e 41,4 $m^2.g^{-1}$ dependendo da temperatura de titulação do N_2O .

GERVASINI E BENNICI (2005) obtiveram valores para o MSA entre 278 e 481 $m^2.g^{-1}$ e partículas de cobre na ordem de 20 nm para catalisadores à base de $Cu/Zn/Al_2O_3$ produzidos por impregnação. Pode-se perceber que os valores obtidos pelos autores se aproximam do obtido para o catalisador sol-gel, mesmo a metodologia de obtenção dos catalisadores tenham sido diferentes.

Os resultados para o tamanho de partícula de cobre condizem com os apresentados para a DRX onde foi verificada a presença de picos de difração referentes ao CuO em ambos os catalisadores.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada para o catalisador sol-gel (não calcinado, calcinado e peletizado), e para o catalisador comercial HiFUEL W220. Os resultados obtidos para essa análise são apresentados nas Figuras 27, 28, e 29 mostrando a morfologia da superfície de catalisador sol-gel calcinado e não calcinado.

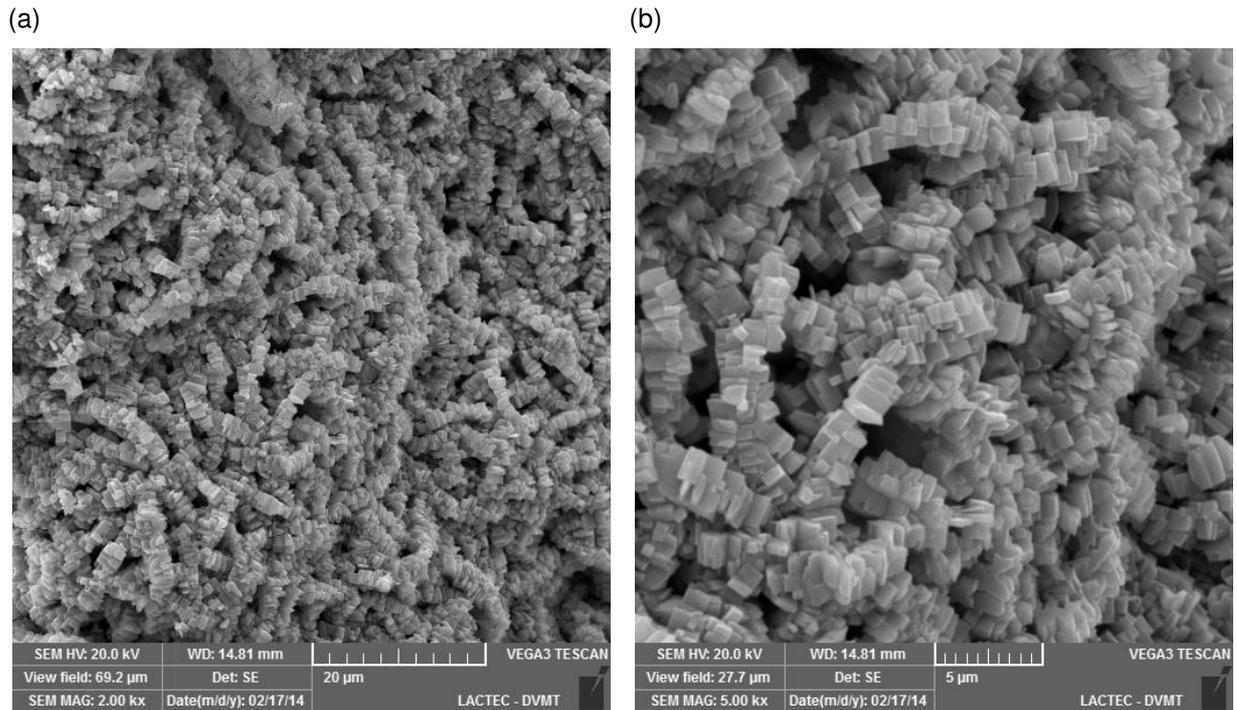


Figura 27. Micrografias do catalisador sol-gel não calcinado, aumento de 2000x (a) e 5000x (b).

Os resultados obtidos com a análise de MEV para o catalisador sol-gel não calcinados mostrara, uma estrutura porosa, com partículas bem ordenadas e uniformes.

Por outro lado, os resultados para o catalisador calcinado, apresentados na Figuras 28 e 29, mostram uma clara mudança da morfologia do material analisado, pois a estrutura ordenada não se mantém. Além disso é possível perceber a aglomeração das estruturas da superfície do catalisador.

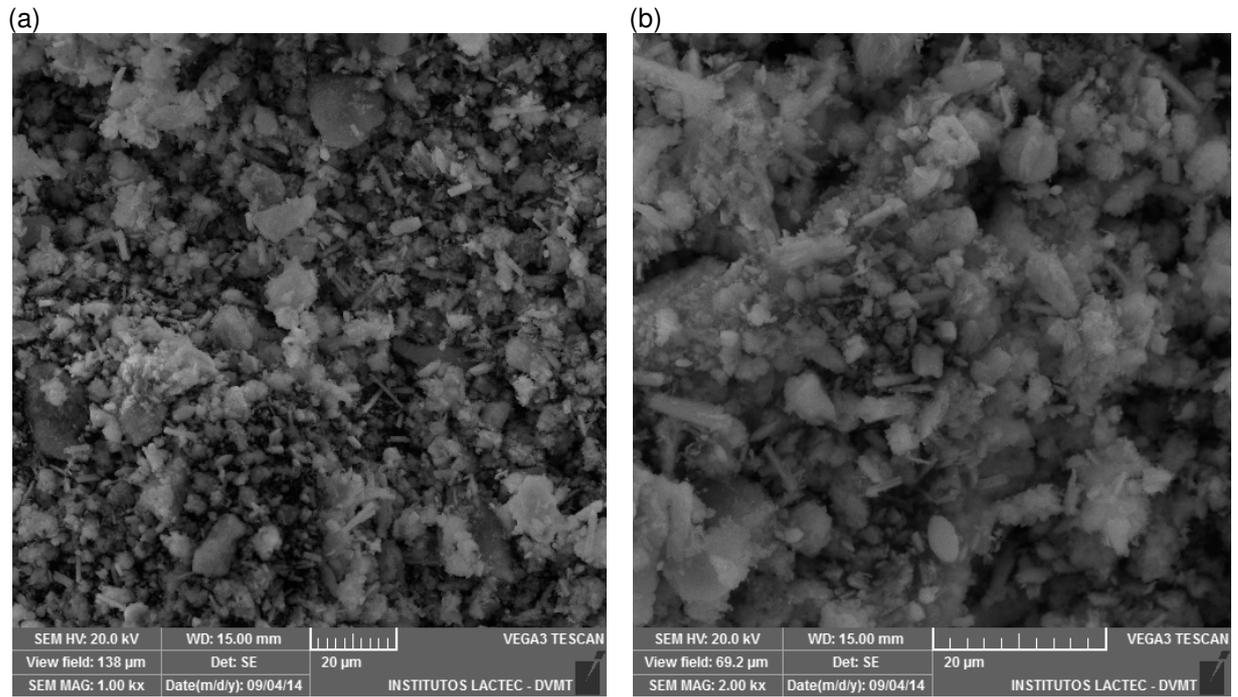


Figura 28. Micrografias do catalisador sol-gel calcinado, aumento de 1000x (a) e 2000x (b).

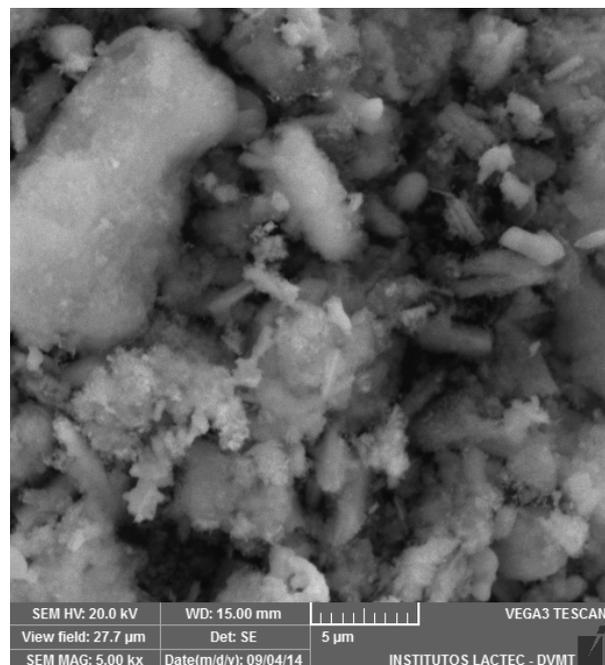


Figura 29. Micrografia do catalisador sol-gel calcinado, aumento de 5000x.

GRUNWALDT *et al.* (2000) verificaram através de MEV que as partículas de cobre apresentavam um formato de disco. Isso pode ser verificado claramente nas Figuras 28 e 29, que mostram que, após as mudanças morfológicas, a superfície do catalisador apresentou aglomerados de formatos irregulares, muito parecidos com o apresentado por GRUNWALDT *et al.*, 2000.

Por sua vez, as Figuras 30, 31, 32 e 33 apresentam os resultados obtidos com a análise de MEV para o catalisador HiFUEL W220. De acordo com as micrografias esse catalisador apresenta uma estrutura menos porosa, mais maciça, com pouca formação de aglomerados.

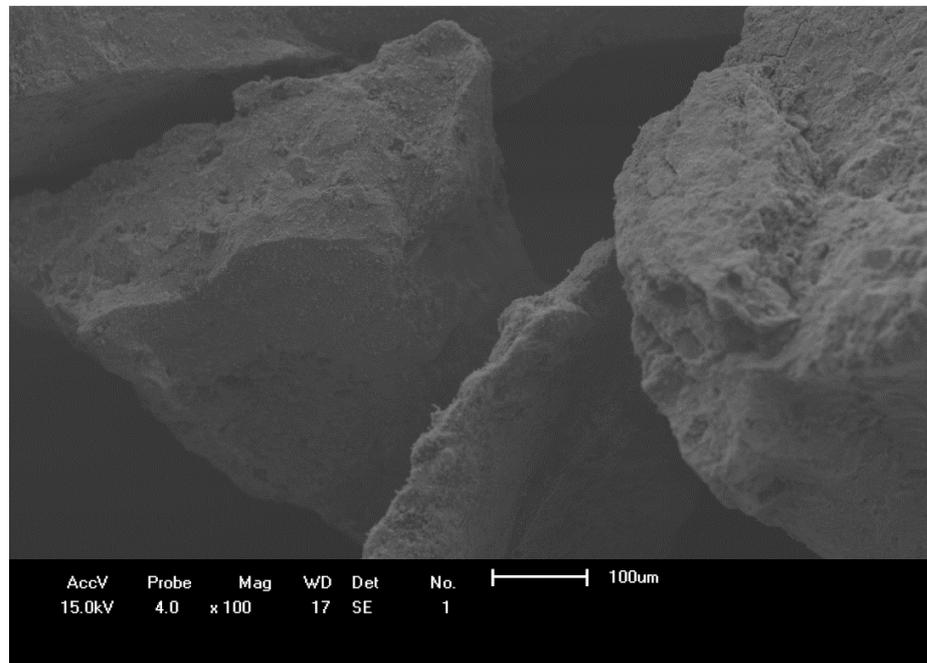


Figura 30. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 100x.

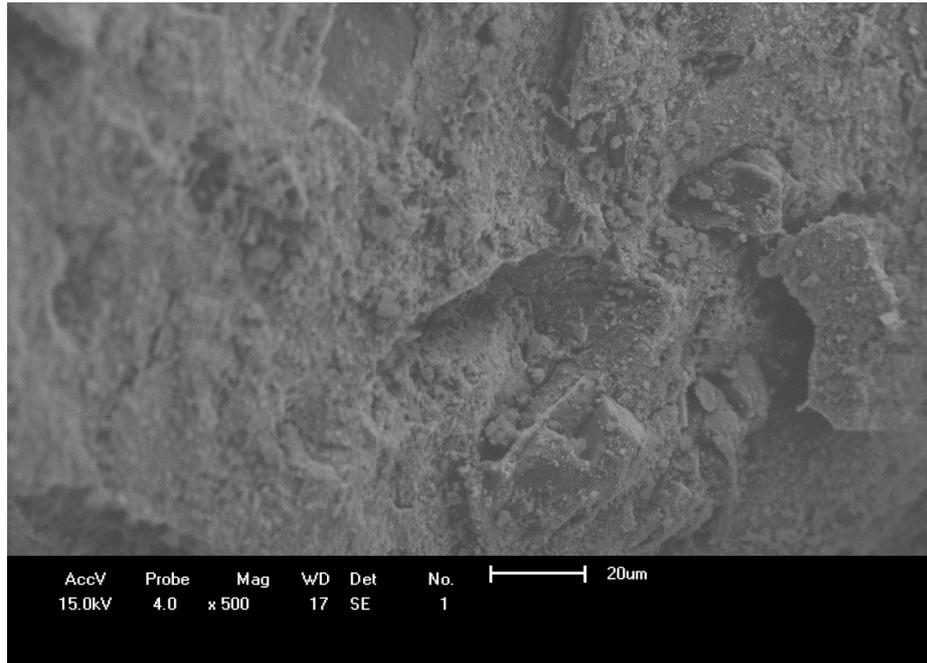


Figura 31. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 500x.

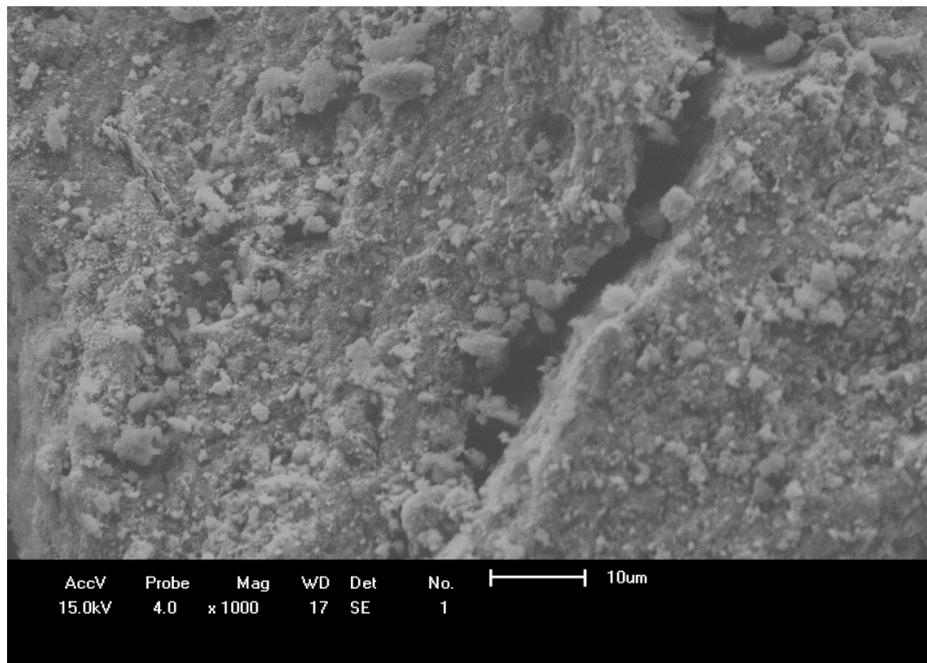


Figura 32. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 1000x.

