



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

DANIELI CRISTINE ANVERSA

**BUSCA DE UM CATALISADOR ÓTIMO PARA A REAÇÃO
DE OXIDAÇÃO TOTAL DE METANO:ESTUDO TEÓRICO-
EXPERIMENTAL**

Campinas

2018

DANIELI CRISTINE ANVERSA

**BUSCA DE UM CATALISADOR ÓTIMO PARA A REAÇÃO
DE OXIDAÇÃO TOTAL DE METANO:ESTUDO TEÓRICO-
EXPERIMENTAL**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA DANIELI CRISTINE ANVERSA E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA.

Campinas
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4060-6819>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

An92b Anversa, Danieli Cristine, 1979-
Busca de um catalisador ótimo para a reação de oxidação total de metano: estudo teórico-experimental / Danieli Cristine Anversa. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Oxidação. 3. Metano. 4. Cinética química. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Search of an optimum catalyst for the total oxidation of methane: theoretical and experimental study

Palavras-chave em inglês:

Heterogeneous catalysis

Oxidation

Methane

Chemical kinetics

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Gustavo Doubek

João Batista Oliveira dos Santos

Raphael Soeiro Suppino

Waldir Pedro Martignoni

Data de defesa: 19-12-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Danieli Cristine Anversa e aprovada em 19 de dezembro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença - Presidente
Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Gustavo Doubek
Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos
Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Waldir Pedro Martignoni
Instituição: Universidade Regional de Blumenau (FURB)

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

“Não há possibilidade de nação soberana, sem autonomia científica e tecnológica. Não há possibilidade de inserção justa na sociedade internacional, na globalização como se diz agora, sem soberania. Não há possibilidade de desenvolvimento econômico-social, de crescimento, de distribuição de renda, de superação de nossa pobreza e de superação dos dramáticos desníveis sociais, pessoais e intra-regionais, sem altos e constantes investimentos em ciência e tecnologia. Não haverá democracia entre nós enquanto não assegurarmos a todos os cidadãos igualdade de oportunidades no acesso à educação e aos benefícios do conhecimento científico e tecnológico”.

Roberto Amaral

Durante discurso de posse do
Ministério da Ciência e Tecnologia.
Brasília, 02/01/2003.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar ao longo desta caminhada, pela saúde, pela serenidade e pelo equilíbrio espiritual.

À minha família, em especial ao meu marido Celso Murilo, por acreditar, quando eu mesma já não acreditava.

Aos meus filhos, Mateus e Gabriel, simplesmente por existirem e proporcionarem um sentimento maravilhoso, o amor incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pelos ensinamentos, confiança, orientação e aceite em retomar este trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pelo interesse, disponibilidade e contribuições.

Ao Prof. Henry, pela acolhida em um momento delicado da minha vida, tanto pessoal quanto profissional, e que proporcionou a retomada deste trabalho.

À UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, pelas oportunidades e aprendizados na pesquisa científica.

À Petrobras, Petróleo Brasileiro S.A., pelas oportunidades e aprendizados na engenharia química aplicada.

À FURB, Universidade Regional de Blumenau, pelas oportunidades e aprendizados na academia.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela estrutura disponibilizada para o estudo experimental (LEPAC) e para as caracterizações dos materiais (LRAC).

À Capes, pelo apoio financeiro.

Sou profundamente grata às pessoas que me ajudaram generosamente na execução deste trabalho. Muito obrigada!

Este trabalho é inteiramente dedicado aos meus pais, Adelaide e Irani (*in memoriam*). Pai, onde estiver, veja, mesmo após alguns anos, consegui finalizar o que tanto te orgulhava.

RESUMO

A oxidação total do metano foi estudada utilizando catalisadores monometálicos Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ e Au/ZrO₂ e bimetálicos Pd:Au/ZrO₂ e Pt:Au/ZrO₂ em diferentes proporções atômicas, os quais foram preparados pelo método da impregnação incipiente a partir de soluções precursoras desses metais (PdCl₂, H₂PtCl₆.6H₂O e HAuCl₄.3H₂O), sendo que para os catalisadores bimetálicos a adição do segundo metal foi realizada através da impregnação sucessiva. Os teores metálicos totais foram 3,02, 4,15 e 6,18%, para os monometálicos, 1,77 a 4,42% para os catalisadores bimetálicos da série Pd:Au e 2,79 a 6,72% para os catalisadores bimetálicos da série Pt:Au. A caracterização desses materiais foi realizada por volumetria de gases, utilizando quimissorção de hidrogênio, quimissorção de oxigênio, titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio e quimissorção de monóxido de carbono a diferentes temperaturas, cuja análise possibilitou o cálculo do calor isostérico de adsorção. Utilizou-se também a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), sendo a última para a quantificação dos metais em cada uma das amostras.

A existência de interação entre os dois metais, nos catalisadores bimetálicos, foi evidenciada com o emprego da reação de oxidação total do metano, a qual foi estudada em um reator de fluxo contínuo a pressão atmosférica e em quatro diferentes temperaturas (277, 304, 325 e 347 °C). A cinética foi estudada a 277 °C e os resultados indicaram que a reação é insensível à estrutura do catalisador e que a taxa de reação é inibida pelas concentrações da H₂O e do CO₂. Para os catalisadores da série Pd:Au, observou-se um período de ativação até que o estado estacionário fosse atingido, sendo o comportamento inverso observado para os catalisadores da série Pt:Au. O catalisador ótimo foi aquele que apresentou a maior taxa de giro (TOR) e a menor energia de ativação aparente, o qual foi analisado microcineticamente através do método teórico BOC-MP.

Palavras-chave: 1. Catálise heterogênea; 2. Oxidação; 3. Metano; 4. Cinética Química.

ABSTRACT

The total oxidation of methane was studied using monometallic catalysts Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ e Au/ZrO₂ and bimetallic Pd:Au/ZrO₂ and Pt:Au/ZrO₂ at different atomic proportions, which were prepared by the incipient impregnation method from precursor solutions of these metals (PdCl₂, H₂PtCl₆.6H₂O and HAuCl₄.3H₂O), and for the bimetallic catalysts the addition of the second metal was performed by successive impregnation. The total metal contents was 3.02, 4.15 and 6.18 % for the monometallic, 1.77 to 4.42% for bimetallic catalysts series Pd:Au and 2.79 to 6.72% for bimetallic catalysts series Pt:Au. The characterization of these materials was performed by gas volumetry, using hydrogen chemisorption, oxygen chemisorption, hydrogen adsorption with oxygen titration and carbon monoxide chemisorption at different temperatures, whose analysis allowed the calculation of the isosteric adsorption heat. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) were also used, being the last one used for the quantification of the metals in each of the samples.

The existence of interaction between the two metals in the bimetallic catalysts was evidenced with the use of the reaction of the total oxidation of methane, which was studied in a continuous flow reactor at atmospheric pressure and at four different temperatures (277, 304, 325 and 347 °C). The kinetics were studied at 277 °C and it was concluded that the reaction is insensitive to the catalyst structure and that the reaction rate is inhibited by H₂O and CO₂ concentrations. For the catalysts series Pd:Au, an activation period was observed until the steady state was reached, and the inverse behavior was observed for the catalysts series Pt:Au. The optimum catalyst was the one that presented the highest turnover rate (TOR) and the lowest apparent activation energy, which was analyzed microkinetically through the theoretical method BOC-MP.

Palavras-chave em inglês: 1. Heterogeneous catalysis; 2. Oxidation; 3. Methane; 4. Chemical Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Matriz energética brasileira.....	26
Figura 1.2 - Distribuição do uso do gás natural no Brasil	26
Figura 1.3 - Distribuição do uso do gás natural no setor industrial	27
Figura 1.4 - Comparativo entre sistemas movidos a óleo combustível e a gás natural.....	29
Figura 2.1 - Possíveis microestruturas das partículas metálicas em um catalisador bimetálico	38
Figura 2.2 - Isotermas de adsorção de hidrogênio	41
Figura 2.3 - Relação entre as curvas de “light off” para o metano e outros hidrocarbonetos e temperatura dos gases de exaustão do gás natural veicular.....	43
Figura 2.4 - Mecanismo proposto para a inibição da atividade do PdO na oxidação do metano sobre suportes sulfatados e não-sulfatados.....	45
Figura 3.1 - Isotermas de adsorção e dessorção segundo método BET sobre ZrO ₂ após calcinação.....	50
Figura 3.2 - Difração de raio-X do ZrO ₂ antes e após calcinação.....	50
Figura 3.3 - Distribuição do tamanho de partículas do ZrO ₂ após calcinação.....	51
Figura 5.1 - Isotermas de quimissorção de H ₂ a 100°C para os catalisadores monometálicos	66
Figura 5.2 - Isotermas de quimissorção de O ₂ a 100°C para os catalisadores monometálicos	67
Figura 5.3 - Isotermas da titulação de O ₂ adsorvido com H ₂ a 100°C para os catalisadores monometálicos.....	68
Figura 5.4 - Fração de átomos expostos (f _{ae}) e diâmetro da partícula de Pd em função da fração ponderal de Pd.....	74
Figura 5.5 - Fração de átomos expostos (f _{ae}) e diâmetro da partícula de Pt em função da fração ponderal de Pt	75
Figura 5.6 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO em função da pressão a diferentes temperaturas para o catalisador Pd/ZrO ₂	76
Figura 5.7 - Isotermas de adsorção de CO em função da temperatura para os catalisadores da série Pd:Au	77
Figura 5.8 - Isósteres para o catalisador Pd/ZrO ₂ para diferentes valores de grau de cobertura	78

Figura 5.9 - Calor isostérico de adsorção em função do grau de cobertura para o catalisador Pd/ZrO ₂	79
Figura 5.10 - Calor isostérico de adsorção de CO em função da fração ponderal de Pd	80
Figura 5.11 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO em função da pressão a diferentes temperaturas para o catalisador Pt/ZrO ₂	81
Figura 5.12 - Isotermas de adsorção de CO em função da temperatura para os catalisadores da série Pt:Au	81
Figura 5.13 - Isósteres para o catalisador 8Pt:1Au/ZrO ₂ para diferentes valores de grau de cobertura	82
Figura 5.14 - Calor isostérico de adsorção em função do grau de cobertura para o catalisador 8Pt:1Au/ZrO ₂	83
Figura 5.15 - Calor isostérico de adsorção de CO em função da fração ponderal de Pt	84
Figura 5.16 - Resultados de MET e de EDX para as amostras analisadas	87
Figura 5.17 - Teor metálico de Pd e Au determinado por ICP para os catalisadores da série Pd:Au.....	90
Figura 5.18 - Teor metálico de Pt e Au determinado por ICP para os catalisadores da série Pt:Au.....	91
Figura 5.19 - Módulo experimental utilizado nos testes catalíticos	92
Figura 5.20 - Reator utilizado nos experimentos	93
Figura 5.21 - Variação da taxa de giro com o tamanho médio das partículas de Pd	97
Figura 5.22 - Variação da taxa de giro com o tamanho médio das partículas de Pt.....	100
Figura 5.23 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano a várias temperaturas para o catalisador 1Pd:2Au/ZrO ₂	101
Figura 5.24 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano várias temperaturas para o catalisador Pt/ZrO ₂	103
Figura 5.25 - Oxidação total do CH ₄ em função da temperatura com fluxo total de 100 ml min ⁻¹ (2%CH ₄ /ar sintético) sem catalisador	104
Figura 5.26 - Oxidação total do CH ₄ em função da temperatura com fluxo total de 100 ml min ⁻¹ (2%CH ₄ /ar sintético) sobre catalisadores da série Pd:Au/ZrO ₂	105
Figura 5.27 - Oxidação total do CH ₄ em função da temperatura com fluxo total de 100 ml min ⁻¹ (2%CH ₄ /ar sintético) sobre catalisadores da série Pt:Au/ZrO ₂	105
Figura 5.28 - Ordem de reação em relação ao CH ₄ , O ₂ , CO ₂ e à H ₂ O para os catalisadores da série Pd:Au a 277 °C	111
Figura 5.29 - Ordem de reação em relação ao CH ₄ , O ₂ , CO ₂ e à H ₂ O para os catalisadores da série Pt:Au a 277°C	112
Figura 5.30 - Entalpia de adsorção das espécies, para superfície vazia, em função da fração ponderal de Pd	116