Nas Figuras 32 e 33, referentes ao catalisador HiFUEL W220, também podemos verificar a presença de estruturas no formato de discos citadas por GRUNWALDT *et al.* (2000).

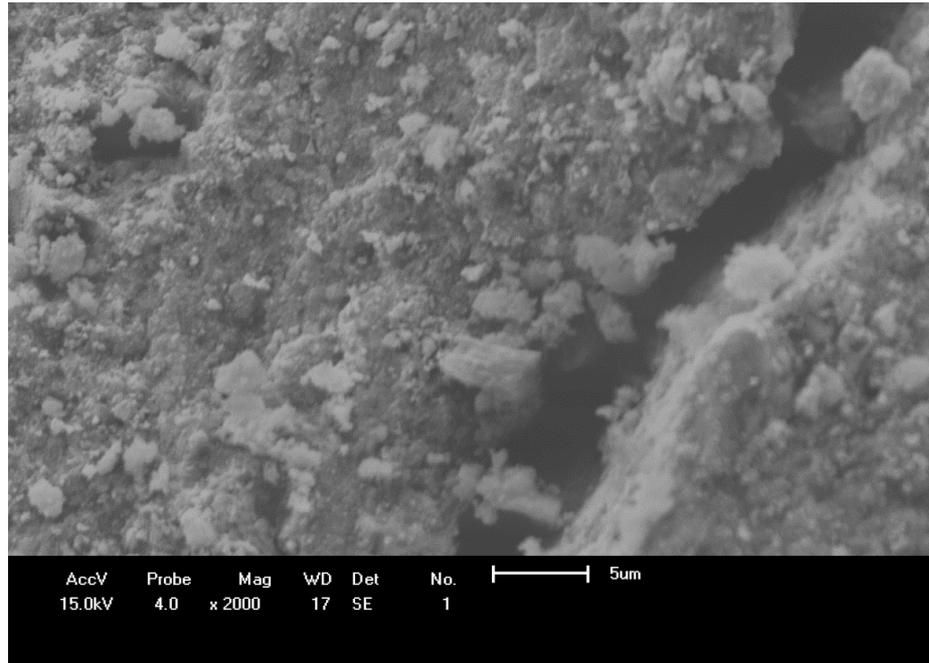


Figura 33. Micrografia do catalisador HiFUEL W220, aumento de 2000x.

HENPRASERTTAE *et al.* (2010) analisaram a superfície de um catalisador comercial à base de $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ (Süd-Chemie AG, Munique, Alemanha), preparado pelo método da precipitação, na composição 40/30/30, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura. As imagens mostraram que o Cu, Zn e Al estavam bem misturados ao longo de todo o catalisador sem a formação de quaisquer aglomerados metálicos separados. Os resultados obtidos por esses autores é muito semelhante ao apresentado pela Figura 33, o que nos leva a concluir que as espécies de Cu, Zn e Al estão presentes na superfície do catalisador de forma contígua.

4.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos com a análise de Dessorção a Temperatura Programada para o catalisador HiFUEL W220 e sol-gel. A análise apresenta a quantidade de NH_3 dessorvida com o aumento da temperatura.

Tabela 10. Resultados da acidez pelo TPD de NH_3 .

Amostra	NH_3 desorvida ($\text{mmol/g}_{\text{cat}}$)	Temperatura dos picos ($^{\circ}\text{C}$)
W220	0,336	271 – 408 – 568
sol-gel	0,353	265 – 377 – 599

Pela análise da Tabela 10 percebe-se que a acidez de ambos os catalisadores apresentou valores muito próximos.

A Figura 34 apresenta a intensidade dos picos da análise de TPD em função da temperatura para ambos os catalisadores analisados.

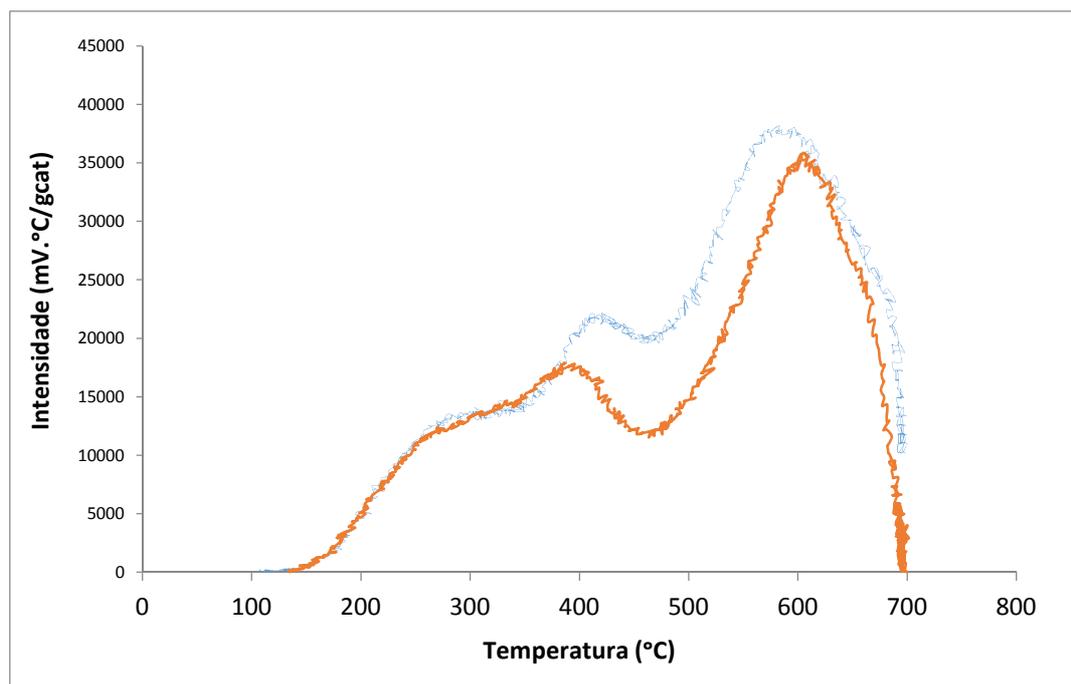


Figura 34. TPD dos catalisadores (—) HiFUEL W220 e (—) sol-gel.

Como se pode perceber os perfis de TPD dos catalisadores apresentam três picos. Os dois primeiros são caracterizados por baixas desorções de amônia, que se iniciaram em 170°C e apresentaram término em temperaturas próximas de 550°C . Esses sítios ácidos se encontraram na região de baixa temperatura, sendo

esses atribuídos aos sítios ácidos fracos. O último pico observado mostra a ocorrência de sítios ácidos fortes, que estão localizados na região de alta temperatura.

É possível perceber também, pelas curvas mostradas na Figura 34, que ambos os catalisadores apresentam um perfil muito parecido para a intensidade, embora os picos para o catalisador sol-gel apresentem uma intensidade um pouco maior.

Segundo ZHANG *et al.* (2011) nas curvas de TPD para catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃, preparados por co-precipitação são observados três tipos de sítios ácidos (sendo um de sítio ácido fraco e dois de sítios ácidos fortes). Entretanto, se compararmos os resultados apresentados pelos autores aos mostrados pela Figura 34 percebemos que os catalisadores analisados (HiFUEL W220 e sol-gel) apresentam um comportamento contrário, já que são dois picos de sítios ácidos fracos que quase formam apenas um pico de base larga e um pico de sítio ácido forte mais definido e de base mais estreita.

Por outro lado, TURCO *et al.* (2004) obtiveram para catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por precipitação homogênea, três picos (sendo dois de sítios ácidos fracos e um de sítio ácido forte) indicando que a amostra reduzida do catalisador apresenta uma vasta distribuição de força do ácido, de fraca a forte. O resultado foi parecido com o apresentado pela Figura 34, entretanto as intensidades dos picos foram diferentes. Enquanto os resultados aqui obtidos mostram que a intensidade dos picos de sítios ácidos fortes foi maior, TURCO *et al.* (2004) obtiveram intensidade maior para os picos de sítios ácidos fracos.

Assim, como mostrado pelos trabalhos dos autores acima citados, pode-se concluir que as amostras analisadas, ou seja, tanto o catalisador HiFUEL W220 quanto o sintetizado pelo método sol-gel, possuem uma ampla distribuição de força ácida, de fraca à forte.

4.9 TESTES CATALÍTICOS

Após as etapas de síntese do catalisador sol-gel e caracterização dos catalisadores, são os testes catalíticos que indicarão se ele é viável numa determinada reação de interesse. É a partir dos resultados obtidos nesses testes catalíticos que parâmetros importantes dos catalisadores foram determinados, tais como: atividade, seletividade, desativação (caso ocorra), sensibilidade da reação à estrutura da fase ativa, sinterização (observada pela diminuição da atividade) entre outras.

4.9.1 Testes de longa duração

A temperatura utilizada para os ensaios com ambos os catalisadores foi de 200°C. Ambos os ensaios tiveram uma duração de aproximadamente 24 h. Na Figura 35 a seguir está representado o comportamento da conversão do monóxido de carbono em função do tempo para o catalisador HiFUEL W220, assim como o comportamento da temperatura, em função do tempo.

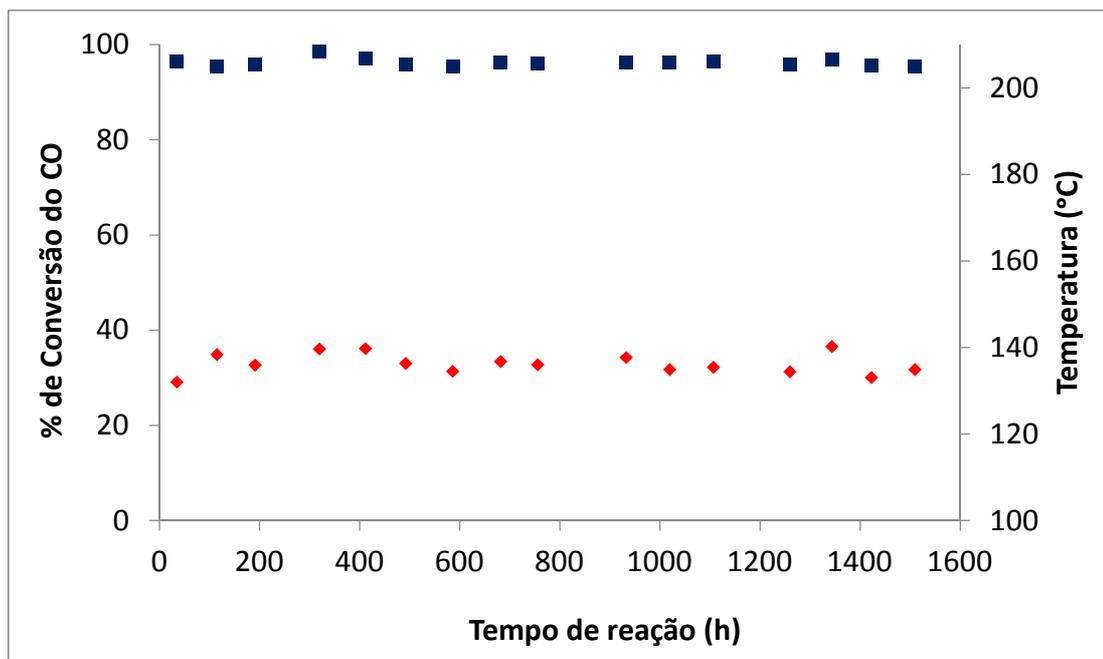


Figura 35. Perfil da conversão de CO (♦) e da temperatura (■) em relação ao tempo para o teste catalítico de longa duração utilizando o catalisador HiFUEL W220.

Como pode-se perceber, o catalisador HiFUEL W220 apresentou uma atividade relativamente estável, mostrando um comportamento quase linear após aproximadamente 10 hrs de reação. Esse resultado é semelhante com os resultados obtidos por GUO *et al.* (2009), onde um catalisador, também à base de Cu/Zn/Al₂O₃ (preparado pelo método de co-precipitação, onde a proporção mássica de Cu:Zn:Al = 1:0,8:0,2) mostrou atividade muito estável em operação por 4h na condição de estado estacionário, a 250 °C, embora a diferença no tempo até o alcance da atividade estável possa ser explicada pela divergência na temperatura de reação.

A Figura 36 mostra o comportamento da conversão de CO e da temperatura com o tempo, para o catalisador sol-gel.

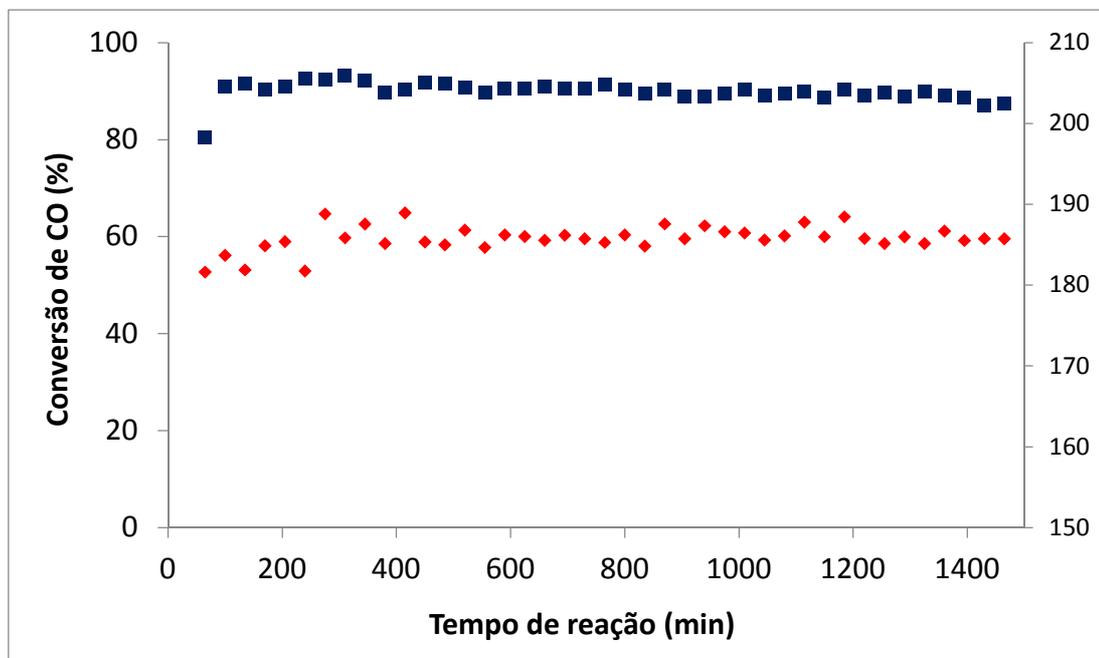


Figura 36. Perfil da conversão de CO (♦) e da temperatura (■) em relação ao tempo para o teste catalítico de longa duração utilizando o catalisador sol-gel.