Figura 5.31 - Variação da energia de ativação, para superfície vazia, das etapas elementares em função da fração ponderal de Pd	118
Figura 5.32 - Número de coordenação em função da razão Pt/Pd.....	120
Figura 5.33 - Constante de Morse em função da fração ponderal de Pd	121
Figura 5.34 - Número de coordenação em função da fração ponderal de Pd	121
Figura 5.35 - Entalpia de adsorção das espécies, para superfície vazia, em função da fração ponderal de Pt	122
Figura 5.36 - Energia de ativação das etapas elementares, para superfície vazia, em função da fração ponderal de Pt.....	124
Figura 5.37 - Entalpia de adsorção das espécies em função do grau de cobertura para o catalisador ótimo.....	126
Figura 5.38 - Variação da energia de ativação das etapas elementares em função do grau de cobertura	127
Figura 5.39 - Taxa de giro das etapas direta em função do grau de cobertura para $T=277^{\circ}\text{C}$	133
Figura 5.40 - Taxa de giro média das etapas direta e reversa em função da temperatura .	135
Figura 5.41 – Variação da energia de ativação para as etapas elementares da sequência proposta em função do grau de cobertura para diferentes número de coordenação.....	137

Lista de Figuras-Apêndice

Figura B.1 - Isotermas obtidas da quimissorção de H ₂ para os catalisadores da série Pd:Au	152
Figura B.2 - Isotermas obtidas da quimissorção de H ₂ para os catalisadores da série Pt:Au	153
Figura B.3 - Isotermas obtidas da quimissorção de O ₂ para os catalisadores da série Pd:Au	155
Figura B.4 - Isotermas obtidas da quimissorção de O ₂ para os catalisadores da série Pt:Au	156
Figura B.5 - Isotermas obtidas da titulação de O ₂ adsorvido com H ₂ para os catalisadores da série Pd:Au	158
Figura B.6 - Isotermas obtidas da titulação de O ₂ adsorvido com H ₂ para os catalisadores da série Pt:Au	159
Figura B.7 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO a diferentes temperaturas para os catalisadores da série Pd:Au	161
Figura B.8 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO a diferentes temperaturas para os catalisadores da série Pt:Au	162
Figura C.1 - Teor metálico de Pd e Au, calculado e determinado por ICP, para os catalisadores da série Pd:Au	164
Figura C.2 - Teor metálico de Pt e Au, calculado e determinado por ICP, para os catalisadores da série Pt:Au	165
Figura E.1 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano a várias temperaturas para catalisadores da série Pd:Au/ZrO ₂	168
Figura E.2 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano a várias temperaturas para catalisadores da série Pt:Au/ZrO ₂	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição do gás natural bruto em alguns países e em alguns estados brasileiros	22
Tabela 1.2 - Especificações para o gás natural ¹ comercializado no Brasil	24
Tabela 1.3 - Emissões de poluentes para caldeiras industriais	28
Tabela 1.4 - Comparativo energético entre alguns combustíveis	28
Tabela 3.1 - Rótulos utilizados para a identificação dos catalisadores.....	52
Tabela 4.1 - Energia de dissociação e classificação da adsorção das espécies envolvidas na reação de oxidação total de metano	60
Tabela 4.2 - Entalpia de adsorção do carbono em algumas superfícies metálicas vazias....	60
Tabela 5.1 - Razões entre as quantidades adsorvidas e razão de titulação para os catalisadores da série Pd:Au	69
Tabela 5.2 - Razões entre as quantidades adsorvidas e razão de titulação para os catalisadores da série Pt:Au	71
Tabela 5.3 - Fração de átomos expostos (f_{ae}), área específica metálica por grama de catalisador (S), área específica metálica por grama de metal (S_{Pd}) e diâmetro da partícula de Pd para os catalisadores da série Pd:Au	72
Tabela 5.4 - Fração de átomos expostos (f_{ae}), área específica metálica por grama de catalisador (S), área específica metálica por grama de metal (S_{Pd}) e diâmetro da partícula de Pt para os catalisadores da série Pt:Au	72
Tabela 5.5 - Valores médios da fração de átomos expostos (f_{ae}), da área específica metálica por grama de catalisador (S), da área específica metálica por grama de metal (S_{Pd}) e do diâmetro da partícula de Pd para os catalisadores da série Pd:Au	73
Tabela 5.6 - Valores médio da fração de átomos expostos (f_{ae}), da área específica metálica por grama de catalisador (S) e da área específica metálica por grama de metal (S_{Pt}) e do diâmetro da partícula de Pt para os catalisadores da série Pt:Au	73
Tabela 5.7 - Calor isostérico de adsorção para os catalisadores da série Pd:Au para diferentes valores de grau de cobertura	79
Tabela 5.8 - Calor isostérico de adsorção para superfície vazia para os catalisadores da série Pd:Au.....	79

Tabela 5. 9 - Calor isostérico de adsorção para os catalisadores da série Pt:Au para diferentes grau de cobertura	83
Tabela 5.10 - Calor isostérico de adsorção para superfície vazia para os catalisadores da série Pt:Au.....	84
Tabela 5.11 - Condições de operação do cromatógrafo.....	93
Tabela 5.12 - Misturas reagentes utilizadas na determinação da ordem de reação em relação ao CH ₄ , O ₂ , CO ₂ e H ₂ O	95
Tabela 5.13 - Média, após 5 h de reação, da taxa de reação da oxidação do metano ($r_{CH_4} \times 10^{-6}$ mol CH ₄ /g s) para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO ₂	96
Tabela 5.14 - Diâmetro médio das partículas de Pd e taxa de giro em diferentes temperaturas	97
Tabela 5.15 - Valores comparativos da taxa de giro e do tamanho das partículas metálicas para diversos catalisadores de Pd	98
Tabela 5.16 - Média, após 5 h de reação, da taxa de reação da oxidação do metano ($r_{CH_4} \times 10^{-6}$ mol CH ₄ /g s) para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO ₂	99
Tabela 5.17 - Valores comparativos da energia de ativação aparente para diversos catalisadores de Pd	107
Tabela 5.18 - Energia de ativação aparente para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO ₂	108
Tabela 5.19 - Energia de ativação nos regimes cinético e difusivo para os catalisadores da série Pd:Au	108
Tabela 5.20 - Energia de ativação aparente para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO ₂	109
Tabela 5.21 - Energia de ativação nos regimes cinético e difusivo para os catalisadores da série Pt:Au	109
Tabela 5.22 - Ordem de reação em relação ao CH ₄ , O ₂ , CO ₂ e à H ₂ O para o catalisador Pd/ZrO ₂ a 277 °C	110
Tabela 5.23 - Taxa de giro a 277°C e energia de ativação aparente para os catalisadores estudados.....	114
Tabela 5.24 - Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na sequência de etapas elementares proposta.....	115
Tabela 5.25 - Ordem de magnitude de fatores pré-exponenciais (A)	128
Tabela 5.26 - Expressões das taxas de reação utilizadas na análise microcinética	130
Tabela 5.27 - Energia de ativação para diferentes valores de grau de cobertura.....	131
Tabela 5.28 - Concentração das espécies adsorvidas em função do grau de cobertura para T=277°C	132
Tabela 5.29 - Taxa de giro das etapas direta e reversa em função do grau de cobertura para T=277°C	133

Lista de Tabelas – Apêndice

Tabela A.1 - Massa(g) de PdCl ₂ e H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O e concentração(gL ⁻¹), das soluções utilizadas no preparo dos catalisadores de Pd:Au/ZrO ₂	146
Tabela A.2 - Volume das soluções de PdCl ₂ e de HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pd:Au/ZrO ₂	147
Tabela A.3 - Volume das soluções de H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O e HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pd:Au/ZrO ₂	147
Tabela A.4 - Massa(g) de H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O e H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O e concentração(gL ⁻¹), das soluções utilizadas na preparo dos catalisadores de Pt:Au/ZrO ₂	148
Tabela A.5 - Volume das soluções de H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O e HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pt:Au/ZrO ₂	148
Tabela A.6 - Volume das soluções de H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O e HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pt:Au/ZrO ₂	149
Tabela D.1- Média, após 5 h de reação, da conversão do CH ₄ (%), para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO ₂	167
Tabela D.2 - Média, após 5 h de reação, da conversão do CH ₄ (%), para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO ₂	167

LISTA DE ABREVIÇÕES E NOMENCLATURAS

Letras latinas

A	fator pré-exponencial
$A_{\text{átomo}}$	área efetiva do átomo de metal ($\text{nm}^2/\text{átomos}$)
C_{CH_4}	concentração corrigida do CH_4 na saída do reator
C_{CO_2}	concentração corrigida do CO_2 na saída do reator
$d_{\text{médio}}$	diâmetro médio das partículas metálicas (nm)
D_{Re}	energia de dissociação da etapa elementar (kJ mol^{-1})
E_A	energia de ativação aparente (kJ mol^{-1})
f_{ae}	fração de átomos metálicos expostos
F_s	fator estequiométrico de adsorção
k	constante cinética da reação de oxidação total do metano
k_i	constante cinética das etapas elementares direta
k_{ni}	constante cinética das etapas elementares reversa
m_{cat}	massa de catalisador(g)
n	número de coordenação (considerado no cálculo da entalpia de adsorção)
n'	número de mols da fase ativa (mol g^{-1})
N	número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos mol^{-1})
P	pressão (kPa)
Q_{0C}	constante de Morse
Q_{st}	calor isostérico de adsorção (kJ mol^{-1})
QCO	quimissorção de monóxido de carbono (n° de mols de CO adsorvido/g amostra)
QH	quimissorção de hidrogênio (n° de mols de H_2 adsorvido/g amostra)
QO	quimissorção de oxigênio (n° de mols de O_2 adsorvido/g amostra)
r_{CH_4}	taxa da reação de oxidação do metano ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
R	constante universal dos gases ideais ($8,314 \times 10^{-3}$ $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_t	razão de titulação
S	área específica por grama de catalisador ($\text{m}^2/\text{g catalisador}$)
S_{metal}	área metálica por grama de metal ($\text{m}^2/\text{g metal}$)
T	temperatura da reação (K)
TH	titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio (n° de mols de H_2 consumido na titulação de O_2 adsorvido/g amostra)
$V_{\text{átomo}}$	volume do átomo de metal ($\text{nm}^3/\text{átomos}$)
V_d	volume de gás quimissorvido (diferença entre as duas isotermas) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{CNTP}$
V_{total}	vazão total dos gases na entrada do reator (ml min^{-1})
X_{CH_4}	conversão do metano (em unidades fracionárias)

Rótulos utilizados para a identificação dos catalisadores

rótulo	proporção molar	fração ponderal Pd/Pt	teor metálico (%p/%p)
D10	Pd	1,00	3,02%Pd/ZrO ₂
D81	3,52Pd:1Au	0,66	1,16%Pd:0,61%Au/ZrO ₂
D41	2,26Pd:1Au	0,55	1,71%Pd:1,40%Au/ZrO ₂
D21	1,38Pd:1Au	0,43	1,46%Pd:1,96%Au/ZrO ₂
D11	1Pd:2Au	0,21	0,73%Pd:2,70%Au/ZrO ₂
D12	1Pd:1,5Au	0,26	0,84%Pd:2,34%Au/ZrO ₂
D14	1Pd:2,67Au	0,17	0,40%Pd:1,98%Au/ZrO ₂
D18	1Pd:2,24Au	0,19	0,86%Pd:3,56%Au/ZrO ₂
D01 = T01	Au	0,00	4,15%Au//ZrO ₂
T10	Pt	1,00	6,18%Pt/ZrO ₂
T81	5,84Pt:1Au	0,85	5,73%Pt:0,99%Au/ZrO ₂
T41	4,96Pt:1Au	0,83	5,40%Pt:1,10%Au/ZrO ₂
T21	3,32Pt:1Au	0,77	2,14%Pt:0,65%Au/ZrO ₂
T11	1,95Pt:1Au	0,66	3,94%Pt:2,04%Au/ZrO ₂
T12	1,02Pt:1Au	0,50	2,72%Pt:2,70%Au/ZrO ₂
T14	1Pt:1,91Au	0,34	1,62%Pt:3,13%Au/ZrO ₂
T18	1Pt:4,85Au	0,17	0,66%Pt:3,23%Au/ZrO ₂

Letras gregas

θ grau de cobertura da superfície do catalisador

Siglas

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BEN	Balanco Energético Nacional
BOC-MP	Conservação da Ordem de Ligação-Potencial de Morse
CAS#	Número de registro no Chemical Abstracts Service (CAS)
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
EXAFS	Espectroscopia de absorção de raios-X
ICP-AES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
ISO	International Organization for Standardization
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MSDS	Material Safety Data Sheet
PCS	Poder calorífico superior
TOR	taxa de giro (s ⁻¹)
UBI-QEP	Unidade do Índice de Ligação-Potencial Quadrático Exponencial