De acordo com a Figura 36, a conversão do CO no catalisador sol-gel varia consideravelmente com o tempo, apresentando um comportamento oscilatório nas primeiras horas de reação. Essa oscilação chega a quase 20%, porém diminui ao longo do tempo da reação, chegando a um comportamento praticamente linear, mostrando que esse catalisador também possui uma atividade estável. Além disso, pode-se perceber que o sistema alcança a estabilidade também após aproximadamente 10 horas de reação.

TAKEISHI e BAN (2010) utilizaram um catalisador em pó com Cu-Zn (29-1 %massa)/Al₂O₃ preparado pelo método de sol-gel visando a produção de hidrogênio a partir de dimetil éter. Os resultados mostraram que esse catalisador não sofre grande desativação, sendo suficientemente durável como catalisador. Também é possível perceber um comportamento oscilatório, quase cíclico, no perfil obtido por esses autores, como mostra a Figura 37.

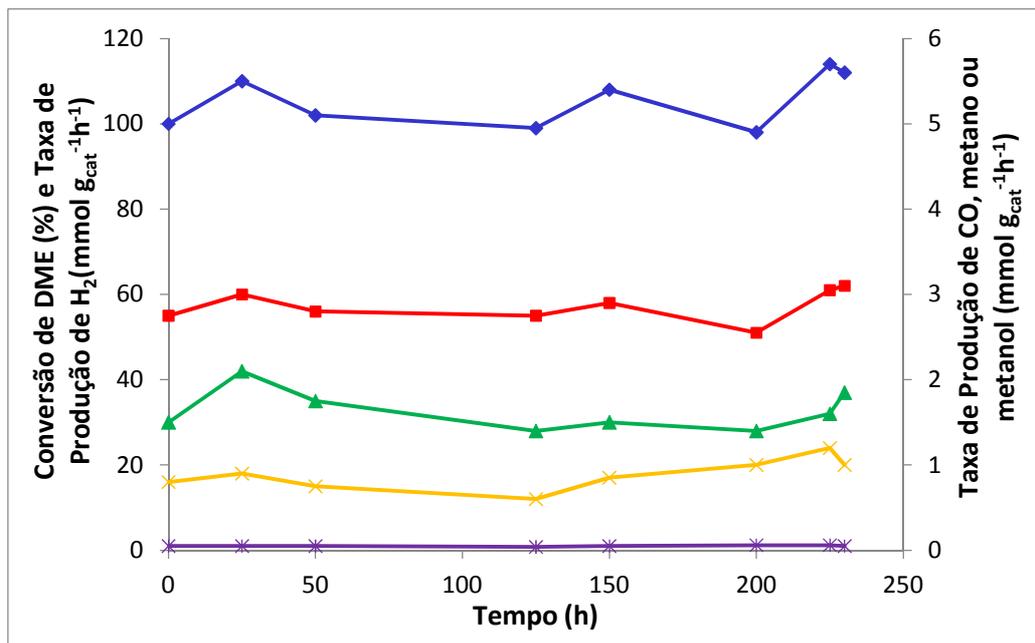


Figura 37. Conversão e produção da reforma do dimetil-éter a 320°C em catalisador em pó de Cu-Zn/Al₂O₃ preparado pelo método sol-gel. Razão DME/H₂O = 1/4 (— H₂, — Dimetil éter, — CO, — Metanol, — CH₄) (TAKEISHI e BAN, 2010).

O comportamento oscilatório representado pelas Figuras 35 e 36 pode ser explicado por duas vertentes: pode-se considerar que o comportamento se deve a uma característica do leito, e que este não estava em total equilíbrio; ou ainda pode-se supor que uma parte do CO alimentado no reator se adsorve nos metais de transição Cu e Zn na forma de ponte. Assim, com a constante passagem de vapor d'água e de CO, esse CO adsorvido é "removido" e convertido a CO₂ e H₂. O comportamento oscilatório pode ser então um resultado do tempo que leva para que esse CO adsorvido possa ser "removido" do catalisador, já que a ligação na forma de ponte é mais estável.

4.9.2 Testes reacionais de curta duração

As temperaturas utilizadas para os ensaios com ambos os catalisadores foram de 200, 215, 230 e 250°C. As razões molares CO/vapor d'água foram 1/2, 1/3 e 1/4. Nas Figuras 38, 39 e 40 a seguir está representado o comportamento da conversão do monóxido de carbono em função da temperatura para o catalisador HiFUEL W220 e para o catalisador sintetizado pelo método sol-gel:

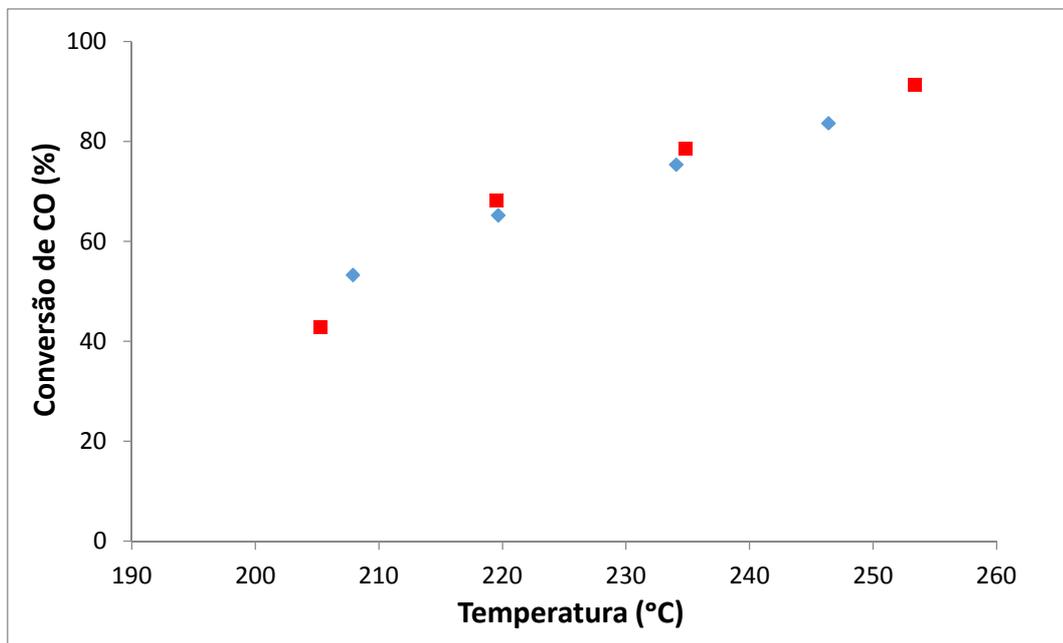


Figura 38. Perfil da conversão do CO para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água =1/2) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).

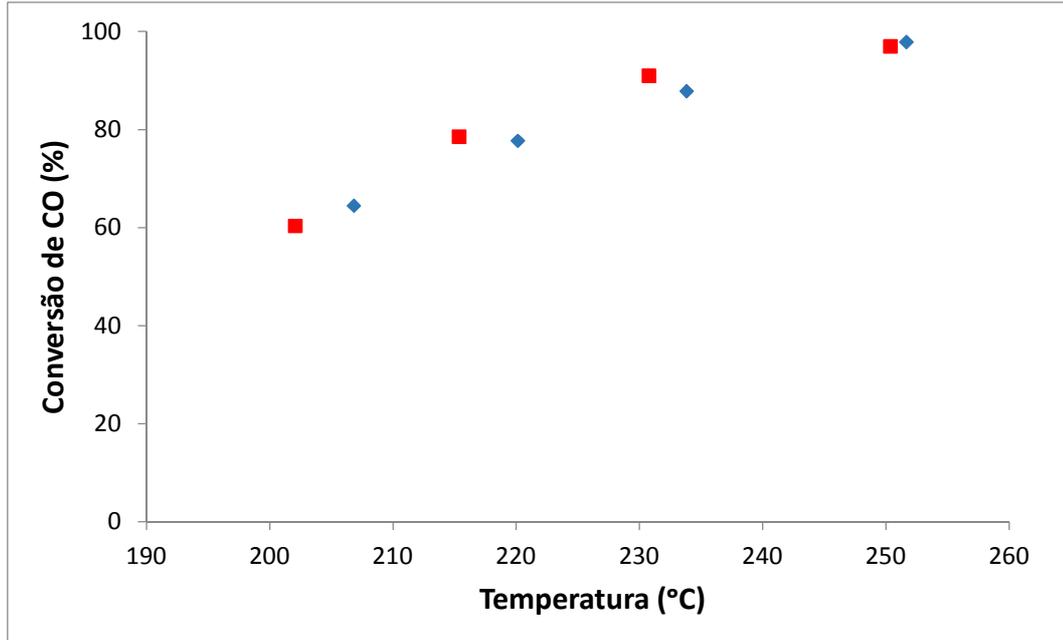


Figura 39. Perfil da conversão do CO para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/3) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).

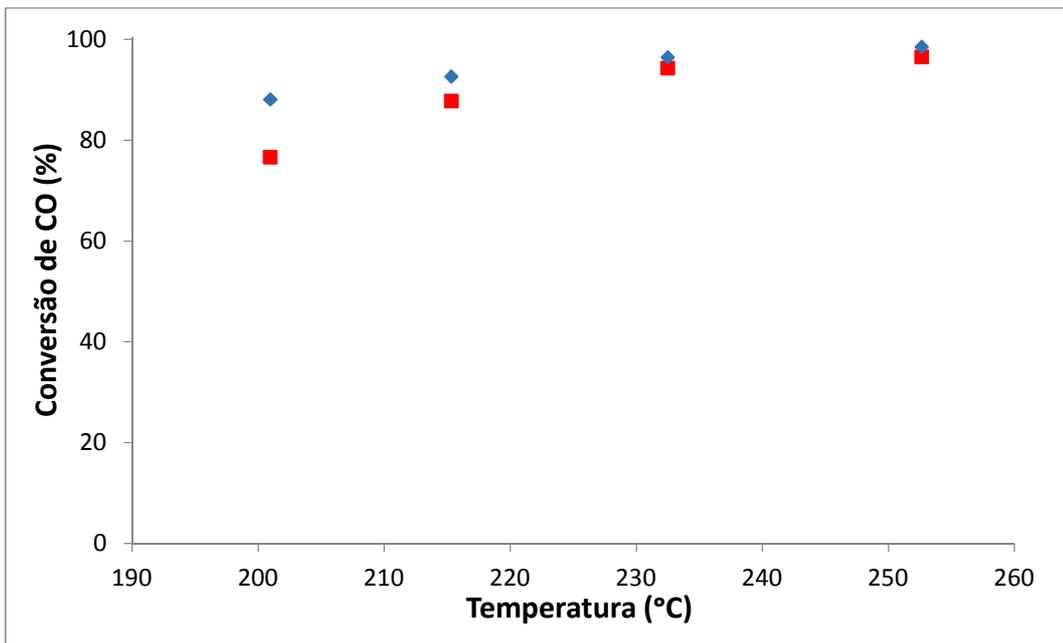


Figura 40. Perfil da conversão do CO para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/4) (■ HiFUEL W220 e ◆ sol-gel).

Através da análise das figuras acima é possível notar que a diminuição da razão CO/vapor d'água aumenta a conversão de monóxido de carbono. Esse fator é fácil de explicar já que, quanto menor a quantidade de CO entrando no sistema, mais fácil ocorre a sua conversão, já que o excesso de água favorece a formação de

CO. O mesmo comportamento observado para o catalisador HiFUEL W220 também é apresentado pelo catalisador sol-gel.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos de FIGUEIREDO *et al.* (2005), em cujo trabalho tanto o catalisador industrial (chamado IND) quanto o preparado (por co-precipitação) mostraram perfis semelhantes de conversão de CO para a WGS. A conversão de CO aumentou continuamente com o aumento da proporção molar de vapor/carbono, até chegar a um valor praticamente constante. Resultados semelhantes também foram apresentados por GUO *et al.*, 2009.

Também é possível notar, através da análise das figuras, que o catalisador sol-gel apresenta melhores resultados que o HiFUEL W220 a temperaturas mais baixas (200°C). Entretanto, com o aumento da temperatura, as conversões de CO apresentadas são praticamente iguais para ambos os catalisadores.

É interessante ressaltar, que mesmo a área BET do catalisador sol-gel tendo sido menor se comparada com a do catalisador industrial, a resposta para a conversão do CO ainda foi melhor para o catalisador sintetizado (com apenas uma hidrólise). Assim, podemos supor que o fato da superfície de cobre (MSA) do catalisador sol-gel ter apresentado um valor consideravelmente superior em relação ao industrial pode estar intrinsecamente relacionado a esse fator.

Como a WGS além de remover o CO venenoso, aumenta o rendimento de hidrogênio, esse fator também foi calculado.

O rendimento da reação, que é expresso em relação ao número de mols de um produto final desejado (nesse caso, o hidrogênio) dividido pelo número de mols do reagente inicial limitante (nesse caso o monóxido de carbono), é apresentado pelas Figuras 41, 42 e 43.