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1 - Introdução	21
1.1.	Gás natural	21
1.1.1	Composição	21
1.1.2	Benefícios	25
1.1.3	Geração de Energia	26
1.1.4	Meio ambiente	27
1.2.	Combustão Catalítica	29
1.3.	Objetivo geral	31
1.4.	Objetivos específicos	31
2	CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica	33
2.1	Oxidação total do metano	33
2.1.1	Dependência em relação ao CH ₄ , ao O ₂ , ao CO ₂ e à H ₂ O na taxa de reação	34
2.2	Características dos materiais utilizados	36
2.2.1	Ácido tetracloroáurico (HAuCl ₄ .3H ₂ O)	36
2.2.2	Ácido hexacloroplatínico (H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O)	36
2.2.3	Cloreto de paládio (PdCl ₂)	36
2.2.4	Óxido de zircônio(ZrO ₂)	36
2.3	Catalisadores bimetálicos	37
2.4	Preparo e caracterização de catalisadores	38
2.5	Ativação e desativação de catalisadores	43
2.6	Adsorção e Calor Isostérico	46
3	CAPÍTULO 3-Estudo Experimental	49
3.1	Pré-tratamento e caracterização do suporte	49
3.2	Preparo dos catalisadores	51
3.3	Caracterização dos catalisadores	52
3.3.1	Quimissorção de H ₂ e O ₂ e titulação de O ₂ adsorvido com H ₂	53
3.3.2	Calor isostérico de adsorção	53
3.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão(MET)	53
3.3.4	Plasma acoplado indutivamente (ICP)	54
4	CAPÍTULO 4-Estudo Teórico	55
4.1	Formalismo BOC-MP(Conservação da ordem de ligação-potencial de Morse)	55
4.1.1	Considerações do formalismo	55
4.1.2	Formalismo BOC-MP	56

4.2	Tratamento genérico utilizando os modelos do formalismo BOC-MP	59
4.2.1	Entalpia de adsorção	61
4.2.1.1	Adsorção forte	61
4.2.1.2	Adsorção fraca	61
4.2.1.3	Adsorção intermediária	61
4.2.1.4	Adsorção bidentada	62
4.2.2	Energia de ativação	62
4.3	Análise microcinética	63
4.3.1	Metodologia utilizada	63
4.3.2	Resolução Numérica	64
5	CAPÍTULO 5-Resultados e Discussões	66
5.1	Estudo experimental	66
5.1.1	Caracterização dos catalisadores	66
5.1.1.1	Quimissorção de H ₂ e O ₂ e titulação de O ₂ adsorvido com H ₂	66
5.1.1.2	Calor isostérico de adsorção	75
5.1.1.2.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	76
5.1.1.2.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	80
5.1.1.3	Microscopia eletrônica transmissão (MET).....	85
5.1.1.4	Plasma acoplado indutivamente(ICP)	90
5.1.2	Testes catalíticos	91
5.1.3	Medidas cinéticas	93
5.1.4	Atividade dos catalisadores	95
5.1.4.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	95
5.1.4.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	98
5.1.5	Período de ativação/desativação	100
5.1.5.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	101
5.1.5.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	102
5.1.6	Influência da temperatura	104
5.1.6.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	104
5.1.6.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	105
5.1.7	Energia de ativação aparente	106
5.1.7.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	106
5.1.7.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	108
5.1.8	Ordem de reação.....	110
5.1.8.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	111
5.1.8.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	112
5.1.9	Catalisador ótimo.....	113

5.2	Estudo teórico.....	114
5.2.1	Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO ₂	116
5.2.1.1	Dependência com o número de coordenação.....	119
5.2.2	Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO ₂	122
5.2.3	Catalisador ótimo.....	125
5.2.3.1	Dependência com o grau de cobertura.....	125
5.2.3.1.1	Análise microcinética.....	128
5.2.3.1.2	Dependência com o número de coordenação.....	137
6	CAPÍTULO 6-Considerações Finais.....	140
6.1	Conclusões.....	140
6.2	Sugestões.....	141
	Referências Bibliográficas.....	142
	Apêndice A - Etapas de impregnação sucessiva.....	146
	Apêndice B - Quimissorção.....	150
	Apêndice C - Resultados de ICP.....	164
	Apêndice D - Atividade dos catalisadores.....	166
	Apêndice E - Período de ativação/desativação.....	168
	Apêndice F – Trabalhos acadêmico-científicos.....	171

CAPÍTULO 1 - Introdução

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução referente ao gás natural, que é composto principalmente pelo metano, e a importância da combustão catalítica, relacionando em seguida quais foram os objetivos do trabalho desenvolvido.

1.1. Gás natural

O gás natural é, como o próprio nome indica, uma substância em estado gasoso nas condições ambiente de temperatura e pressão. Por seu estado gasoso e suas características físico-químicas naturais, qualquer processamento dessa substância, seja compressão, expansão, evaporação, variação de temperatura, liquefação ou transporte, exigirá um tratamento como qualquer outro gás.

1.1.1 Composição

A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acúmulo do seu reservatório de origem.

O gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, tal qual o petróleo, sendo considerável o número de reservatórios que contêm gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado.

Os processos naturais de formação do gás natural são: a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias; a degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão elevadas; ou alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos.

Assim, o gás natural como encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o metano. O gás natural não associado apresenta os maiores teores de metano, enquanto o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados.

Além dos hidrocarbonetos, fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como: dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), ácido sulfídrico (H₂S), água (H₂O), ácido clorídrico (HCl), metanol e impurezas mecânicas. A presença e proporção desses elementos depende, fundamentalmente, da localização do reservatório, se em terra ou no mar, da sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório.

Para exemplificar a diversidade e a variabilidade da composição do gás natural bruto, bem como a predominância do gás metano, apresenta-se na Tabela 1.1 a composição do gás natural bruto em alguns países e em alguns estados brasileiros.

Tabela 1.1 - Composição do gás natural bruto em alguns países e em alguns estados brasileiros

origem País/campo	composição em % volume					densidade	PCS (MJ/Nm ²)	
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ e >	CO ₂			N ₂
Estados Unidos/ Panh	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
Estados Unidos/ Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,4
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
RJ	89,44	6,70	2,26	0,46	0,34	0,80	0,623	40,22
BA	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,20	0,615	39,25
AL	76,90	10,10	5,80	1,67	1,15	2,02	-	47,70
RN	83,48	11,00	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
ES	84,80	8,90	3,00	0,90	0,30	1,58	0,664	45,40
CE	76,05	8,00	7,00	4,30	1,08	1,53	-	52,40

Fonte: www.gasnet.com.br, acesso em 16/01/2017

Da mesma forma, a composição comercial do gás natural é variada e depende da composição do gás natural bruto, do mercado atendido, do uso final e do produto que se deseja. Apesar dessa variabilidade da composição, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do gás natural o seu teor de enxofre total, de gás sulfídrico, de gás carbônico, de gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da Resolução nº 16, de 17 de junho de 2008, especifica as características do gás natural a ser comercializado no Brasil, de origem interna e externa, igualmente aplicáveis às fases de produção, de transporte e de distribuição desse produto. Além de obedecer aos índices da Tabela 1.2, o produto deve estar sempre livre de poeira, água condensada, odores, gomas, elementos formadores de goma, glicóis, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos que possam interferir com a operação dos sistemas de transporte e distribuição e a utilização pelos consumidores. O gás natural pode ser transportado sem odorização, exceto quando requerido por normas de segurança aplicáveis. Porém, é obrigatória a presença de odorante na distribuição.

A determinação das características do produto se fará mediante o emprego de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e da International Organization for Standardization (ISO), segundo os Métodos de Ensaio listados na Resolução ANP nº 16/2008.

Para adquirir as características comerciais desejadas, o gás natural bruto passa por tratamento em uma Unidade de Processamento de Gás Natural–UPGN, que efetua a retirada de impurezas e a separação dos hidrocarbonetos pesados. Pela predominância do metano na composição do gás natural, todas as análises físicas e termodinâmicas podem ser realizadas como se esse fosse o único gás presente na mistura, sem comprometimento dos resultados, como tem mostrado a prática.

Tabela 1.2 - Especificações para o gás natural¹ comercializado no Brasil

característica	unidade	limite ^{2, 3}			NBR	método	
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste/ Sudeste/Sul		ASTM D	ISO
PCS ⁴	kJ/ m ³	34000 a 38400	35000 a 43000		15213	3588	6976
Metano, mín	% mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx	% mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx	% mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx	% mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx	% mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO ₂ , máx	% mol.	3,0			14903	1945	6974
Enxofre total, máx ⁵	mg/m ³	70			-	5504	6326-3 6326-5 19739
H ₂ S, máx	mg/m ³	10	13	10	-	5504 6228	6326-3
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx. ⁶	°C	-39	-39	-45	-	5454	6327 10101-2 10101-3 11541
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx. ⁷	°C	15	15	0	-	-	6570

Observações:

¹ O gás natural não deve conter traços visíveis de partículas sólidas ou líquidas.

² Os limites especificados são valores referidos a 20 °C e 1 atm em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.

³ A aplicação veicular do gás natural de Urucu se destina exclusivamente a veículos dotados de motores ou sistemas de conversão de gás natural veicular que atendam à legislação ambiental específica. Os limites para a região Norte se destinam às diversas aplicações exceto veicular e para esse uso específico devem ser atendidos os limites equivalentes à região Nordeste.

⁴ O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontra-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 20 °C e 1 atm, respectivamente em base seca.

⁵ É o somatório dos compostos de enxofre presentes no gás natural.

⁶ Caso a determinação seja em teor de água, a mesma deve ser convertida para (°C) conforme correlação da ISO 18453. Quando os pontos de recepção e de entrega estiverem em regiões distintas, observar o valor mais crítico dessa característica na especificação.

⁷ Pode-se dispensar a determinação do ponto de orvalho de hidrocarbonetos quando os teores de propano e de butanos e mais pesados forem ambos inferiores a 3 e 1,5 por cento molares, respectivamente.

Fonte: Adaptado da Resolução ANP nº 16/2008

São importantes características do gás natural sua densidade inferior à do ar, seu baixo ponto de vaporização e o limite de inflamabilidade em mistura com o ar superior a outros gases combustíveis (Gas Engineering Handbook, 1965). A saber:

- Densidade: o gás natural é o único gás cuja densidade é inferior à 1,0, sendo, portanto, mais leve do que o ar. Esse fato tem importância decisiva para segurança;
- Ponto de vaporização: é o ponto em que ocorre a mudança de fase do estado líquido para o estado gasoso em uma certa combinação de temperatura e pressão. Na pressão atmosférica, a vaporização do gás natural ocorre na temperatura de -162°C ;
- Limite de inflamabilidade: os limites de inflamabilidade podem ser definidos como as percentagens mínima e máxima de gás combustível em composição com o ar, a partir das quais a mistura não irá inflamar-se e permanecer em combustão. O limite inferior representa a menor proporção de gás em mistura com o ar que irá queimar sem a aplicação contínua de calor de uma fonte externa. Em proporções menores ao limite inferior a combustão cessa quando interrompida a aplicação de calor. O limite superior é a proporção de gás na mistura a partir da qual o gás age como diluente e a combustão não pode se auto propagar. Para o gás natural, os limites de inflamabilidade inferior e superior são, respectivamente, 5% e 15% em volume;

1.1.2 Benefícios

O gás natural possui grandes reservas mundiais, superiores até às de petróleo, e tem qualidade sempre uniforme (ANP, 2018). É uma fonte de energia econômica, confiável e versátil. Sua utilização proporciona maior segurança, produtos de melhor qualidade, abastecimento contínuo e, principalmente, respeito pela natureza e pelo meio ambiente.

Conforme trabalho publicado por Araújo e colaboradores (2003), pode-se listar algumas vantagens na utilização do gás natural, tais como: fácil adaptação das instalações existentes; menor investimento em armazenamento e menor uso de espaço; menor corrosão dos equipamentos e menor custo de manutenção; menor custo de manuseio de combustível; menor custo das instalações; combustão facilmente regulável; elevado rendimento energético; admite grande variação do consumo; pagamento após o consumo; menores prêmios de seguro; confere competitividade externa aos produtos fabricados (selo verde, ISO 14000); custo bastante competitivo em relação à outras alternativas.

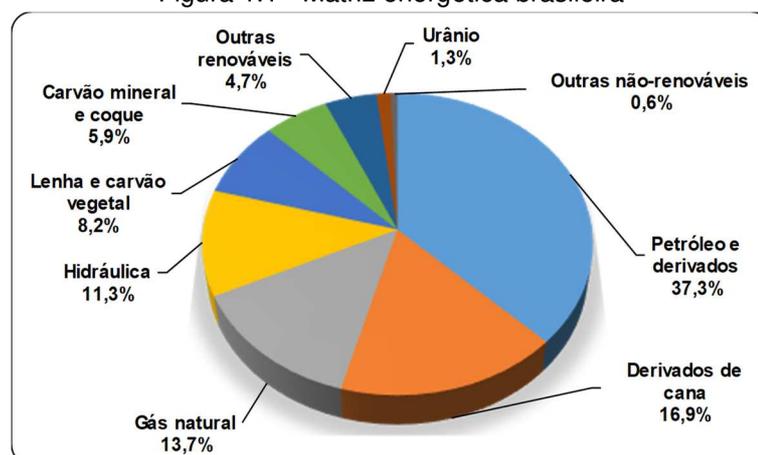
1.1.3 Geração de Energia

O gás natural é uma alternativa para a produção de eletricidade, tanto via plantas de cogeração, para geração em horário de pico, quanto via usinas termelétricas.

As reservas nacionais de gás natural ainda não são expressivas. Vale lembrar que o gás natural é consumido desde 1980, proveniente da Bacia de Campos. Hoje se sabe que elas são bem maiores e inexploradas, destacando-se também o gás natural da Bacia de Santos.

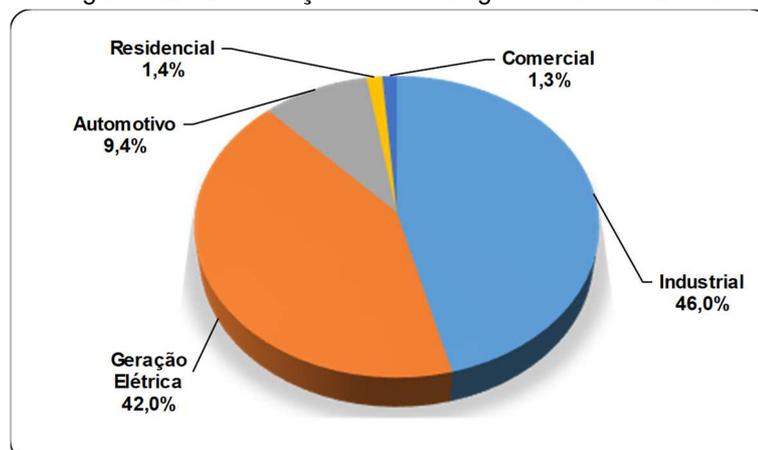
No Brasil, o gás natural ocupa 13,7% da matriz energética, como mostra a Figura 1.1, sendo o setor industrial responsável por grande parte do consumo, como mostra a Figura 1.2.

Figura 1.1 - Matriz energética brasileira



Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia-Balanco Energético Nacional (2017)

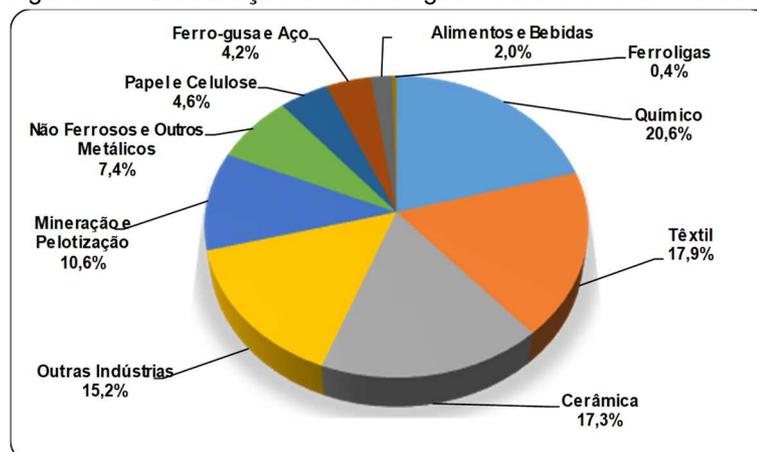
Figura 1.2 - Distribuição do uso do gás natural no Brasil



Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia-Balanco Energético Nacional (2017)

A Figura 1.3 mostra a distribuição do uso do gás natural no setor industrial, onde se observa o grande uso dessa fonte de energia nos setores químico, têxtil e de cerâmica, com aproximadamente 83,8% da totalidade.

Figura 1.3 - Distribuição do uso do gás natural no setor industrial



Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia-Balanco Energético Nacional (2017)

1.1.4 Meio ambiente

O gás natural é um combustível limpo que gera baixíssima emissão de poluentes e melhora sensivelmente as condições ambientais, contribuindo para a redução do efeito estufa. Devido à sua composição, produz queima limpa e uniforme, com muito menos fuligem e outras substâncias que prejudicam o meio ambiente.

O setor industrial, em todos os seus segmentos, investe grande percentagem de sua receita anual na proteção ambiental, otimização de energia, saúde e segurança.

As discussões sobre as tendências e as novas tecnologias de produção e o uso de combustíveis que contribuem para preservação do meio ambiente ganharam força, também, junto aos órgãos governamentais. Esses órgãos se comprometem a aumentar o uso das energias renováveis e o rendimento no uso de combustíveis, fomentar a cogeração e aumentar o uso do gás natural, devido às suas vantagens ambientais.

Nesse cenário, cresce a importância da política de incentivo à utilização do gás natural em maior escala. Suas vantagens tecnológicas, de segurança, e principalmente ambientais, fazem do gás natural a melhor alternativa na melhoria da qualidade do ar e na colaboração para a diminuição da emissão de gases que causam

o efeito estufa. Isso vem proporcionando grande facilidade na obtenção dos certificados de qualidade ambiental pelas indústrias.

Além da contribuição para a preservação do meio ambiente, o gás natural também colabora com a melhoria da qualidade de vida da população. A sua utilização nos grandes centros urbanos, em substituição a outros combustíveis, reduz a emissão de poluentes e evita a produção de cinzas e detritos.

Quando comparada à outros combustíveis, a redução de emissões com o gás natural é evidente, basta comparar as fontes de energia em uma mesma planta, como mostra a Tabela 1.3. A Tabela 1.4 apresenta o comparativo energético entre o gás natural, o óleo e o GLP em relação a alguns itens importantes para instalações industriais.

Tabela 1.3 - Emissões de poluentes para caldeiras industriais

emissão (g/kWh)	gás natural	óleo diesel	óleo pesado	carvão
NO_x	0,22	0,26	0,79	0,78
CO₂	255	310,5	333	410
particulados	0	baixo	médio	alto
SO₂	0	0,59	5,27	5,14
enxofre	0	0,3%	2,5%	2,0%

Fonte: Chaim (2005)

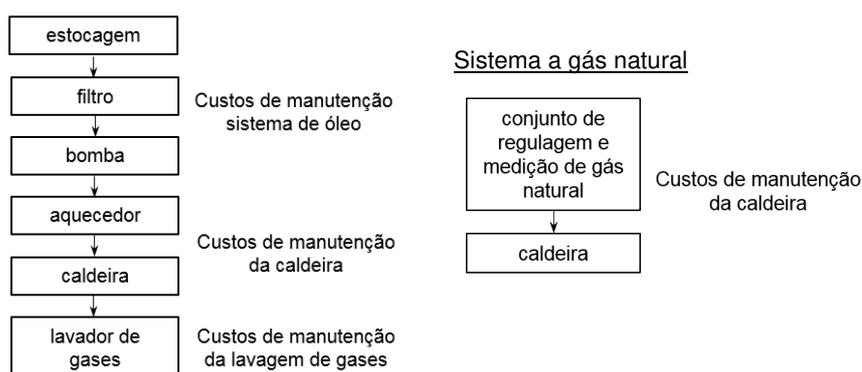
Tabela 1.4 - Comparativo energético entre alguns combustíveis

item	gás natural	óleo	GLP
investimento inicial	menor	maior	menor
custo para utilização	menor	maior	maior
custo de manutenção	menor	maior	maior
estoque no local de uso	dispensa	necessário	necessário
condição de pagamento	após o uso	antecipado	antecipado
uso de área	menor	maior	maior
pátio de recebimento	dispensa	necessário	necessário
condicionamento para uso	nenhum	aquecimento	nenhum
controle das emissões	simples	complexo	simples
controle da combustão	simples	complexo	simples
limpeza do local de uso	fácil	difícil	fácil
escapamento	fácil dispersão	remoção difícil	remoção difícil
agressividade das emissões	muito baixa	alta	muito baixa
emissões atmosféricas	não exige	exigem tratamento	não exige
efluentes líquidos	não exige	exigem tratamento	não exige

Fonte: Chaim (2005)

A Figura 1.4 mostra um comparativo entre os sistemas movidos a óleo e a gás, destacando as diferenças na instalação dos equipamentos necessários para cada combustível, corroborando que as instalações e as manutenções industriais para uso de gás natural são significativamente mais simples.

Figura 1.4 - Comparativo entre sistemas movidos a óleo combustível e a gás natural
Sistema a óleo combustível



Fonte: Adaptado de <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica>, acesso em 30/05/2018

Ainda, relacionado ao tema meio ambiente, outro benefício do uso do gás natural consiste na emissão reduzida de monóxido de carbono (CO) para a atmosfera. Porém, o metano (CH_4) contribui cerca de vinte vezes mais do que o dióxido de carbono (CO_2) para o efeito estufa (Hilemann, 1982), o que merece uma grande atenção. Assim, uma solução para que o metano não queimado não seja lançado para a atmosfera é a sua combustão catalítica, sendo que o catalisador utilizado deve oxidar aproximadamente 100% do metano em temperaturas abaixo de $\approx 400^\circ\text{C}$, e permanecer ativo por muitos anos.

1.2. Combustão Catalítica

A combustão catalítica (amplamente definida como reação de oxidação na superfície do catalisador) tem sido extensivamente estudada. O interesse desse processo apareceu por duas razões: para diminuir a poluição e para geração de energia (Choudhary, 2002).

O aumento nas pesquisas na área ambiental e na saúde vem ocorrendo devido à poluição causada por várias indústrias e pela exaustão automotiva. Essas

pesquisas têm a finalidade de solucionar os problemas das regulamentações na emissão de muitos poluentes, como, por exemplo, NO_x , SO_x e dos gases que causam o efeito estufa (Choudhary, 2002).

Dentre os hidrocarbonetos, o metano é conhecido por ser o mais difícil de oxidar, e geralmente altas temperaturas são necessárias para queimá-lo. Para veículos movidos a gás natural, a combustão incompleta do metano merece atenção. Um catalisador eficiente que possa oxidá-lo a baixas temperaturas é necessário para minimizar sua emissão para a atmosfera (Li, 1994).

A combustão catalítica do metano é uma aproximação eficiente para resolver esse problema. Ela vem sendo estudada há muito tempo sobre catalisadores metálicos, especialmente paládio, sendo este um catalisador muito eficiente para esta reação (Li, 1994). Os catalisadores de metais nobres (especialmente paládio e, em menor proporção, platina) suportados em óxidos apresentam-se como os melhores catalisadores na oxidação total do metano, desta forma, suas propriedades são estudadas a fim de entender o seu comportamento físico.

Segundo Choudhary (2002), a natureza inerte do metano impede sua oxidação homogênea abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e temperaturas de operação inferiores a essa são necessárias para favorecer o processo economicamente. Entretanto, a eficácia da combustão do metano pode ser aumentada fazendo com que a reação ocorra na presença de um catalisador.

Conforme Farrauto (1992), o interesse comercial da combustão do metano a altas temperaturas está associado ao processo de combustão catalítica, o qual utiliza um catalisador para iniciar a combustão, e tornar a temperatura da fase gasosa suficientemente alta para iniciar reações térmicas, oferecendo assim uma alternativa significativa na produção de energia (Pengpanich, 2002).

Como a combustão catalítica apresenta várias vantagens na produção de energia quando comparada com a combustão convencional, esse assunto vem sendo extensivamente estudado. O projeto de um catalisador apropriado permanece um assunto clássico para processos de combustão catalítica. As investigações estão na direção do projeto de um catalisador robusto e ativo e no desenvolvimento de tecnologias inovadoras para a combustão catalítica em unidades de geração de energia (Choudhary, 2002).

Já no quesito veicular, os motores movidos a gás natural podem operar sob condições de baixa quantidade de metano. Nas condições estequiométricas, o metano não reagido, um potente gás para o efeito estufa, é emitido nos gases de exaustão. Na Europa, o padrão Euro III (implementado em 2000) definiu o limite para emissões de CH₄ igual a 1,6 g/kWh. Já em 2014, o padrão Euro VI definiu o limite de 0,5 g/kWh. De forma a atender estas exigências, um conversor catalítico deve ser instalado em todos os automóveis movidos a gás natural que são vendidos na Europa. Estes dispositivos são utilizados para diminuir as emissões de metano através da combustão catalítica (Gélin, 2003).