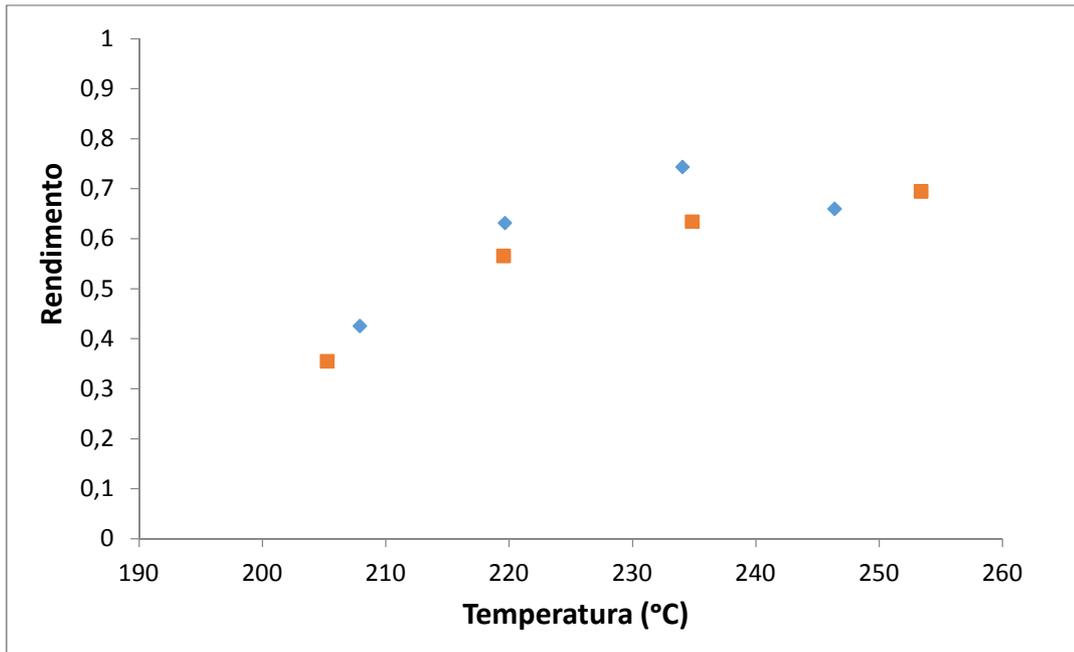


Figura 41. Rendimento de H₂ para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água =1/2) (■ HiFUEL W220 e ♦ sol-gel).

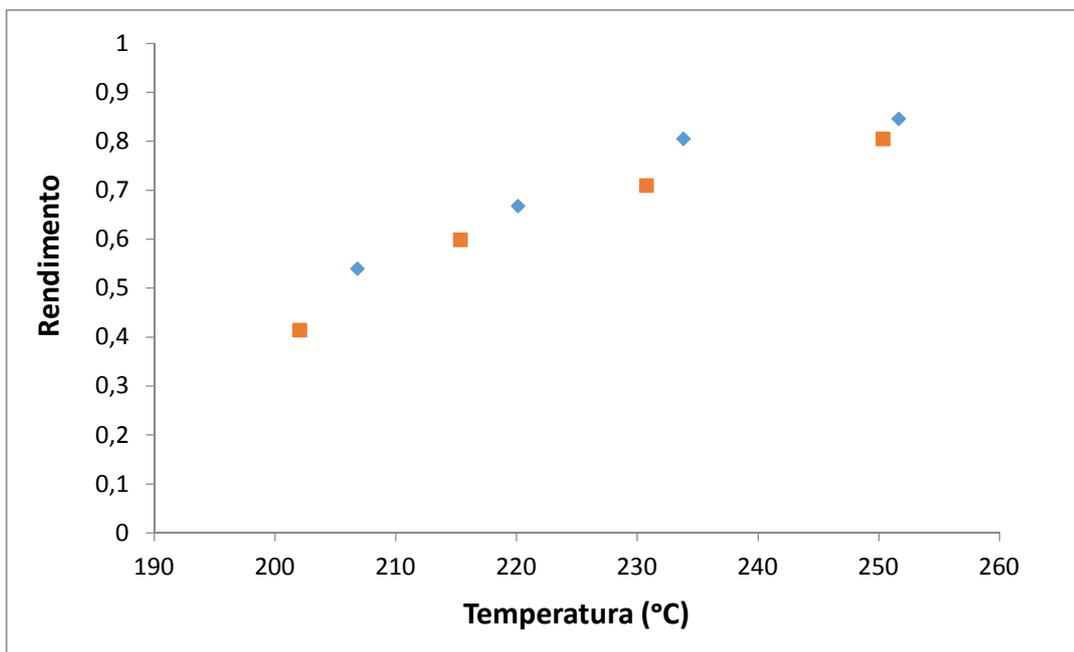


Figura 42. Rendimento de H₂ para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água =1/3) (■ HiFUEL W220 e ♦ sol-gel).

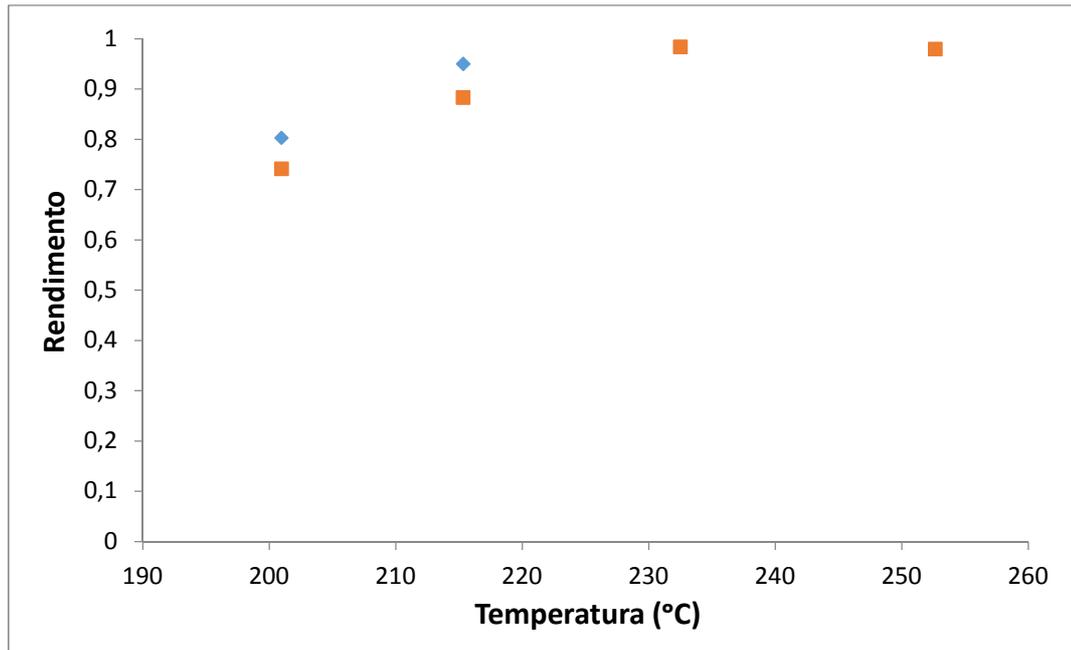


Figura 43. Rendimento de H_2 para o teste de curta duração (razão molar CO/vapor d'água = 1/4) (■ HiFUEL W220 e ♦ sol-gel).

De acordo com os resultados obtidos observa-se que a diminuição da razão molar CO/vapor d'água aumenta a conversão de CO. Esse comportamento é mais evidente para o catalisador sol-gel já que este apresenta um maior rendimento de hidrogênio se comparado com o catalisador HiFUEL W220, com exceção de um ponto ($T = 250^\circ\text{C}$ e razão CO/vapor d'água = 1/2). A diferença verificada pode estar associada a erros experimentais relacionados à medida da vazão volumétrica de saída do reator (que é feita com bolhómetro, que possui uma grande imprecisão). O fato de o rendimento de hidrogênio ter apresentado resultados superiores a 1 em alguns pontos no teste realizado com razão CO/vapor d'água = 1/4 também pode ser explicado pelos erros experimentais presentes. Porém, é importante ressaltar, que o maior rendimento de hidrogênio observado no catalisador sol-gel torna a utilização desse catalisador em um reator de abatimento de CO acoplado a uma célula a combustível ainda mais interessante.

4.9.3 Análise dos produtos gasosos

Na análise em cromatografia gasosa, realizada tanto durante os testes de longa duração quanto para os de curta duração, os componentes identificados pelo cromatograma foram: H_2 , N_2 , CO e CO_2 . Isso comprova que em catalisadores à base de cobre não ocorre a formação de metano (CH_4).

4.9.4 Análise dos produtos líquidos

Na análise de CG realizada para o produto líquido obtido apenas a água, que é o reagente em excesso, foi detectada, o que comprova que as reações 13 (produção de CH_2O) e 14 (produção de $HCOOH$) raramente acontecem. Também não foi identificada a formação de metanol. Segundo FIGUEIREDO *et al.* (2005), a formação de metanol pode ser evitada através de uma corrente com excesso de vapor, a qual bloqueia os sítios ativos do catalisador, evitando a adsorção do hidrogênio responsável pela formação do metanol.

4.9.5 Análise da formação de coque

As Figuras 44, 45 e 46 mostram o resultado obtido pela MEV para o catalisador HiFUEL W220 após a sua utilização na reação do teste de longa duração. Em todas as figuras percebe-se claramente a formação de estruturas filamentosas, que parecem estar “saindo” do catalisador. Na análise realizada previamente à reação, não foi detectada a presença dessas estruturas, o que nos leva a concluir que se trata de uma consequência do processo reacional ao qual o catalisador HiFUEL W220 foi submetido.

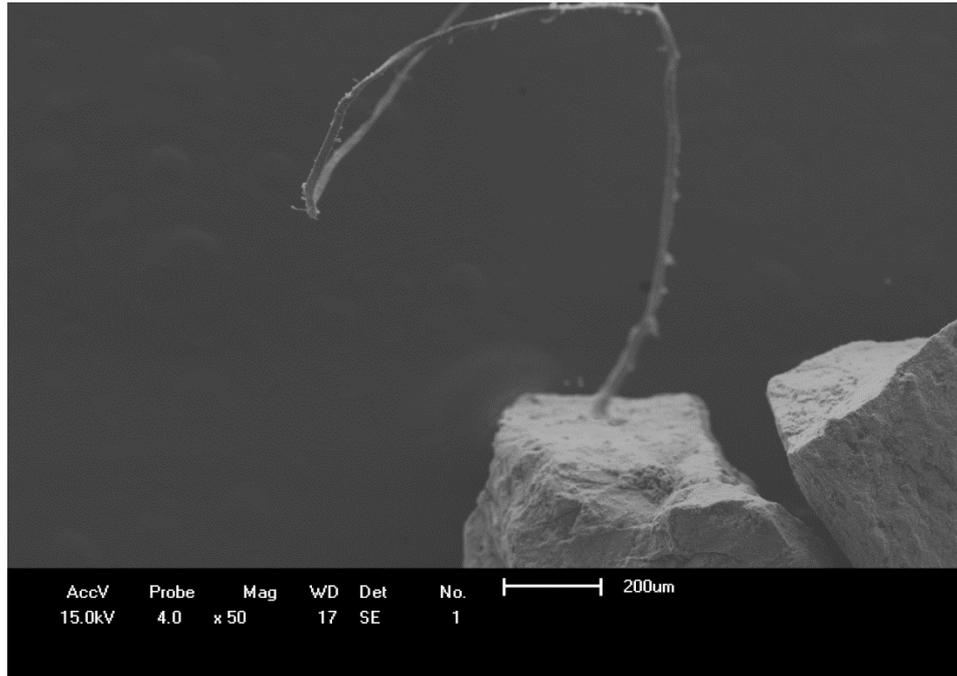


Figura 44. Micrografia do catalisador HiFUEL W220 já utilizado na reação, aumento de 50x.

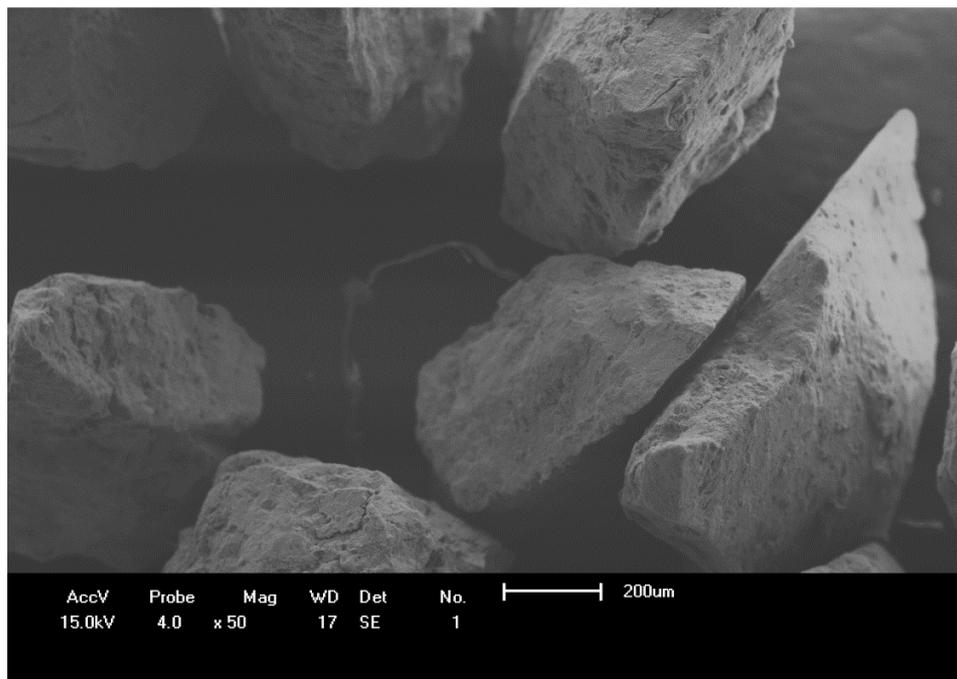


Figura 45. Micrografia do catalisador HiFUEL W220 já utilizado na reação, aumento de 50x.