Algumas dificuldades são observadas nas condições operacionais do motor veicular devido à alta estabilidade da molécula de metano, e também devido às condições específicas da reação, tais como baixas temperaturas nas quais o catalisador deve operar, tipicamente menores do que 500-550°C; baixas concentrações de metano (500-1000ppm); grande quantidade de vapor d'água (10-15%) e CO₂ (15%); excesso de O₂; e presença de SO_x (aproximadamente 1 ppm) e NO_x (Gélin, 2003). Neste contexto, o principal objetivo das pesquisas é melhorar o desenvolvimento de catalisadores que tenham alta atividade a baixas temperaturas e resistência a venenos presentes nos gases de exaustão (Gélin, 2003).

Motivados pela linha de pesquisa e pela busca de um catalisador com indicações positivas para as aplicações descritas anteriormente, este trabalho tem o seguinte plano de pesquisa:

1.3. Objetivo geral

Selecionar um catalisador ótimo para a reação de oxidação total de metano através de estudo teórico-experimental.

1.4. Objetivos específicos

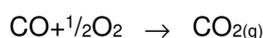
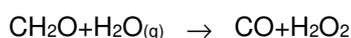
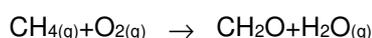
- Pré-tratar e caracterizar o suporte, ZrO₂;
- Preparar catalisadores monometálicos Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ e Au/ZrO₂ e bimetálicos Pd:Au/ZrO₂ e Pt:Au/ZrO₂ em diferentes proporções atômicas;

-
- Caracterizar por volumetria de gases os materiais preparados, utilizando quimissorção de hidrogênio, quimissorção de oxigênio, titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio e quimissorção de monóxido de carbono;
 - Utilizar microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), sendo a última para a quantificação dos metais em cada uma das amostras;
 - Obter dados experimentais para avaliar a atividade catalítica utilizando a reação de oxidação total de metano em quatro diferentes temperaturas (277, 304, 325, 347 °C);
 - Realizar medidas cinéticas a 277 °C que permitam a determinação da ordem de reação em relação às espécies envolvidas na reação;
 - Calcular o calor isostérico de adsorção utilizando dados da quimissorção de monóxido de carbono a diferentes temperaturas;
 - Verificar a validade e as potencialidades do formalismo teórico BOC-MP utilizando dados obtidos experimentalmente;
 - Analisar a reação microcineticamente, propondo uma sequência de etapas elementares e utilizando o formalismo teórico.

CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Oxidação total do metano

A reação de oxidação total de metano em fase gasosa ($\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) não é uma reação estequiométrica simples, mas sim, um sistema de reações em série e em paralelo. Dependendo das condições de reação, esse sistema pode ser representado por:



Nesse sistema de reações as quatro reações estequiométricas são em série, onde cada uma das reações é descrita por uma sequência de etapas elementares. Quando a oxidação total de metano ocorre na superfície de um catalisador mais reações podem ocorrer, mas dependendo do catalisador utilizado somente os produtos $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ são observados.

Esta reação passou a ser estudada no LEPAC (Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise) no trabalho de Santos (2003), iniciado em 1998. Nesse trabalho foi desenvolvido a parte experimental da reação de oxidação total do metano sobre catalisadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pd/ZrO_2 , em condições de excesso de ar contendo 2% de metano. Os principais resultados desse trabalho foram a constatação que a reação é insensível a estrutura do catalisador, que para o catalisador Pd/ZrO_2 a taxa de reação é de primeira ordem em relação ao metano, de ordem -1 em relação à água e de ordem negativa (entre -0,7 e -2,1) em relação ao CO_2 , e que a ativação do catalisador é irreversível nas condições utilizadas por Santos (2003).

Anversa (2003) realizou o estudo teórico através da metodologia BOC-MP, onde três sequências de reações elementares foram testadas, sendo comprovado numericamente que a sequência mais provável para a oxidação total do metano em superfícies metálicas seria aquela envolvendo átomos de oxigênio atômico adsorvidos à superfície e não aquelas resultantes de sítios metálicos vazios ou grupos hidroxila adsorvidos.

No trabalho de Quintana (2008), foram estudados catalisadores de paládio e estanho suportados em zircônia. Neste trabalho, os resultados indicam que a quantidade de O_2 adsorvido em sólidos contendo Pd-Sn ou Sn suportados sobre ZrO_2 é significativamente maior do que a quantidade de O_2 adsorvido em sólidos contendo unicamente Pd suportado sobre ZrO_2 . Além disso, os tamanhos médios das partículas metálicas de Pd, determinados através da adsorção de H_2 , são maiores para os catalisadores contendo Sn a temperaturas inferiores a $827\text{ }^\circ\text{C}$. Outro resultado sugere que as partículas de Pd nos sólidos contendo Pd ou Pd-Sn calcinados a $527\text{ }^\circ\text{C}$ foram completamente oxidadas formando fases com baixo grau de cristalinidade. Para os catalisadores Pd-Sn/ ZrO_2 calcinados a temperaturas menores ou igual a $827\text{ }^\circ\text{C}$, a taxa de giro (TOR – turnover rate) é maior do que para o Pd/ ZrO_2 devido à grande quantidade de O_2 adsorvida nos catalisadores contendo Pd-Sn. Já para o catalisador Pd-Sn/ ZrO_2 calcinado a temperaturas de $1127\text{ }^\circ\text{C}$, o valor da TOR foi similar ao obtido no catalisador Pd/ ZrO_2 calcinado na mesma temperatura, sugerindo que com aumento da temperatura de calcinação a contribuição do Sn diminui, sendo praticamente nula a $1127\text{ }^\circ\text{C}$. Para concluir, os catalisadores de Pd-Sn/ ZrO_2 podem ser utilizados para o desenvolvimento de catalisadores automotivos para veículos movidos a gás natural por apresentar alta atividade catalítica em baixas temperaturas ($< 477\text{ }^\circ\text{C}$) e maior estabilidade mecânica fornecido pelo suporte ZrO_2 .

2.1.1 Dependência em relação ao CH_4 , ao O_2 , ao CO_2 e à H_2O na taxa de reação

Conforme relaciona a Tabela 2.1, vários estudos foram realizados com o intuito de verificar a dependência da velocidade da reação em relação às espécies envolvidas na reação de combustão total do metano. Através destes resultados, verifica-se que a velocidade de reação para a oxidação de metano sobre catalisadores de Pd/ ZrO_2 é proporcional à concentração de CH_4 ($\approx 1,0$) e depende fracamente da concentração de oxigênio ($\approx 0,1$). Observa-se ainda, queda da velocidade de reação com aumento da concentração de H_2O ($\approx -1,0$) e de CO_2 ($-2,0$ a $-0,1$).

A água é formada durante a reação, o que permite sugerir que as espécies intermediárias provenientes da readsorção de água na superfície do catalisador (por exemplo OH) são as mais abundantes durante o processo da combustão catalítica do metano. Segundo Ribeiro (1994) o CO_2 inibe a oxidação de metano, quando as concentrações de CO_2 no sistema reacional são maiores do que 0,5% em volume, em

baixas concentrações ou em ausência de H₂O. Nesse caso, a queda da velocidade da reação é proporcional à [CO₂]⁻². Fujimoto (1998) descreveu que a densidade dos sítios disponíveis para oxidação de metano é controlada pelo quase-equilíbrio de dessorção da H₂O e do CO₂, resultando em uma queda da velocidade da reação com o aumento da concentração dos produtos da reação. Estes resultados também foram observados por Santos (2003) e Quintana (2008).

Tabela 2.1 - Ordem de reação em relação ao CH₄, ao O₂, ao CO₂ e à H₂O para diversos catalisadores de Pd

catalisador	ordem de reação				referência
	CH ₄	O ₂	H ₂ O	CO ₂	
2,8%Pd-2,3%Sn/ZrO ₂	1,0	0,2	- 1,0	-0,1 ± 0,1 ¹	Quintana (2008)
1,4%Pd/ZrO ₂				-2,0 ± 0,1 ²	
1,4%Pd/ZrO ₂	1,0	0,0	- 1,0	- 0,7 ₃ - 2,1 ⁴	Santos (2003)
1,52%Pd/Al ₂ O ₃	-	-	0,2	- 0,2	Santos (2003)
Pd em pó	0,7	0,1	- 0,8	-	Monteiro (2001)
7,3%Pd/-Al ₂ O ₃	1,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	-0,8 ± 0,2	0	Giezen (1999)
0,9%Pd/ZrO ₂	1,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	- 1,0 ± 0,1	- 2,0 ⁵	Fujimoto (1998)
0,5%Pd/SiO ₂	0,5	0,1	-	-	Muto (1996)
0,5% Pd/-Al ₂ O ₃	0,5	0,2	-	-	Muto (1996)
0,5%Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,6	0,0	-	-	Muto (1996)
7,7%Pd/Si-Al ₂ O ₃	-	-	-1,0	-2,0 ⁶	Ribeiro (1994)

¹ Concentração de CO₂ na mistura reagente menor do que 0,7% molar.

² Concentração de CO₂ na mistura reagente maior do que 0,7% molar.

³ Concentração de CO₂ na mistura reagente menor do que 0,54% molar.

⁴ Concentração de CO₂ na mistura reagente maior do que 0,54% molar.

⁵ Concentração de CO₂ na mistura reagente maior do que 3,0 % molar.

⁶ Concentração de CO₂ na mistura reagente maior do que 0,5% molar.

Fonte: Adaptado de Quintana (2008)

Em trabalho publicado recentemente, Huang (2018) descreveu que o papel da água na desativação do catalisador foi atribuído ao mecanismo bloqueador de transferência de oxigênio juntamente com o equilíbrio de adsorção-dessorção da água, especialmente em temperaturas abaixo de 450 °C. Portanto, as medições da combustão catalítica do metano são altamente sensíveis à superfície do suporte, conforme corroborado via modificação de suporte com vários pré-tratamentos do catalisador in-situ.

2.2 Características dos materiais utilizados

2.2.1 Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Material extremamente higroscópico, solúvel em água e sensível à luz. Apresenta coloração amarelo-alaranjado, é inodoro e estável, não havendo perigo de explosões. É irritante à pele, aos olhos e às membranas mucosas. As propriedades toxicológicas deste material não foram inteiramente investigadas, mas nenhuma evidência de carcinogenicidade foi confirmada. Ao manusear o material deve-se utilizar óculos de proteção e luvas de borracha, a fim de evitar todo e qualquer contato. Em caso de contato, deve-se lavar a pele e os olhos com água em abundância (CAS# 27988-77-8, The Merck Index, 1996).

2.2.2 Ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Material deliquescente, dissolve-se prontamente na umidade absorvida, de coloração amarela, inodoro ou com leve odor de HCl, estável e sensível à luz. Irritante à pele e aos olhos, e prejudicial se engolido ou inalado. Nenhuma evidência de carcinogenicidade foi detectada. Ao manusear o material, deve-se utilizar óculos de proteção e luvas de borracha (CAS# 18497-13-7, The Merck Index, 1996).

2.2.3 Cloreto de paládio (PdCl_2)

Produto de baixa toxidez, não inflamável. Pode ser irritante aos olhos, nariz e garganta. Deve ser manuseado com uso de EPI's adequados, como óculos de segurança, luvas de PVC ou borracha e máscara contra pó. Pó marrom avermelhado, solúvel em ácido clorídrico, dissolve-se com dificuldade em água formando sais básicos (CAS# 7647-10-1, The Merck Index, 1996).

2.2.4 Óxido de zircônio (ZrO_2)

Pó branco, inodoro, estável, não apresentando perigo de explosão. Não é considerado um material perigoso, e nenhuma evidência de carcinogenicidade foi verificada. Deve-se evitar a inalação e utilizar óculos de proteção durante o manuseio. Como primeiros socorros, deve-se lavar a pele e os olhos abundantemente com água após o contato, se a irritação persistir, deve-se procurar um médico (CAS# 1314-23-4).

2.3 Catalisadores bimetálicos

A partir da Segunda Guerra Mundial algumas pesquisas passaram a ser feitas com o uso de ligas metálicas como catalisadores, visando provar a relação entre a atividade catalítica de um metal e sua estrutura eletrônica.

Um tipo de liga bastante estudada consistia de um metal do grupo VIII e outro do grupo IB, como por exemplo, Ni:Cu e Pd:Au. Os metais de transição (grupo VIII) possuem orbitais “d” não completamente ocupados, apresentando elétrons desemparelhados, enquanto que um metal do grupo IB apresenta os orbitais completamente preenchidos.

Catalisadores de metais nobres, em particular Pt e Pd, são usados há muitos anos com grandes aplicações nas indústrias químicas e de petróleo, e, nos últimos trinta anos, no controle da poluição automotiva. Uma exceção notável é o ouro. Este metal nobre não teve quase nenhuma aplicação na catálise, embora seja muito mais abundante do que outros metais nobres.

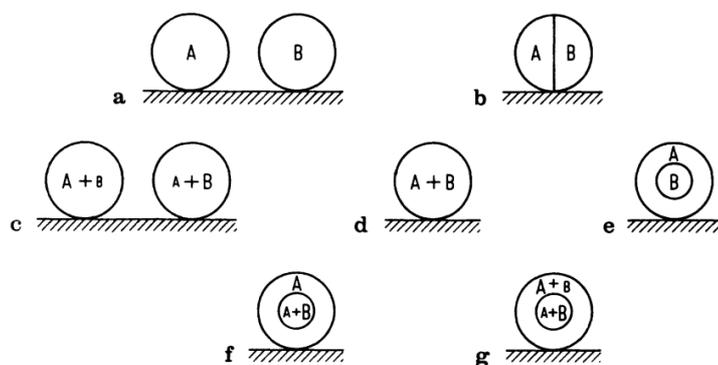
Alguns anos de estudo indicam que os catalisadores de ouro apresentam atividade para várias reações. Entretanto, catalisadores de ouro suportados não apresentam nenhuma vantagem sobre os catalisadores metálicos do grupo da Pt. Em geral, acredita-se que seja devido à sua nobreza que o ouro não terá futuro como um componente ativo em catalisadores comerciais. Por ser conhecida sua característica inerte, o ouro é considerado como um aditivo vantajoso para catalisadores monometálicos a fim de melhorar a seletividade. Resultados recentes sugerem que este século será a era do ouro para catalisadores de ouro suportados. As duas áreas onde o ouro tem grande potencial industrial são em catalisadores bimetálicos, pois é um inibidor de reações indesejadas e catalisadores de ouro suportados, com o ouro sendo o componente ativo (Gluhoi, 2004).

Foi demonstrado que os fatores geométricos representam um papel crucial na determinação da seletividade. Para algumas reações que ocorrem na superfície dos sítios ativos, é necessário um determinado número de átomos ativos adjacentes aos metais do grupo VIII. Outras reações requerem poucos sítios ativos ou um par simples de átomos metálicos. Como consequência, as reações de formação são mais sensíveis do que as de inclusão de átomos inativos na superfície. Embora esta aproximação esteja relacionada à catalisadores bimetálicos, ela foi muito satisfatória em termos do entendimento dos fundamentos dos catalisadores metálicos em geral,

porém, ainda não há resultados na aplicação de novas tecnologias de catalisadores dos grupos VIII e IB suportados (Gluhoi, 2004).

Pode-se distinguir dois tipos de ligas em catalisadores bimetálicos: as intersticiais, onde os átomos do segundo metal ocupam os interstícios entre os átomos do primeiro metal; e as substitucionais, onde os átomos do segundo metal ocupam os espaços de átomos do primeiro metal. Logo, como consequência dos métodos de preparação utilizados e da miscibilidade entre os dois elementos empregados, podem existir diferentes microestruturas em um catalisador que tenha uma mistura de dois metais A e B, conforme mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1 - Possíveis microestruturas das partículas metálicas em um catalisador bimetálico



Fonte: Fogger (1984)

Como ilustrado na Figura 2.1, quatro casos diferentes podem ser previstos. Partículas separadas A e B (a); partículas de composições variáveis-catalisador não uniforme (c); partículas constituídas por ligas de composição uniforme em fase única (d); composição das partículas uniforme por todo o catalisador (catalisador homogêneo), mas as partículas são bifásicas (b, e, f, g).

2.4 Preparo e caracterização de catalisadores

Catalisadores monometálicos e bimetálicos podem ser preparados por diferentes técnicas, dentre elas destaca-se a impregnação incipiente, que pode ser realizada por impregnação sucessiva ou coimpregnação. Várias técnicas de caracterização podem ser utilizadas com o objetivo de determinar as características físicas da fase ativa dos catalisadores e a estrutura dos metais na superfície, dentre

elas a quimissorção de H₂ e CO, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Estas técnicas fornecem informações sobre a estrutura metálica que pode estar relacionada com o desempenho dos sólidos nas reações catalíticas.

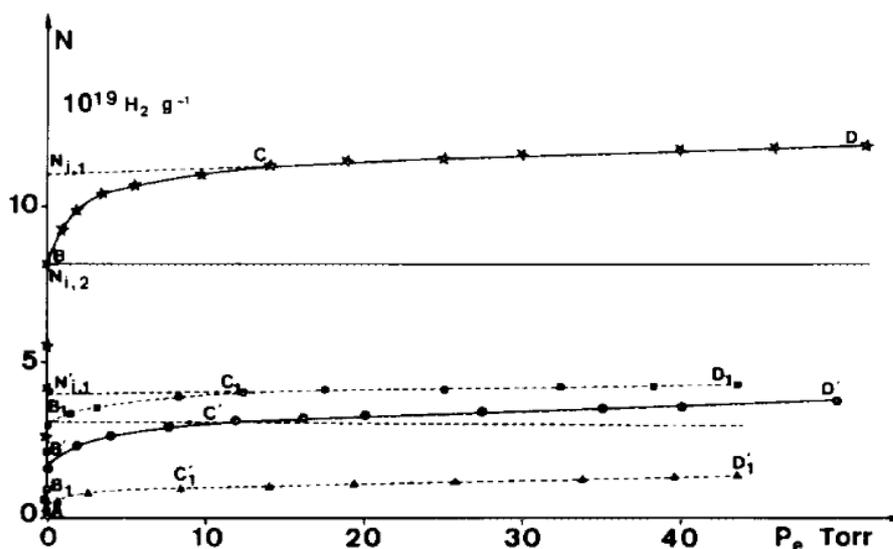
Lam e colaboradores (1977) prepararam pequenas partículas de Pd:Au sobre sílica para o estudo da formação de ligas. Os catalisadores foram preparados por troca iônica a partir do sal [Au(en)₂]Cl₃ e de uma solução de [Pd(NH₃)₄]Cl₂. Uma quantidade do sal [Au(en)₂]Cl₃ foi diluída em uma solução de 0,01M de [Pd(NH₃)₄]Cl₂ para dar a composição da liga Pd:Au. A solução contendo os dois metais foi adicionada à uma solução de sílica e amônia, sendo posteriormente seca sob vácuo a 150 °C. Para a caracterização dos catalisadores por quimissorção de H₂, a amostra foi previamente reduzida in situ a 300 °C e logo após evacuada a 10⁻⁷ kPa por 1 h na mesma temperatura. Após o resfriamento da amostra, foi obtida a primeira isoterma de adsorção na temperatura ambiente, sendo a segunda obtida após uma segunda evacuação por 30 min. Assim, a quantidade de gás adsorvido fortemente foi determinado pela diferença entre as duas isotermas. Foi observado que a quantidade de H₂ adsorvido no catalisador decresce com o aumento no conteúdo de Au. Esta influência do Au sobre a diminuição dos sítios de adsorção foi atribuído à formação de ligas metálicas Pd:Au, e que a composição das ligas Pd:Au na superfície são convencionalmente as mesmas para o caso de formação de pequenas partículas menores do que 2 nm. Mesmo com o decréscimo da quantidade de H₂ adsorvido com o incremento do teor de Au, atribuiu-se que em ligas ricas em Au, o Au encontra-se na forma de partículas grandes, e que a fração de átomos superficiais de Pd diminui por efeito da adição do Au. Caracterizações por difração de raios-X confirmaram também a existência de ligas Pd:Au para amostras com alta percentagem de Au (entre 20 e 50% em peso de Au), apresentando diferentes distâncias entre os átomos metálicos da liga.

A adsorção de H₂ sobre catalisadores de Pt e Pt:Au foi estudada por Anderson e colaboradores (1979) através de técnicas de dessorção a temperatura programada e por medidas volumétricas estáticas. Os catalisadores com teores metálicos entre 0,9 e 3% p/p foram preparados em três diferentes suportes: um grupo de catalisadores preparados por impregnação de uma solução aquosa de ácido hexacloroplatínico sobre sílica (80 m²/g), outro grupo preparado com solução de Pt(NH₃)₄⁺² em aerosil e zeólita-Y e outro preparado com troca iônica de Na⁺ em

Pt/zeólita-(Na)Y La⁺³, usando uma solução de nitrato de lantânio. Para a determinação da fração de átomos expostos foi considerado que um átomo de Pt adsorve um átomo de H₂, onde observou-se que os catalisadores de Pt/SiO₂ apresentavam baixas frações de átomos expostos, enquanto que os catalisadores suportados em zeólitas-Y, alumina e aerosil, apresentavam até o triplo da fração de átomos expostos. Esta diferença na fração de átomos expostos foi atribuída à aglomeração do metal na sílica e aos efeitos de interação da Pt com a sílica. Os catalisadores com percentagem atômicas de Pt98-Au2 e Pt67-Au33, que foram oxidados e em seguida reduzidos, não sofreram variação na quantidade de hidrogênio adsorvido, mesmo quando estes tiveram outros tratamentos adicionais de oxidação/redução, devido ao equilíbrio na formação da liga de Pt:Au. Por outro lado, a interpretação da adsorção de hidrogênio em catalisadores Pt:Au exige um conhecimento da natureza das partículas metálicas e da composição da superfície. A caracterização dos catalisadores Pt98-Au2 e Pt15-Au85 através da difração de raios-X evidenciou a presença de mais uma fase metálica com tamanho de partículas de até 4 nm, o que indica que em catalisadores Pt:Au os átomos de Pt estão localizados na superfície das partículas metálicas. Assim, os átomos de H₂ podem transbordar (spillover) para a superfície do Au a partir da adsorção na superfície da Pt de duas maneiras: no caso onde aconteça a transferência de átomos de hidrogênio aos átomos de Pt isolados, e quando uma molécula de hidrogênio poderia ser adsorvida por um átomo de Pt isolado. Finalmente as análises de dessorção a temperatura programada sobre catalisadores de Pt:Au evidenciaram uma maior dessorção dos átomos de hidrogênio para temperaturas entre 427 e 477 °C.

As características físico-químicas de catalisadores Pt:Au foram estudadas por Rouabah e colaborador (1993) através de técnicas de quimissorção e dessorção de H₂ a temperatura programada. Catalisadores bimetálicos calcinados foram preparados por coimpregnação a partir de uma mistura de soluções aquosas de ácidos hexacloroplatínico e tetracloroáurico sobre γ -Al₂O₃ e reduzidos a 400 °C. A fração de átomos expostos foi determinada a partir da quantidade de hidrogênio adsorvido na monocamada calculada pelos seguintes métodos: extrapolando a porção linear CD da primeira isoterma de quimissorção até pressão de zero e pela diferença da primeira e segunda isotermas, como mostra a Figura 2.2.

Figura 2.2 - Isotermas de adsorção de hidrogênio



Fonte: Rouabah (1993)

Rouabah (1993) determinou que a fração de átomos expostos para o catalisador contendo 10%Pt/ γ -Al₂O₃ variou de 0,77 (1º método) a 0,55 (2º método) observando-se uma diferença significativa de 30%. Esta diferença na fração de átomos expostos foi atribuída à presença de hidrogênio reversível ou ao chamado transbordamento de hidrogênio (spillover) que existe quando a cobertura é maior do que 0,5. Foi verificada uma diminuição na quantidade adsorvida de hidrogênio equivalente a um fator de 2,5 quando a concentração de Pt no catalisador diminuiu de 10 a 2% enquanto que a quantidade de Au aumenta de 0 a 8%, indicando que o número de átomos de hidrogênio adsorvidos por átomo de Pt é função da concentração de Au no catalisador. Estes resultados levaram a uma suposição em relação à natureza dos sítios onde o hidrogênio é quimissorvido, sendo possível a existência de um aumento na concentração do transbordamento do hidrogênio (spillover) e uma localização preferencial das partículas de Pt na superfície associadas com a maior fração de átomos expostos. Em particular, se estas partículas são menores do que 1,5 nm, estas podem quimissorver mais do que um átomo de hidrogênio por átomo de Pt superficial. Por outro lado, o valor do tamanho médio das partículas de Pt determinada por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as partículas apresentam uma distribuição uniforme, tanto para o catalisador com 10%Pt/ γ -Al₂O₃, onde 77% de partículas têm tamanho de 2 nm, quanto para o

catalisador com teor metálico de 2%Pt-8%Au/ γ -Al₂O₃, onde 100% das partículas apresentaram tamanho de 1,5 nm, o que indica que a adição de Au contribui para a formação de pequenas partículas com tamanhos menores do que 1,5 nm. As análises por dessorção a temperatura programada apresentaram dois picos de dessorção de hidrogênio para o catalisador monometálico contendo 10%Pt/ γ -Al₂O₃ em 400 e 600°C, correspondendo a duas diferentes espécies. O primeiro pico de dessorção a 400 °C foi atribuído ao hidrogênio quimissorvido por átomos de Pt e o segundo a 600 °C, ao hidrogênio adsorvido no suporte por transbordamento durante a adsorção no metal (spillover), representando 17% do total das espécies dessorvidas. No caso dos catalisadores bimetálicos contendo Au, foram observados um terceiro pico de dessorção de hidrogênio a 260 °C, atribuído ao hidrogênio quimissorvido em partículas Pt:Au.