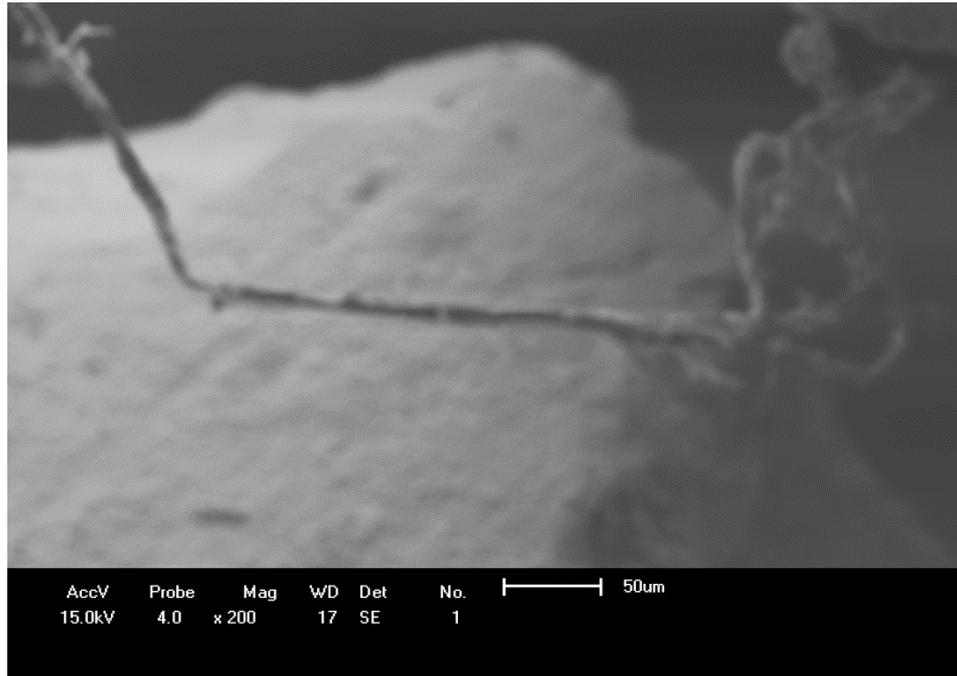


Figura 46. Micrografia do catalisador HiFUEL W220 já utilizado na reação, aumento de 200x.

Assim, pela análise das figuras obtidas pela MEV para o catalisador HiFUEL W220 após a reação fica claro a deposição de coque do tipo filamentoso sobre a superfície do catalisador. Entretanto, essa deposição não é muito expressiva. Além disso, esse tipo de coque é considerado de fácil recuperação, já que não apresenta estrutura gráfica, mas sim uma forma metaestável do carbono (LIMA, 2007).

De acordo com OLIVEIRA (2012) a formação de coque (C) na WGSR pode ser explicada pela ocorrência das reações paralelas à reação de abatimento do CO representadas pelas Equações 22 e 23.



Devido a indisponibilidade do equipamento para a realização do MEV para o catalisador sol-gel após a reação, foi ainda efetuado um balanço de carbono nos

dados coletados dos testes de curta e longa duração. O erro do balanço molar de carbono foi calculado pela Equação (24).

$$E(\%) = \left(1 - \frac{F_{CO} + F_{CO_2}}{F_{CO}^0} \right) \cdot 100 \quad (24)$$

Os valores de F_{CO} e F_{CO_2} foram obtidos a partir das concentrações de CO e CO₂ no gás, produto da reação. Já F_{CO}^0 é a concentração de entrada de CO. Assumiu-se que a diferença obtida no balanço de carbono equivalia à formação de coque, ou seja, o erro mostra a quantidade de carbono que não se manteve como CO, nem foi transformada em CO₂.

A Tabela 11 apresenta e compara os valores médios obtidos para a formação de coque para os catalisadores HiFUEL W220 e sol-gel.

Tabela 11. Erros obtidos no balanço de carbono dos dados reacionais (testes de longa duração).

Catalisador	E (%)
HiFUEL W220	50,7543
Sol-gel	14,1935

A partir do balanço molar dos compostos presentes no sistema reacional, admitiu-se que há a formação de coque em ambos os catalisadores. Entretanto, ela foi mais significativa no catalisador HiFUEL W220. A menor formação de coque também ajuda a explicar a maior conversão obtida para o teste de longa duração com o catalisador sol-gel.

Como ambos os catalisadores mantiveram a conversão durante os testes de longa duração é provável supor que ocorreu a formação de coque filamentosos tanto para o catalisador HiFUEL W220 (o que foi comprovado pelo MEV) quanto para o catalisador sol-gel. GONÇALVES *et al.* (2013) já tinham obtido resultado semelhante para um catalisador sol-gel de Ni/Al₂O₃ utilizado na reforma a seco de metano. Nesse caso, a formação de coque foi equivalente para ambos os catalisadores sintetizados (um pelo método de impregnação e outro pelo método sol-gel),

entretanto, o catalisador preparado pelo método sol-gel manteve a conversão durante o teste de longa duração.

4.10 Cinética da Reação

Sabe-se que a cinética da reação varia de acordo com algumas propriedades. Logo, a seleção adequada destas, para que sejam ajustadas na modelagem matemática, é de extrema importância já que a equação cinética depende fortemente da combinação destes parâmetros. Tipicamente, para a WGS, uma seleção criteriosa deve ser feita no que diz respeito ao tipo e à massa de catalisador, ao tamanho do leito, à temperatura de reação e à razão de CO/vapor d'água.

Quanto ao tipo de catalisador e temperatura de reação, todas as cinéticas analisadas foram desenvolvidas para a WGS realizada sobre catalisadores metálicos (compostos, preferencialmente, por Cu/Zn/Al₂O₃) e a baixas temperaturas (entre 200 e 250°C).

Uma informação importante acerca da reação química reversível de *shift* é determinar se a mesma avança significativamente a ponto de atingir seu equilíbrio ou se, por tratar-se de uma reação exotérmica, a elevação da temperatura de reação reduz a conversão favorecendo a reação inversa. Se a reação *shift* for cineticamente limitada, o aumento da temperatura sempre promoverá um aumento da velocidade de reação e conseqüentemente, sua conversão.

Devido à importância industrial da WGS e do amplo mercado para o uso de células a combustível em aplicações energéticas num futuro próximo, muitos pesquisadores, como SONG (2002) e FUENTES *et al.* (2011), têm investigado essa reação ao longo dos anos. Com isso muitos mecanismos e, conseqüentemente, equações de velocidade foram propostos. A fim de encontrar uma expressão para a velocidade de reação que descreva o comportamento da WGS a baixa temperatura sobre catalisadores industriais comuns (a base de cobre) para aplicação em células a combustível, quatro equações cinéticas já aplicadas a essa reação, a baixa temperatura, foram selecionadas em literatura. São elas:

a) Elementar

$$r_{WGSR} = k_1 P_{CO} P_{H_2O} - k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \quad (25)$$

Em que: k_1 é a constante de velocidade direta da reação shift, k_2 é a constante de velocidade inversa da reação shift e P_{CO} , P_{CO_2} , P_{H_2O} e P_{H_2} são as pressões parciais do monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio, respectivamente.

A equação de Arrhenius, representada pela Equação (26), foi utilizada para descrever a variação da temperatura com taxa constante, ou seja, foi utilizada para a determinação de k .

$$k = A_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (26)$$

Em que:

A_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação;

R = constante dos gases ideais;

A constante de equilíbrio em função da temperatura é dada pela equação de Van't Hoff, mostrada na Equação (27).

$$\ln K = \ln K_{298} - \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (27)$$

A entalpia para a reação de shift (ΔH_{298}^0) é $-41,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a energia livre de Gibbs (ΔG_{298}^0) é $-28,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de acordo com ATKINS (1987). A Equação (28) é usada para a determinação de $\ln K_{298}$.

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_{298} \quad (28)$$

b) AYASTUY *et al.* (2005)

$$-r_{CO} = \frac{k \left(P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot K} \right)}{1 + K_{CO} \cdot \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}} \quad (29)$$

Em que: $-r_{CO}$ é a velocidade da reação ($\text{mols g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), k é a constante de velocidade direta da reação *shift*, K é a constante de equilíbrio da reação, K_{CO} é a constante de equilíbrio de adsorção do CO e P_{CO} , P_{CO_2} , P_{H_2O} e P_{H_2} são as pressões parciais do monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio, respectivamente.

A equação de Arrhenius, representada pela Equação (26) foi utilizada para descrever a variação da temperatura com taxa constante, ou seja, foi utilizada para a determinação da velocidade específica da reação (k).

As constantes de equilíbrio de adsorção foram definidas pela Equação (30), que também é a equação de Van't Hoff.

$$K_{CO} = A_{CO} \exp(-\Delta H_{CO}/RT) \quad (30)$$

Os valores de $\ln A_0$, $-E_a/R$, $\ln A_{CO}$ e $-\Delta H_{CO}/R$ foram fornecidos, conforme mostra a Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros fornecidos por AYASTUY *et al.* (2005) para a determinação da velocidade da reação.

Parâmetro	Valor
$\ln A_0$	19,12
$-E_a/R$	8681,3 K
$\ln A_{CO}$	-5,650
$-\Delta H_{CO}/R$	3203,9 K

A constante de equilíbrio (K) também foi dada pela equação de Van't Hoff – Equações (27) e (28).

c) AMADEO e LABORDE (1995)

A expressão cinética proposta neste trabalho é apresentada pela Equação (31), já substituindo os valores das constantes de adsorção e a constante de velocidade.

$$-r_{CO} = \frac{0,92e^{(-454,3/T)} P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)}{(1 + 2,2e^{101,5/T} P_{CO} + 0,4e^{158,3/T} P_{H_2O} + 0,0047e^{2737,9/T} P_{CO_2} + 0,05e^{1506,1/T} P_{H_2})^2} \quad (31)$$

Em que $-r_{CO}$ é dada em $\text{mols g}^{-1} \text{min}^{-1}$ e T em Kelvin. O parâmetro β é dado pela Equação (32).

$$\beta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O} K} \quad (32)$$

A constante de equilíbrio (K) em função da temperatura é dada pela equação de Van't Hoff - Equações (27) e (28).

d) CRISCUOLI *et al.* (2000)

$$r_{CO} = \frac{kK_{CO}K_{H_2O} \left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2} \right)^2} \times \frac{\rho_{cat}}{60} \quad (33)$$

Em que: r_{CO} é dada em $\text{mols cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, ρ_{cat} é a massa específica do catalisador, e k , K_{eq} , K_{CO} , K_{H_2O} e K_{CO_2} são determinados pelas Equações (34), (35), (36), (37) e (38) fornecidas pelo autor.

$$k = \exp \left(\frac{-29364}{1,987 \cdot T} + \frac{40,32}{1,987} \right) \quad (34)$$

$$K_{eq} = \exp \left(\frac{4577,8}{T} - 4,33 \right) \quad (35)$$

$$K_{CO} = \exp \left(\frac{3064}{1,987 \cdot T} - \frac{6,74}{1,987} \right) \quad (36)$$

$$K_{H_2O} = \exp \left(\frac{-6216}{1,987 \cdot T} + \frac{12,77}{1,987} \right) \quad (37)$$

$$K_{CO_2} = \exp \left(\frac{12542}{1,987 \cdot T} - \frac{18,45}{1,987} \right) \quad (38)$$

As Figuras 47, 48 e 49 a seguir mostram os resultados obtidos pelo modelo (para todas as equações cinéticas a, b, c e d) frente aos dados experimentais dos testes de curta duração.

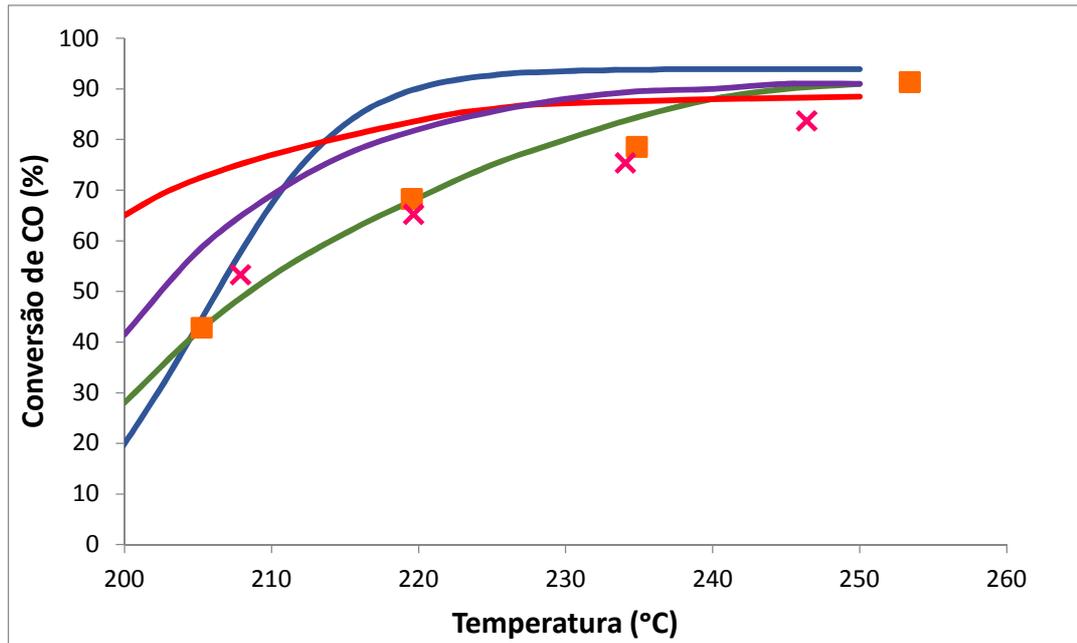


Figura 47. Previsão do modelo proposto, para cinéticas presentes na literatura (— elemental, — AYASTUY et al. (2005), — AMADEO E LABORDE (1995) e — CRISCUOLI et al. (2000)), frente aos dados experimentais (■ HiFUEL W220 e × sol-gel) para o teste de curta duração (razão CO/vapor d'água = 1/2).

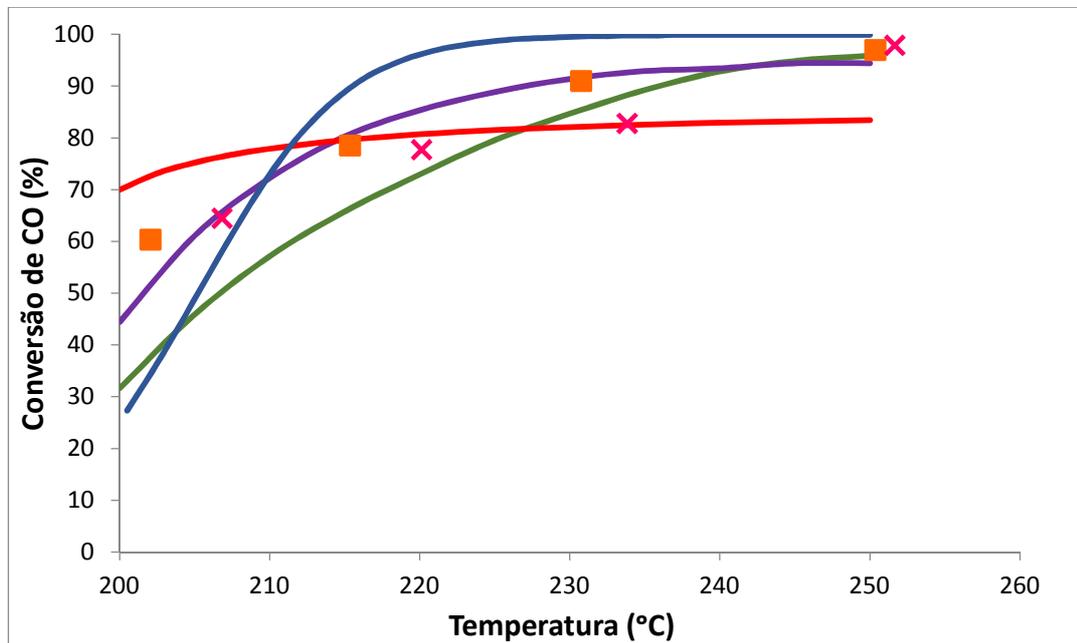


Figura 48. Previsão do modelo proposto, para cinéticas presentes na literatura (— elemental, — AYASTUY et al. (2005), — AMADEO E LABORDE (1995) e — CRISCUOLI et al. (2000)), frente aos dados experimentais (■ HiFUEL W220 e × sol-gel) para o teste de curta duração (razão CO/vapor d'água = 1/3).

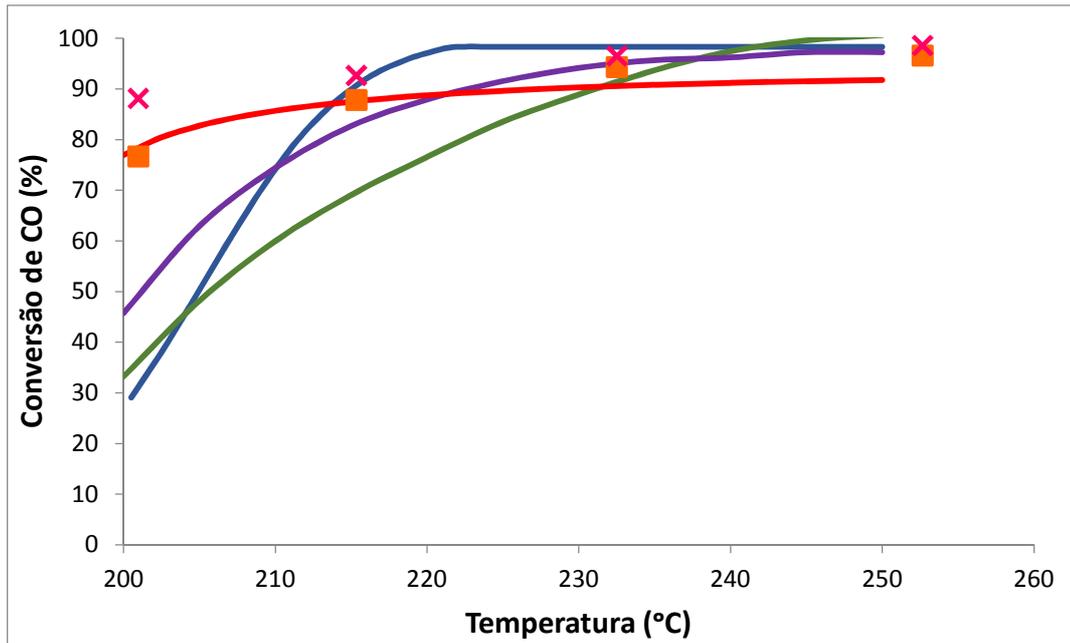


Figura 49. Previsão do modelo proposto, para cinéticas presentes na literatura (— elementar, — AYASTUY et al. (2005), — AMADEO E LABORDE (1995) e — CRISCUOLI et al. (2000)), frente aos dados experimentais (■ HiFUEL W220 e × sol-gel) para o teste de curta duração (razão CO/vapor d'água = 1/4).

Como pode ser observado pelas figuras acima, para o teste com razão CO/vapor d'água = 1/2, a cinética que apresentou um melhor resultado, para ambos os catalisadores, foi a proposta por AYASTUY et al. (2005). Para o teste de curta duração com razão CO/vapor d'água = 1/3, a mesma cinética apresentou o melhor ajuste para os dados resultantes do teste com o catalisador sol-gel. Entretanto, para o catalisador HiFUEL W220, a que apresentou o melhor ajuste foi a proposta por AMADEO e LABORDE (1995). Para o teste com CO/vapor d'água = 1/4, a cinética que melhor representou o resultado apresentado por ambos os catalisadores foi a proposta por CRISCUOLI et al. (2000).

Para explicar o parágrafo acima, é importante saber que, entre os numerosos estudos sobre o mecanismo da WGS, existem, basicamente, dois tipos de mecanismos: os de Langmuir-Hinshelwood (também conhecidos como mecanismo de associação) que envolvem a formação de intermediários na superfície do catalisador e os mecanismos redox (ou regenerativos) que assumem a presença de oxigênio adátomo (átomo de oxigênio adsorvido na superfície de um eletrodo) no sítio ativo. Entretanto, todas as equações cinéticas aplicadas ao modelo aqui proposto correspondem a mecanismos associativos (ou mecanismos de Langmuir-

Hinshelwood). Por esse motivo, o resultado das equações foi muito parecido e, assim, mais de uma cinética representou os resultados experimentais de acordo com a variação da razão molar de alimentação.

Analisando as informações fornecidas pelos testes de curta duração, podemos perceber que a utilização do catalisador sol-gel na WGSR apresenta vantagens, como por exemplo, uma maior conversão em temperaturas mais baixas. Logo, para uma posterior simulação, foi selecionada a equação proposta por AYASTUY *et al.* (2005), já que esta equação foi a que apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais apresentados pelo catalisador sol-gel (para as razões molares de CO/vapor d'água de 1/2 e 1/3), e a equação proposta por CRISCUOLI *et al.* (2000), que mostrou um melhor ajuste para os dados experimentais obtidos para a razão molar CO/vapor d'água de 1/4). A temperatura de todas as simulações será 250°C, já que é onde a reação alcança as maiores conversões para todas as razões molares estudadas.

De acordo com MENECHINI NETO *et al.* (2014) a concentração de monóxido de carbono na corrente efluente de um reator de reforma a vapor de metanol gira em torno de 4000 mg L⁻¹. Admitindo as condições estudadas por esses autores, realizou-se uma simulação para a determinação do tempo de contato necessário para que a concentração final de CO decaia de 4000 para 50 mg L⁻¹. O tempo de contato é definido na Equação (39):

$$\tau = \frac{W}{F} \quad (39)$$

Em que W é a massa do catalisador em kg e F a taxa de alimentação do leito catalítico em kg s⁻¹.

Os resultados obtidos para a simulação do leito catalítico, com uma concentração de entrada correspondente à de uma corrente efluente de um reator de reforma a vapor de metanol é apresentada na Figura 50.

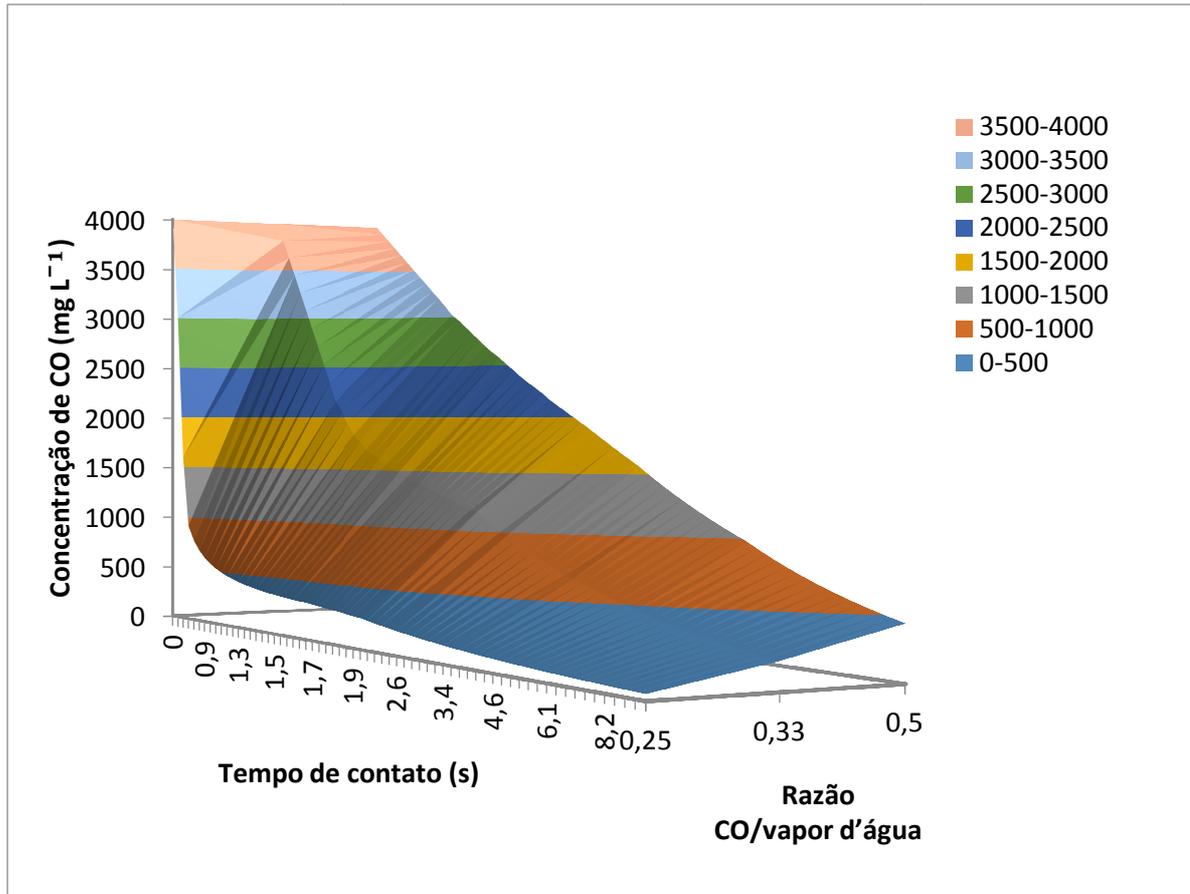


Figura 50. Simulação da concentração de CO em função do tempo de contato e da razão CO/vapor d'água.

Pela análise da Figura 50 percebe-se que a concentração de CO atinge um valor próximo a 50 mg L^{-1} (todas as simulações foram aqui representadas mostrando o mesmo tempo de contato, de 9,2 s). As outras simulações, com a equação proposta por AYASTUY *et al.* (2005) e razão molar CO/vapor d'água igual a 1/2 e 1/3 apresentaram valores para a concentração de CO de 454 e 230 mg L^{-1} , respectivamente. Esses resultados são incompatíveis para a aplicação em células a combustível.

Logo, para aplicação em um reator real, segundo a equação proposta por CRISCUOLI *et al.* (2000), com temperatura de 250°C e razão CO/vapor d'água igual a 1/4 percebe-se que são necessários aproximadamente 9,2 s para que o sistema atinja uma concentração de CO igual a 50 mg L^{-1} . Esse tempo de contato equivale a um reator de aproximadamente 0,7 m de comprimento, o que é relativamente viável, quando se leva em conta custo (principalmente em relação à carga de catalisador) e espaço (não é muito grande para células a combustível portáteis).

5 CONCLUSÕES

Durante a realização das caracterizações fica evidente que o catalisador sintetizado pelo método sol-gel apresenta algumas vantagens, como maior cristalinidade, maior superfície, e dispersão de cobre, menor tamanho de partícula de cobre, por exemplo. Entretanto, quando analisamos os resultados apresentados pela análise BET, fica claro que a maior característica do catalisador sol-gel, que é fornecer materiais dotados de grande área BET foi perdida pela opção de se realizar apenas uma hidrólise. Entretanto, essa característica não foi refletida nos resultados dos testes catalíticos.

Dentre os catalisadores testados, o que apresentou os melhores resultados para conversão de CO, nos testes de longa duração foi o catalisador sintetizado pelo método sol-gel. Pode-se dizer que o fato da área de cobre ter sido significativamente maior, quando comparada com a do catalisador industrial, pode ter suprido a deficiência apresentada pela realização de uma única hidrólise (e conseqüente fornecimento de matérias com menor área BET). Para os testes de curta duração, o catalisador sol-gel apresentou um melhor resultado a baixas temperaturas, e resultados semelhantes ao do HiFUEL W220 nas temperaturas de 230 e 250°C. Isto o torna ainda mais vantajoso, já que operações a baixas temperaturas são mais bem quistas quando se leva em consideração a segurança da aplicação em células a combustível.

Avaliando os resultados obtidos nos testes de curta duração, ainda é possível concluir que quando a razão molar entre os reagentes (CO/vapor d'água) diminui, observa-se um favorecimento da WGS para os catalisadores analisados (no caso, à base de Cu/ZnO/Al₂O₃). Ou seja, a diminuição de CO na corrente alimentada no reator, favoreceu a conversão.

A partir do resultado apresentado pelo MEV para o catalisador industrial utilizado no teste de longa duração verificou-se a formação de coque (do tipo filamentosos) em quantidades muito pequenas para o catalisador HiFUEL W220 utilizado nos testes de longa duração. Extrapolou-se esse resultado para o catalisador sol-gel com base nos resultados apresentados pelo balanço de carbono,

onde fica claro que a quantidade de coque formado é menor quando comparada ao resultado fornecido pelo catalisador industrial.

Os resultados obtidos nos testes de curta duração foram comparados com resultados obtidos pelo modelo desenvolvido, aplicando-se diferentes equações cinéticas presentes em literatura. Para o catalisador sol-gel, a equação apresentada por AYASTUY *et al.* (2005) representou os testes com uma maior razão molar CO/vapor d'água, enquanto que, para o teste realizado com razão molar 1/4, os resultados experimentais foram melhor representados pela equação proposta por CRISCUOLI *et al.* (2000). Esse comportamento pode ser explicado quando percebemos que quase todas as equações analisadas são baseadas no mesmo tipo de mecanismo (Langmuir-Hinshelwood), o que explica os resultados fornecerem curvas muito semelhantes e, assim, mais de uma equação representou o resultado apresentado pelos testes catalíticos.