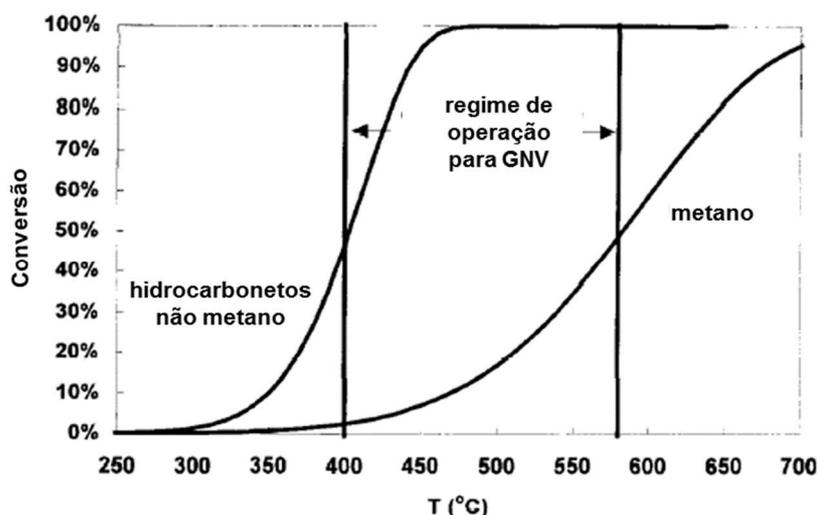
Vários experimentos revelam que o Au é um metal inativo por não quimissorver H₂. Balakrishnan e colaboradores (1991), realizaram estudos de quimissorção de H₂ em catalisadores de Pt:Au/SiO₂, que foram realizados para determinar a relação de adsorção das fases inativas do catalisador. Os catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt e Au foram preparados por impregnação incipiente do suporte com soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico e ácido tetracloroáurico reduzidos a 400 °C. Experimentos de adsorção de H₂ a temperatura ambiente sobre sílica mostraram que a adsorção de H₂ é desprezível, quando comparada com Pt/SiO₂. Similarmente, foi realizada a adsorção de H₂ em Au/SiO₂, onde constatou-se que a quantidade de átomos de hidrogênio adsorvido neste catalisador correspondeu ao dobro da quantidade determinada para a sílica, embora este represente apenas 1% da quantidade quimissorvida na Pt/SiO₂. Assumiu-se uma estequiometria de adsorção de H/Pt igual a 1 e observou-se que em catalisadores contendo 70%Pt-30%Au a razão de adsorção H/Pt foi de 0,86, enquanto que em catalisadores contendo 83%Pt-17%Au, esta razão foi de 0,72, sugerindo que o hidrogênio está adsorvido nos sítios de Pt, quando estes estão na forma Pt:Au/SiO₂. Uma possível explicação para esta diminuição na quantidade de átomos de Pt expostos na superfície do catalisador, poderia ser que nas amostras com 17% de Au, as partículas de Pt poderiam estar sendo cobertas com átomos de Au, bloqueando a quimissorção de H₂. Outra explicação seria que durante a preparação dos catalisadores, alguns sítios de Pt sobre

o suporte foram bloqueados pelo Au, forçando a Pt a formar partículas maiores e existindo a segregação superficial do Au.

2.5 Ativação e desativação de catalisadores

As temperaturas dos gases de exaustão do gás natural veicular estão entre 400 e 580°C, onde observa-se que a região de subida da curva de “light off”¹ da oxidação do metano, para o catalisador PdO, sofre uma pequena queda dentro desta faixa de temperatura. Para temperaturas acima de 450°C o regime de transferência de massa é observado para os outros hidrocarbonetos, como mostra a Figura 2.3. Ou seja, a temperatura de transição entre os regimes cinético e difusivo é maior para a combustão do metano.

Figura 2.3 - Relação entre as curvas de “light off” para o metano e outros hidrocarbonetos e temperatura dos gases de exaustão do gás natural veicular



Fonte: Adaptado de Lampert (1997)

De acordo com a Figura 2.3, todas as emissões de hidrocarbonetos (com exceção do metano) são sensíveis à temperatura dos gases de exaustão, sendo

¹ termo que representa a temperatura na qual a eficiência de conversão dos gases de exaustão atinge o valor de 50 %

sensível ao tipo de regime usado para avaliar o sistema de controle de emissão. Por exemplo, o regime em estado estacionário é favorecido por altas temperaturas, como o teste European 13 R49, os resultados são melhores do que os obtidos em regimes transientes para a redução total das emissões de hidrocarbonetos (Lampert, 1997).

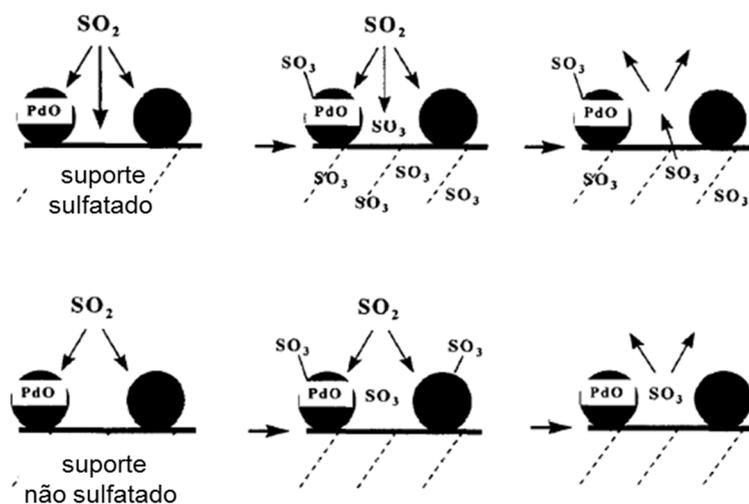
Mesmo sendo os mais ativos, os catalisadores de Pd apresentam forte sensibilidade à água e à compostos que contêm enxofre, apresentando desvantagens em usá-lo para o tratamento da exaustão do gás natural veicular. Em estudo realizado por Gélin e colaboradores (2003), a água mostrou ser um forte inibidor na atividade catalítica da combustão do metano por competir com o metano na adsorção nos sítios catalíticos. Além disso, a água induziria a uma breve desativação irreversível do Pd/AlO₃ possivelmente devido a transformação progressiva da superfície dos sítios ativos de PdO a sítios menos ativos de Pd(OH)₂. No mesmo estudo, Gélin (2003) observou que os compostos contendo enxofre foram rapidamente convertidos em SO_x e fortemente adsorvidos na superfície das partículas de PdO como espécies estáveis, e desta forma diminuiu o número de sítios ativos através da saturação da superfície por espécies sulfatadas, além da completa perda da atividade catalítica na reação de oxidação total do metano. Os pesquisadores observaram ainda que o suporte influencia na taxa de envenenamento das espécies PdO, sendo extremamente rápida em suportes não sulfatados, como o SiO₂, e muito lenta em superfícies sulfatadas, como o Al₂O₃. A água pode também aumentar a taxa de desativação dos catalisadores Pd/Al₂O₃ em temperaturas de reação próximas ou superiores a 520 °C (Gélin, 2003). Outros estudos mostram que a platina é mais resistente ao envenenamento por enxofre.

Gélin e colaboradores (2003) estudaram a atividade catalítica de catalisadores de Pd e Pt suportados sobre γ -alumina na oxidação total do metano com e sem água ou H₂S. Sem água ou H₂S adicionados à alimentação, os catalisadores de Pd apresentaram atividade catalítica superior na oxidação do metano quando comparados com os catalisadores de Pt. A adição de 10% em volume de vapor d'água na corrente de alimentação afetou fortemente a atividade dos catalisadores de Pd, que mesmo assim, mostraram-se ser mais eficientes do que os catalisadores de Pt. O H₂S tem um forte efeito de envenenamento na atividade catalítica de catalisadores de Pd, enquanto que os catalisadores de Pt são mais resistentes. O catalisador Pd/Al₂O₃ envenenado com H₂S foi estudado através da dessorção a temperatura

programada (TPD) em O_2/He . As espécies que são venenos ao catalisador se decompõe acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, como SO_2 e O_2 em concentrações relativas consistentes com a decomposição da superfície de espécies sulfatadas. Entretanto, o tratamento em O_2/He a temperaturas superiores ou iguais a $650\text{ }^\circ\text{C}$ não permitem a regeneração completa da atividade catalítica do Pd/Al_2O_3 envenenado com H_2S .

O mecanismo ilustrado na Figura 2.4 mostra a desativação do catalisador PdO por SO_2 na oxidação do metano, onde o PdO converte SO_2 para SO_3 . Com um suporte sulfatado, ambos, o PdO e o suporte adsorvem a espécie SO_3 . Durante a desativação, o suporte age como um dissipador para o SO_3 , o que protege a espécie PdO . A adsorção do SO_3 pelo suporte diminui a taxa e o grau de desativação. Quando o SO_2 é removido da corrente gasosa, o suporte *transborda* SO_3 através da espécie PdO e continua a retenção da atividade da oxidação do metano fazendo completa descontaminação até que o SO_3 para o *spillover* do suporte (Lampert, 1997).

Figura 2.4 - Mecanismo proposto para a inibição da atividade do PdO na oxidação do metano sobre suportes sulfatados e não-sulfatados



Fonte: Adaptado de Lampert (1997)

O suporte não-sulfatado não age como um reservatório para a espécie SO_3 , e o PdO é a única fonte para a quimissorção seletiva do SO_3 . Não havendo dissipador substituto, o SO_3 formado pela oxidação do SO_2 em fase gasosa titula o PdO diretamente, resultando em uma desativação mais rápida do que no suporte sulfatado. Se o SO_2 for removido da corrente gasosa, a espécie SO_3 é dessorvida do PdO a

temperaturas acima de 600°C, e a atividade inicial do catalisador é sempre completamente restaurada. Entretanto, quando o SO₂ é novamente introduzido na corrente gasosa, o catalisador é rapidamente desativado. Manter a alta atividade do PdO na exaustão da combustão do gás natural veicular com baixas concentrações de SO_x é um desafio na remoção de SO₃ adsorvido nos sítios ativos do PdO. Devido à especificidade do ataque do SO_x no PdO quando o metal é suportado em um suporte não-sulfatado, a desativação do PdO é mais rápida e mais completa do que em suportes sulfatados (Lampert, 1997).

Lampert e colaboradores (1997) ainda investigaram muitas aproximações para manter a atividade dos catalisadores de Pd/Al₂O₃, incluindo o uso de “trap” para diminuir a pressão parcial de SO_x, o uso de estratégias de controle para reduzir o catalisador in situ e o controle da concentração de enxofre em baixos níveis nos gases de exaustão. Os estudos realizados mostraram que a retenção do enxofre retarda, mas não evita, eventuais desativações.

2.6 Adsorção e Calor Isostérico

Segundo Taylor (1925), a reação na catálise heterogênea ocorre predominantemente em centros ativos distintos da superfície catalítica chamado de sítios catalíticos, sendo a ligação entre moléculas e átomos na superfície denominada adsorção. O material que adsorve denomina-se adsorvente, e a substância adsorvida, adsorbato.

Conforme a natureza das forças envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção, a física e a química. A adsorção física (fisissorção) é um processo semelhante à condensação, que envolve forças não específicas-forças de Van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, e a entalpia de adsorção é pequena (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação), valores menores do que 40 kJ mol⁻¹. A adsorção química (quimissorção) envolve a formação de ligações químicas, sendo a entalpia de adsorção da ordem de grandeza do calor de reação, valores maiores do que 80 kJ mol⁻¹.