Como o catalisador sol-gel apresenta inúmeras vantagens (como maior conversão em menores temperaturas), optou-se por fazer uma simulação a partir das equações cinéticas que apresentaram um melhor ajuste para os dados reacionais obtidos a partir desse catalisador. Com isso, partindo-se de uma concentração de CO de 4000 mg L^{-1} , proposta por MENECHINI NETO *et al.* (2014), obteve-se um resultado de 50 mg L^{-1} de monóxido de carbono na simulação em um microrreator de 0,7 m, a uma temperatura de 250°C e uma razão molar CO/vapor d'água igual a 1/4, utilizando a equação proposta por CRISCUOLI *et al.* (2000). Essa simulação mostra resultados bastante interessantes, principalmente quando comparada com a obtida pela equação proposta por AYASTUY *et al.* (2005) e razão molar CO/vapor d'água de 1/2 e 1/3, já que, nesse último caso, para o mesmo tempo de contato, a remoção de CO não foi suficiente para a aplicação da corrente de hidrogênio em células a combustível do tipo PEMFC. Além disso, o resultado apresentado mostra um reator de comprimento de 0,7 m, que é relativamente viável para a construção de uma célula a combustível.

Com isso, fica claro que o catalisador sol-gel, apesar de demorar um tempo muito grande para ser obtido, apresenta muitos benefícios e mostra-se bastante eficiente para a produção de catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ com pequenas partículas de cobre altamente dispersas. Além disso, os resultados dos testes catalíticos

reforçam que esse catalisador é altamente promissor para o desenvolvimento de reatores para o abatimento de CO, por meio da WGSR visando aplicação em células a combustíveis do tipo PEM.

REFERÊNCIAS

- AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. *Journal of Power Sources*, v. 106, 2002, p. 249-257.
- ALCANTARA, ANELISE FREIRE. Modelagem, Simulação e Otimização de um sistema de Conversão de Monóxido de Carbono e Produção de Hidrogênio. Dissertação. Universidade Salvador – UNIFACS, 2006.
- ALFAYA, A. A. S., KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, v. 25, n. 5, 835-841, 2002.
- ALVES, M., Parâmetros texturais de pós analisados por técnicas de adsorção de gases. Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 1999.
- AMADEO, N. E.; LABORDE, M. A. Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 20, 1995, p. 949-956.
- AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi elementares. *Química Nova*, v.31, n.7, São Paulo, 2008.
- ANDERSSON, J.; LUNDGREN, J.; MARKLUND, M. Methanol production via pressurized entrained flow biomass gasification e Techno-economic comparison of integrated vs. stand-alone production. *Biomass and Bioenergy*, v. 64, 2014, p. 256 – 268.
- ANDREEVA, D.; IDAKIEV, V.; TABAKOVA, T.; ILLIEVA, L.; FALARAS, P.; BOULINOS, A.; TAVBOS, A. Low temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysis. *Catalysis Today*, v. 72, 2002, p. 51-57.
- ANDREW, S. P. S. Catalysts for the production of ammonia. In: Seminar on Fertiliser Production and Technology, New Delhi, 1970. p. 186.
- ANDRIGO, P.; BAGATIN, R.; PAGANI, G. Fixed bed reaction. *Catalysis Today*, Netherlands, v. 52, 1999, p. 197-221.
- ANGELO, M.; BETHUNE, K.; ROCHELEAU, R. The Impact of sub ppm Carbon Monoxide and ppm Level CO/Toluene and Methylcyclohexane/CO Mixtures on PEMFC Performance and Durability. *ECS Transactions*, v. 28, 2010, p. 169-181.
- ATKINS, P. W. *Physikalische chemie*. Weinheim: VCH, 1987.

AVELLANEDA, C. A. O. Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb_2O_5 . Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 1995.

AYASTUY, J. L.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.; GONZÁLEZ-MARCOS, J. A.; ARANZABAL, A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, 2005, p. 41-50.

BABITA, K.; SRIDHAR, S.; RAGHAVAN, K. V. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGS e Review of their status, challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, 2011, p. 6671- 6688.

BARRETO, A. M. F.; Implementação da técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando espectrometria de massa quadrupolo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Faculdade de Ciências e tecnologia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.

BASCHUK, J. J.; LI, X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, v. 25, 2001, p. 695-713.

BENDER, G., ANGELO, M., BETHUNE, K., ROCHELEAU, R. Quantitative analysis of the performance impact of low-level carbon monoxide exposure in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 228, 2013, p. 159-169.

Biblioteca do Instituto de Química da Unicamp – Disponível em: <<http://www.quimica3d.com/m770596/br-c4.php>>. Acesso em 12 de Nov. 2014.

BOLLMANN, L.; RATTS, J. L.; JOSHI, A. M.; WILLIAMS, W. D.; PAZMINO, J.; JOSHI, Y. V.; MILLER, J. T.; B, KROPF, J.; DELGASS, W. N.; RIBEIRO, F. H. Effect of Zn addition on the water–gas shift reaction over supported palladium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 257, 2008, p. 43–54.

BRAGA, A. H.; Nanocatalisadores de níquel para reações de reforma a vapor do metano e etanol: síntese, caracterização e aplicações. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica). Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, 2009.

BRAGG, W. H. The Reflection of X-rays by Crystals.(II.). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913, p. 246-248.

BRINKER, C. J., SCHERER G. W. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

BROUWER, J. On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future. *Current Applied Physics*, v. 10, 2010, p. S9–S17.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, 1938, p. 309-319.

BRUNNER, E.; Characterization of solid acids by spectroscopy. *Catalysis Today*, 38, 1997.

BUNLUESIN, T.; GORT, R. J.; GRAHAM, G. W.; Studies of the water-gas shift reaction on Ceria-supported Pt, Pd and Rh: Implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 15, 1998, p. 107-114.

CAMPBELL, C. T. e DAUBE, K. A. A surface science investigation of the water-gas shift reaction on Cu(111). *Journal of Catalysis*, v. 104, 1987, p. 109-119.

CHE, S.; LUND, K.; TATSUMI, T.; IJIMA, S.; JOO, S. H.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Direct Observation of 3D Mesoporous Structure by Scanning Electron Microscopy (SEM): SBA-15 Silica and CMK-5 Carbon. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, 2003, p. 2182-2185.

CHEIN, R.; CHEN, Y.; LIN, Y.; CHUNG, J. N. Hydrogen production using integrated methanol-steam reforming reactor with various reformer designs for PEM fuel cells. *International Journal of Energy Research*, v. 36, 2012, p. 466-476.

CHOI, Y., STENGER, H. G. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources*, v. 124, 2003, p. 432-439.

CHU, Z.; CHEN, H.; YU, Y.; WANG, Q.; FANGA, D. Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 366, 2013, p. 48-53.

COLPINI, L. M. S.; LENZI, G. G.; MARTINS, L.; GONZÁLEZ, E. A. U.; SANTOS, O. A. A. e COSTA, C. M. M. Selective catalytic reduction of NO with propane on V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂, and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts obtained through the sol-gel method. *Acta Scientiarum Technology*, v. 15, 2013, p. 139-145.

COLUSSI, S.; KATTA, L.; AMOROSO, F.; FARRAUTO, R. J.; TROVARELLI, A. Ceria-based palladium zinc catalysts as promising materials for water gas shift reaction. *Catalysis Communications*, v. 47, 2014, p. 63-66.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. T.; BARROS, B. B.; GAMA, L.; SANTOS, P. T. A., DE JESUS, A. A. ANDRADE, H. M. C. Catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄ Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGS). *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 2006, p. 01-08.

CRISAN, M.; ZAHARESCUA, M.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; CRISAN, D.; DRAGAN, N.; RAILEANU, M.; JITIANUC, M.; RUSU, A.; SADANANDAM, G.; REDDY, J. K. Sol-gel based alumina powders with catalytic applications. *Applied Surface Science*, v. 258, 2011, p. 448-455.

CRISCUOLI, A; BASILE, A; DRIOLI, E. An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catalysis Today*, v. 56, 2000, p. 53- 64.

CUNHA, E. F. Avaliação e aplicação de tecnologias de células a combustível do tipo PEMFC desenvolvidas no IPEN em um módulo de 500 W_e de potência nominal.

Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2009.

DEMIRCI, U. B.; AKDIM, O.; ANDRIEUX, J.; HANNAUER, J.; CHAMOUN, R.; MIELE, P. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. *Fuel Cells*, v. 10, 2010, p. 335–350.

DENARI, G. B. E CAVALHEIRO E. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. São Carlos, ICSQ, 2012.

DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, ed. 63, p. 237-241, 1984.

EHTESHAMI, S. M. M.; CHAN, S. H. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 93, 2013, p. 334–345.

ENCARNACIÓN, R. A. B. Preparação via processo sol-gel de catalisadores a base de níquel na reação de deslocamento gás-água: efeito do ácido fosfotungstico e organosilanos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014.

EVANS, J. W.; WAINWRIGHT, M. S.; BRIDGEWATER, A. J.; YOUNG, D. J. On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide. *Applied Catalysis*, v. 7, 1983, p. 75-83.

FARIAS, M. J. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Eletrocatalise da oxidação de monóxido de carbono. *Orbital*, v. 1 (1), 2009, p. 75-100.

FIERRO, G.; JACONO, M. L.; INVERSI, M.; PORTA, P.; CIOCI, F.; LAVECCHIA, R. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction, *Applied Catalysis: A General*. v. 137, 1996, p. 327–348.

FIGUEIREDO, R. T.; RAMOS, A. L. D.; DE ANDRADE, H. M. C.; FIERRO, J. L. G. Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction. *Catalysis Today*, v. 107–108, 2005, p. 671–675.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4a Edição. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009.

FROMENT, GILBERT F.; BISCHOFF, KENNETH B. Chemical reactor analysis and design. Segunda edição, John Wiley and Sons, p. 392-496, 1990.

FU, W.; BAO, Z.; DING, W.; CHOU, K.; LI, Q. The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 6, 2011, p. 505–509.

FUENTES, E. M., FARO JÚNIOR, A. da C., SILVA, T. de F., ASSAF, J. M., RANGEL, M. do C. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. *Catalysis Today*, v. 171, 2011, p. 290-296.

GARZON, F. H.; MUKUNDAN, R.; BROSHA, E. L.; Solid-state mixed potential gas sensor: theory, experiments and challenges, *Solid State Ionics*, v. 136/ 137, 2000.

GASTEIGER, H. A.; PANELS, J. E.; YAN, S. G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources*, v. 127, 2004, p. 162-171.

GERBASI, R. B. Z. Propriedades ferroicas de soluções sólidas $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

GERVASINI, A.; BENNICI, S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). *Applied Catalysis A: General*, v. 281, 2005, p. 199–205.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR., A.D.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (2nd ed.) Plenum, New York, Capítulo 12, 1992.

GONÇALVES, G.; COLPINI, L. M. S.; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M.; LENZI, M. K. Coke formation quantitative analysis on impregnated and sol-gel catalysts applied the dry reform of methane. *International Journal of Materials Engineering and Technology*, v. 10, 2013, p. 45–65.

GONÇALVES, G.; LENZI, M. K.; SANTOS, O. A. A. e JORGE, L. M. M. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by the sol-gel method. *Journal of Non-Cryst. Solids*, v. 352, 2006, p. 3697-3704.

GRENOBLE, D. C.; ESTADT, M. M. The Chemistry and Catalysis of the Water-Gas Shift Reaction. 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 67 (1), 1981, p. 90-102.

GRUNWALDT, J.D., MOLENBROEK, A.M., TOPSOE, N.Y., TOPSOE, H., CLAUSEN, B.C. In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 194(2), 2000, p. 452-460.

GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E.; GULAKOWSKI, K., SMITH, D.W., Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III. Pore size and surface area distribution. *J. Chromatogr. A*. 773, p. 33-51, 1997.

GUO, P., CHEN, L., YANG, Q., QIAO, M., HUI, L., LI, H., XU, H., FAN, K. Cu/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, 2009, p. 2361 -2368.

HABER, F. The synthesis of ammonia from its elements. Nobel Lecture, presented June 1920. In *Nobel Lectures: Chemistry*. Elsevier, 1966, p. 326–340.

HAKHEEM, A. A.; RAJENDRAN, J.; KAPTEIJN, F.; MAKKEE, M. Effect of rhodium on the water–gas shift performance of Fe₂O₃/ZrO₂ and CeO₂/ZrO₂: Influence of rhodium precursor. *Catalysis Today*, v. 242, 2015, p. 168–177.

HALLAC, B. B. Kinetic Experimental and Modeling Studies on Iron-Based Catalysts Promoted with Lanthana for the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction Characterized with Operando UV-Visible Spectroscopy and for the Fischer-Tropsch Synthesis. Tese de doutorado Brigham Young University – Provo, 2014.

HAN, J.; PARK, E. Direct methanol fuel-cell combined with a small back-up battery. *Journal of Power Sources*, v. 112, 2002, p. 477–483.

HANDBOOK OF FUEL CELL. Fundamentals Technology and Applications. John Wiley & Sons Ltd., v. 1, c. 5, 2003, p. 31.

HASHIMASA, Y.; MATSUDA, Y.; AKAI, M. Effects of platinum loading on PEFC power generation performance deterioration by carbon monoxide in hydrogen fuel. *ECS Transactions*, v. 26, 2010, p. 131-142.

HE, L.; CHENG, H.; LIANG, G.; YU, Y.; ZHAO, F. Effect of structure of CuO/ZnO/Al₂O₃ composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester. *Applied Catalysis A: General*, v. 452, 2013, p. 88–93.

HENPRASERTTAE, S.; LIMTHONGKUL, P.; TOOCHINDA, P. The role of urea in Cu–Zn–Al catalysts for methanol steam reforming. *Monatsh Chem*, v. 141, 2010, p. 269–277.

HERWIJNEM, T. V.; JONG, W. A. Kinetics and Mechanism of the CO shift on Cu/ZnO. *Journal of Catalysis*, v. 63, 1980, p. 83-93.

HINOJOSA-REYES, M.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; ZANELLA, R. Gold nanoparticles supported on TiO₂–Ni as catalysts for hydrogen purification via water–gas shift reaction. *RSC Advances*, v. 4, 2014, p. 4308-4316.

HOSSAIN, M. M.; AHMED, S. Cu-based mixed metal oxide catalysts for WGSR: reduction kinetics and catalytic activity. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, 2013, p. 1450-1458.

IGARASHI, A.; IIDA, H. Characterization of a Pt/TiO₂ (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low temperature. *Applied Catalysis A*, v. 298(1-2), 2006, p.152-160.

IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

IWASA, N.; MASUDA, S.; OGAWA, N.; TAKEZAWA, N. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 125, 1995, p. 145-157.

JENSEN, J. R.; JOHANNESSEN, T.; LIVBJERG, H. An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, 2004, p. 117–122.

JEONG, D. W., JANG, W. J., SHIM, J. O., HAN, W. B., ROH, H. S., JUNG, U. H., YOON, W. L. Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. *Renewable Energy*, v. 65, 2014, p. 102-107.

JESUS, A. Desenvolvimento de método analítico para determinação de metais em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de absorção atômica com chama. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

JORGE, L. M. M. Estudo experimental e modelagem matemática de reator catalítico de leito fixo: transferência de calor em sistemas sem e com, reação de reforma a vapor de metano. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1998.

KIM, D. K.; STÖWE, K.; MÜLLER, F.; MAIER, W. F.; Mechanistic study of the unusual catalytic properties of a new Ni–Ce mixed oxide for the CO₂ reforming of methane. *Journal of Catalysis*, v. 247, 2007, p. 101–111.

KIM, T. Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, 2009, p. 6790–6798.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, 2009, p. 2430–2440.

KNOLL, M. Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. *Zeitschrift für technische Physik*, v. 16, 1935, p. 467–475.

KOLB, G.; HESSEL, V.; COMINOS, V.; PENNEMANN, H.; SCHÜRER, J.; ZAPF, R.; LÖWE, H. Microstructured Fuel Processors for Fuel-Cell Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 15, 2006, p. 389–393.

KORYABKINA, N. A.; PHATAK, A. A.; RUETTINGER, W. F., FARRAUTO, R. J.; RIBEIRO, F. N. Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications. *Journal of Catalysis*, v. 217, 2003, p. 233–239.

KUGAI, J.; FOX, E. B.; SONG, C. Role of CeO₂ support for Pd-Cu bimetallic catalysts for oxygen-enhanced water gas shift. *Applied Catalysis A: General*, v. 456, 2013, p. 204–214.

KUMAR, P.; AKPAN, E.; IBRAHIM, H.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R. Kinetics and Reactor Modeling of a High Temperature Water-Gas Shift Reaction (WGSR) for Hydrogen Production in a Packed Bed Tubular Reactor (PBTR); *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, 2008, p. 4086–4097.

KURR, P.; KASATKIN, I.; GIRGSDIES, F.; TRUNTSCHKE, A.; SCHLOGL, R.; RESSLER, T. Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming—A comparative study. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, 2008, p. 153–164.

LEI, H.; NIE, R.; FEI, J.; HOU, Z. Preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in a solvent-free routine for CO hydrogenation. *Journal of Zhejiang University- SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, v. 13, n. 5, 2012, p. 395–406.

LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO, M. L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O.A.A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and

Ag/TiO₂ prepared by the sol gel and impregnation methods. Desalination (Amsterdam), v. 270, 2011, p. 241-247.

LENZI, G. G.; LENZI, E. K.; FÁVERO, C. V. B.; LENZI, M. K.; JORGE, R. M. M.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M.. Simulations Studies of Steam Reforming of Methane using Ni-Al₂O₃ Catalysts. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 8, n. A35, p. A35, 2010.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 27, p. 179-191, 2000.

LIANG S. E VESER, G. Mixed Lanthana/Ceria Nanorod-Supported Gold Catalysts for Water–Gas-Shift. Catalysis Letters, v. 142, 2012, p. 936-945.

LIMA, D. F. B. Modelagem e simulação de um reator industrial em uma unidade de geração de hidrogênio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2011.

LIMA, D. F. B.; ZANELLA, F. A.; LENZI, M. K. E NDIAYE, P. M. Modeling and Simulation of Water-Gas Shift Reactor: A Industrial Case. Petrochemical, ISBN: 978-953-51-0411-7, InTech, 2012. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/petrochemicals/modeling-and-simulation-of-watergas-shift-reactors-an-industrial-case>.

LIMA, S. P. Efeito do Alumínio nas Propriedades de Catalisadores de Níquel suportado em Óxido de Lantânio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. 2007.

LU, Y.; CHEN, J.; LIU, Y.; XUE, Q.; HE, M.. Highly sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications. Journal of Catalysis, v. 254, 2008, p. 39–48.

MACIEL, C. G.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen purification for fuel cell using CuO/CeO₂–Al₂O₃ catalyst. Journal of Power Sources, v. 196, 2011, p. 747–753.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. de F.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen production and purification from the water-gas shift reaction on CuO/CeO₂– TiO₂ catalysts. Applied Energy, v. 12, 2013, p. 52-59.

MADON, R. J.; BRADEN, D.; KANDOI, S.; NAGEL, P.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. Microkinetic analysis and mechanism of the water gas shift reaction over copper catalysts. Journal of Catalysis, v. 281, 2011, p. 1–11.

MANRIQUE, Y. A., MIGUEL, C. V., MENDES, D., MENDES, A., MADEIRA, L. M. Modeling and Simulation of a Packed-bed Reactor for Carrying out the Water-Gas Shift Reaction. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 10, 2012, p. 1542-6580.

MENDES, D.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M.; IULIANELLI, A.; SOUSA, J. M.; BASILE, A. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-

based membrane reactors – a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 5, 2010, p.111–137.

MENECHINI NETO, R, SANTOS, O. A. A. dos, JORGE, L. M. de M. 2014. Modeling and simulation of an isothermal reactor for methanol steam reforming. *Acta Scientiarum*, 36, p. 295-301.

MORAIS, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2002.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.; Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, v. 32, n. 2, 2009.

MURAHASHI, T.; MITSUMOTO, T.; NISHIYAMA, E. Current Distribution of a PEMFC under CO Poisoning. *ECS Trans*, v. 25, 2009, p. 869-879.

NARITA, K.; TAKEZAWA, N.; KOBAYASHI, H.; TOYOSHIMA, I. Adsorption of nitrous oxide on metallic copper catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 19, 1982, 91-94.

NARUSAWA, K.; HAYASHIDA, M.; KAMIYA, Y.; ROPPONGI, H. Deterioration in fuel cell performance resulting from hydrogen fuel containing impurities : poisoning effects by CO , CH₄ , HCHO and HCOOH. *JSAE Review*, v. 24, p. 41–46, 2003.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). *Química Nova*, v. 29, 2006, p. 641-645.

NEPEL, T. C. M.; LOPES, P. P.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: A mass spectrometry investigation. *Electrochimica Acta*, v. 88, 2013, p. 217–224.

NICOLAI, A. L. Estudos da adsorção e oxidação de monóxido de carbono sobre fases intermetálicas ordenadas PT-M (M = MN, PB, SB E SN), Dissertação de Mestrado, FACULDADE DE CIÊNCIAS - BAURU – SP, 2006.

NISHIDA, K.; ATAKE, I.; Li, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite. *Applied Catalysis A: General*, v. 337, 2008, p. 48–57.

OETJEN H-F, SCHMIDT VM, STIMMING U, TRILA F. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143(12), 1996, p. 3838-3842.

OLIVEIRA, D. M. F. Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico). Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2009.

OLIVEIRA, N. M. B. Reação de Deslocamento de Gás d'Água sobre Catalisadores de Cobre e Níquel Suportados em Alumina e Nanofibra de Carbono. Dissertação de

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 2012.

OSCIK, J., Adsorption. Wiley, New York, 1982.

PAIVA JUNIOR, J. B. Um estudo das propriedades superficiais de $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mediante a reação de decomposição do isopropanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

PANYAD, S.; JONGPATIWUT, S.; SREETHAWONG, T.; RIRKSOMBOON, T.; OSUWAN, S. Catalytic dehydroxylation of glicerol to propylene glycol over Cu-ZnO/ Al_2O_3 catalysts: Effects of catalyst preparation and deactivation. Catalysis Today, v. 174, 2011, p. 59-64.

PEARSON, I. M.; RYU, H.; WONG, W. C. e NOBE, K. Chemical Mixed' Catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., v. 22, p. 381-382, 1983.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the próton Exchange membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, 2010, p. 9349-9384.

PÉREZ, L. C.; KOSKI, P.; IHONEN, J.; SOUSA, J. M.; MENDES, A. Effect of fuel utilization on the carbon monoxide poisoning dynamics of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Journal of Power Sources, v. 258, 2014, p. 122-128.

PERNICONE, N.; FANTINEL, T.; BALDAN, C.; RIELLO, P.; PINA, F. On the measurement of copper surface área by oxygen chemisorption. Applied Catalysis A: General, v. 240, 2003, p. 199-206.

QI, A.; PEPPEY, B.; KARAN, K. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review. Fuel Processing Technology, v. 88, 2007, p. 3-22.

RESHETENKO, T.V.; BETHUNE, K.; ROCHELEAU, R. Effects of platinum loading on PEFC power generation performance deterioration by carbon monoxide in hydrogen fuel. Journal of Power Sources, v. 218, 2012, p. 412-423.

ROSENO, K. T. C.; Estudo dos catalisadores paládio/zircônia sulfatada e paládio/alumina sulfatada na redução do NO_x com metano e etanol. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SAE International, Surface Vehicle Information Report, Information Report on the Development of a Hydrogen Quality Guideline for Fuel Cell Vehicles, SAE J2719, Novembro de 2005.

SANCHES, S. G. Síntese e caracterização de catalisadores baseados em Cu usados na reforma a vapor do metanol. Dissertação (mestrado), PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, 109 f., 2009.

SANTORO, T. A. B. Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons. Dissertação de Mestrado, Instituto de

Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2004.

SANTOS, O. A. A. Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. 1st ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.

SCHULZ, R.; GÖRLING, A.; HIERINGER, W. Mechanisms of the Water-Gas Shift Reaction Catalyzed by Ruthenium Pentacarbonyl: A Density Functional Theory Study. *Inorganic Chemistry*, v. 52, 2013, p. 4786–4794.

SHI, L.; TAO, K.; YANG, R.; MENG, F.; XING, C.; TSUBAKI, N. Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol–gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 401, 2011, p. 46–55.

SHINDE, V. M.; MADRAS, G. Nanostructured Pd modified Ni/CeO₂ catalyst for water gas shift and catalytic hydrogen combustion reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 132–133, 2013, p. 28–38.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, M.; LI, D. L.; TIAN, U.; MORIOKA, H.; HONDA, M.; Water-gas shift reaction over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: General*, v. 303 (1), 2006, p. 62-71.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica, 4^a Edição, Porto Alegre, Bookman, 2008.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201-2218.

SKOOG DA, WEST DM, HOLLER FJ. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders college publishing, International edition, 6th ed., 1992.

SNEDDON, J.; SMITH, M. V.; Industhy, S.; Lee, Y.; *Spectroscopy*, 1995, 10, 26.

SONG, C. Fuel processing for low temperature and high temperature fuel cells challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, v. 77, 2002, p.17-49.

SOUZA, M. M. V. M. Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.

SPENCER, M. S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. *Topics in Catalysis*, v. 8, 1999, p. 259–266.

STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, 2011, p. 4507–4520.

TAKEISHI, K. e BAN, A. Development of Single Type Copper Alumina Catalysts for Hydrogen Production from Dimethyl Ether (DME). *RECENT ADVANCES in ENERGY & ENVIRONMENT*. 2010. P. 405-407.

TANAKA, Y.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; EGUCHI, K. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyts prepared by impregnation and coprecipitation methods. *Applied Catalysis A: General*, v. 238, 2003, p. 11-18.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of a packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 154, 2009, p. 69–75.

TURCO, M.; BAGNASCO, G.; CONSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; MONTARI, T.; RAMIS, G.; BUSCA, G. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. *Journal of Catalysis*, v. 228, 2004, p. 43–55.

UTAKA, T.; OKANISHI, T.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Water gas shift reaction of reformed fuel over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis A*, 2003, v. 245, p. 343-351.

VASCONCELOS, N.; Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. Dissertação (Mestrado em FísicoQuímica) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.

VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A., CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.; CABOT, P. L. Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt–Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 196, 2011, p. 3503–3512.

WANG, P. L., MING, Z., JIASHAN, H., FENG X. The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement,. *Journal of Composite Materials*, v. 2 (3), 2012, p. 104-112.

WANG, S. Z.; TATSUMI, I.; Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sm³⁺ doped CeO₂. *Acta Physico-Chimica Siniva*, v. 19 (9), 2003, p. 844-848.

WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S.C.; ADROHER, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, v. 88, 2011, p. 981-1007.

WEBB, P.A., ORR, C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.

WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

WIJAYAPALA, R.; YU, F.; PITTMAN JR., C. U.; MLSNA, T. E. K-promoted Mo/Co- and Mo/Ni-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis of aromatic hydrocarbons with and without a Cu water gas shift catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 480, 2014, p. 93–99.

XIA, W.; HOU, Y.; CHANG, G.; WENG, W.; HAN, G.; WAN, H. Partial oxidation of methane into syngas ($H_2 + CO$) over effective high-dispersed Ni/SiO₂ catalysts synthesized by a sol-gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, 2012, p. 8343 – 8353.

XIANGUO L. *Principles of fuel cells*. New York: Taylor & Francis Group; 2006.

XIE, X.; OTREMBA, T.; LITTLEWOOD, P.; SCHOMACKER, R.; THOMAS, A. One-Pot Synthesis of Supported, Nanocrystalline Nickel Manganese Oxide for Dry Reforming of Methane. *ACS Catalysis*, v. 3, 2013, 224–229.

XU, W.; SI, R.; SENANAYAKE, S. D.; LLORCA, J.; IDRIS, H.; STACCHIOLA, D.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt–Ru alloy catalysts for the water–gas shift reaction: Active phases and reaction intermediates. *Journal of Catalysis*, v. 291, 2012, p. 117–126.

YACCATO, K.; CARHART, R.; HAGEMEYER, A.; HERRMANN, M.; LESIK, A.; STRASSER, P.; VOLPE, A.; TURNER, H.; WEINBERG, H.; GRASSELLI, R. K.; BROOKS, C. J.; PIGOS, J. M. High Throughput Discovery of Families of High Activity WGS Catalysts: Part I - History and Methodology. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, v. 13, 2010, p. 318-330.

YANG, M.; ALLARD, L. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Atomically Dispersed Au–(OH)_x Species Bound on Titania Catalyze the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, 2013, p. 3768–3771.

ZHANG, L.; ZHANG, Y.; CHEN, S. Effect of promoter TiO₂ on the performance of CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst for CO₂ catalytic hydrogenation to methanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, v. 39(12), p. 912 - 917.

ZUGIC, B.; BELL, D. C.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Activation of carbon-supported platinum catalysts by sodium for the low-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, 2014, p. 243–251.