No primeiro caso, camadas moleculares sobrepostas podem ser formadas, e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. No segundo caso, uma única camada molecular adsorvida é formada (monocamada

ou camada monomolecular) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta.

A quimissorção de gases por metais está relacionada ao número de átomos metálicos expostos, sendo que vários gases podem ser utilizados, como CO, H₂ e O₂. Para calcular a fração de átomos expostos é necessário a obtenção do volume adsorvido do gás que corresponda a completa cobertura do metal. Para isto, pode-se fazer a medida de uma isoterma extrapolando-a na pressão zero, o que significa que o valor encontrado é o volume adsorvido do gás. Uma outra aproximação possível é medir duas isotermas, e entre uma medida e outra aplicar evacuação a baixa pressão, tomando como valor do volume a diferença entre os volumes obtidos pela extrapolação a pressão zero na faixa linear de cada uma das isotermas.

O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico e o grau de cobertura da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio. A variação do grau de cobertura a uma temperatura constante é uma isoterma de adsorção. A isoterma de Langmuir é baseada em três hipóteses: a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros; a superfície é uniforme, e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. A medida do recobrimento de uma superfície na adsorção é expressa através do grau de cobertura (θ), onde:

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ sítios de adsorção ocupados}}{n^{\circ} \text{ sítios de adsorção totais}} \quad (2.1)$$

O grau de cobertura também pode ser expresso pelo quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra e o volume de gás que corresponde ao recobrimento da amostra por uma camada monomolecular do gás.

A superfície do catalisador possui sítios de adsorção com diferentes distribuições de energias de adsorção, podendo ser constituídos de um único átomo ou de um conjunto de átomos, possuindo diferentes atividades e seletividades, dependendo da posição e coordenação dos átomos metálicos, o que influencia na natureza da interação adsorvente-adsorbato.

O calor isostérico é uma propriedade para caracterização da força de adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície. O calor diferencial de adsorção é definido como uma mudança diferencial δQ que ocorre quando um número

infinitesimal de moléculas δN são transferidas sobre pressão (P), temperatura (T) e área superficial do adsorvente constante do seio da fase gasosa para a superfície do adsorvente (Pan, 1998). Em muitos sistemas estabelece-se que o calor de adsorção diminui com o aumento do grau de cobertura, sendo possíveis razões: a heterogeneidade na superfície, interações entre as espécies adsorvidas e a heterogeneidade induzida pela quimissorção.

Neste trabalho, utilizou-se a equação de Clausius-Clapeyron na determinação do calor isostérico de adsorção, conforme a equação:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = \frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (2.2)$$

esta equação quando integrada possibilita o cálculo do calor isostérico das isotermas de adsorção obtidas experimentalmente para duas ou mais temperaturas. Se tiverem disponíveis duas temperaturas a equação integrada assume a forma:

$$Q_{st} = \frac{R T_1 T_2}{(T_1 - T_2)} (\ln P_2 - \ln P_1)_\theta \quad (2.3)$$

onde P_1 e P_2 correspondem às pressões de equilíbrio nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente, quando o grau de cobertura for θ .

Se estiverem disponíveis várias temperaturas, a equação integrada terá a seguinte forma:

$$(\ln P)_\theta = -\frac{Q_{st}}{R T} + \text{constante} \quad (2.4)$$

esta equação representa uma isóstere de adsorção, ou seja, fornece uma relação entre a pressão e a temperatura em relação à um grau de cobertura, sendo o calor isostérico obtido a partir da inclinação das isósteres.

CAPÍTULO 3-Estudo Experimental

3.1 Pré-tratamento e caracterização do suporte

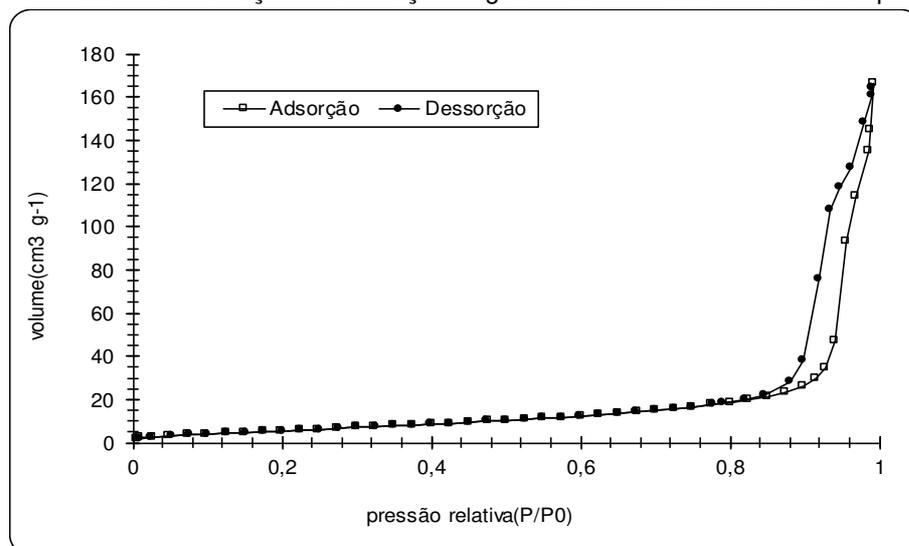
O suporte escolhido para a reação de oxidação total de metano deve apresentar grande resistência mecânica a temperaturas acima de 527 °C (Anderson, 1961), uma vez que este processo é muito exotérmico. Dentre os vários suportes utilizados para esta reação, um dos que melhor atende estas exigências é o óxido de zircônio (ZrO_2) (Bailar, 1973). Além da estabilidade térmica para uma ampla faixa de temperatura, o ZrO_2 é resistente ao envenenamento e por estes motivos vem sendo muito utilizado como catalisador, célula combustível e sensor automotivo (Jung, 2006).

O suporte utilizado, ZrO_2 (RC-100P), foi obtido da Daiichi Kigenso Kagaku (DKK), o qual foi calcinado em ar estático a 827 °C durante 12 h. Após a calcinação, a área do suporte (ZrO_2), determinada por adsorção de N_2 a 77 K, conforme método BET, foi de 28,6 m² g⁻¹.

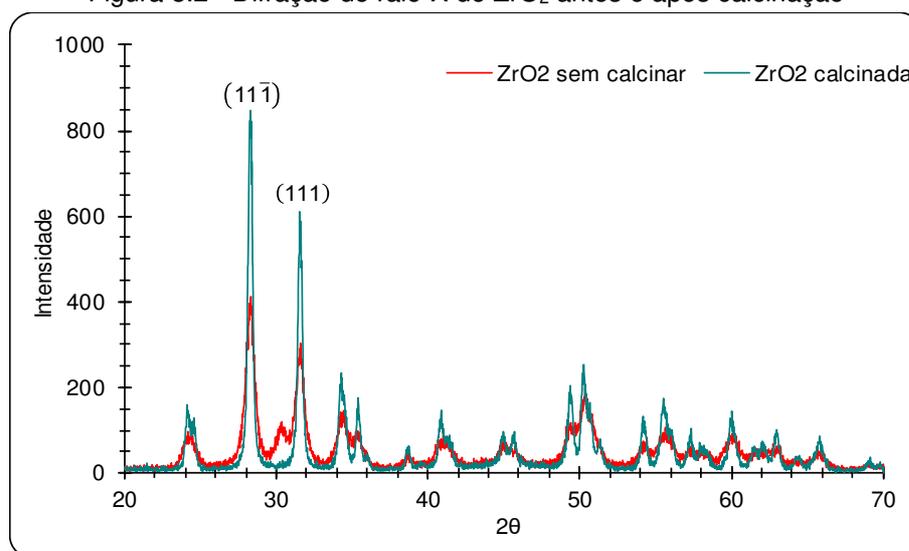
Na Figura 3.1 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção para o suporte, que foram medidas em aparelho Micromeritics-ASAP 2010 C. Nesta figura, observa-se que as isotermas de adsorção correspondem ao tipo IV e V (Rouquerol, 1999), e apresentam uma faixa de histerese entre $P/P_0 \approx 0,8$ e 1,0, cujo volume adsorvido está entre 18 e 167 cm³ g⁻¹. A forma das isotermas permite afirmar que o ZrO_2 apresenta uma estrutura mesoporosa.

O ZrO_2 apresenta três formas cristalográficas distintas: monoclinica, tetraédrica e cúbica, sendo que as formas monoclinica e tetraédrica apresentam as maiores áreas superficiais específicas. A fase monoclinica é estável até ≈ 1127 °C, onde ocorre a transformação para a fase tetragonal, a qual é estável até ≈ 1297 °C, enquanto que a fase cúbica é observada até o ponto de fusão, em torno de ≈ 2707 °C (Jung, 2006).

A fase cristalina do ZrO_2 utilizado neste trabalho foi determinada através da técnica de difração de raio-X, empregando a técnica do pó, em aparelho da marca Philips-X'Pert. O difratograma do ZrO_2 , mostrado na Figura 3.2, foi obtido com uma intensidade de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando escala 2θ de 20° até 70°.

Figura 3.1 - Isotermas de adsorção e dessorção segundo método BET sobre ZrO_2 após calcinação

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 3.2 - Difração de raio-X do ZrO_2 antes e após calcinação

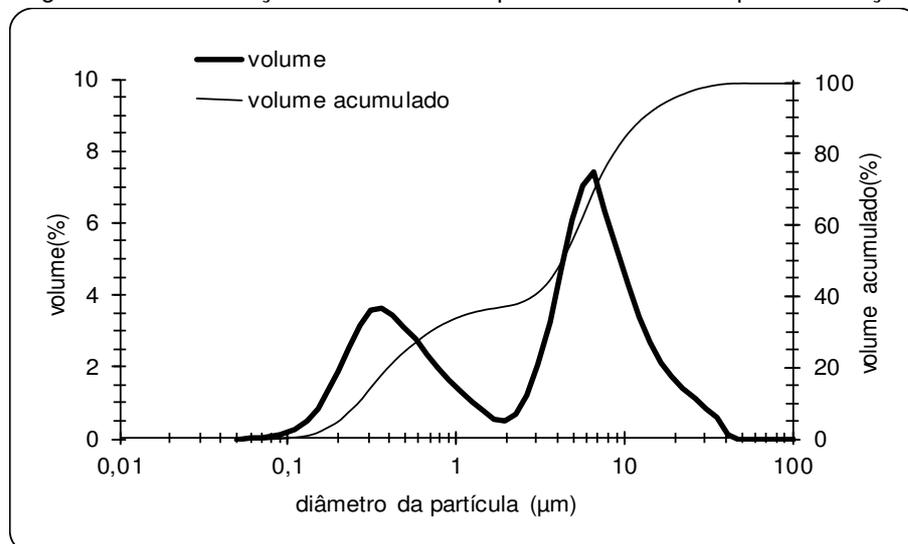
Fonte: Elaborada pela autora

Como apresentado na literatura, o ZrO_2 após calcinação a $\approx 827^\circ C$ apresenta fase cristalina monoclinica estável. Na região de máxima difração encontram-se os picos de maior intensidade, com ângulos 2θ iguais a $28,3^\circ$ e $31,5^\circ$ que correspondem às fases cristalinas $(11\bar{1})$ e (111) , respectivamente, correspondente à estrutura monoclinica do ZrO_2 (Valdez, 2004; Sekizawa, 2000).

Outra característica do óxido de zircônio utilizado neste trabalho é ser um sólido em pó com uma distribuição bimodal de tamanho de partículas que varia de 0,1

a 2 e de 2 a aproximadamente, 40 μm , como mostra a Figura 3.3. Esta distribuição foi obtida através do analisador de tamanho de partícula por difração a laser Mastersizer.

Figura 3.3 - Distribuição do tamanho de partículas do ZrO_2 após calcinação



3.2 Preparo dos catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação incipiente, onde o suporte seco foi impregnado com um volume de solução correspondente a quantidade requerida para preencher o volume representado pelos poros do suporte, que é 0,65 ml/g de ZrO_2 .

Os catalisadores utilizados nos experimentos foram Pd:Au e Pt:Au sobre o suporte ZrO_2 , com teor metálico teórico de 2% em massa em uma amostra de 2 g de suporte, nas razões atômicas teóricas de Pd:Au e Pt:Au de 1:0, 1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1, 8:1 e 0:1. Para a identificação dos catalisadores foram utilizados rótulos, os quais estão relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Rótulos utilizados para a identificação dos catalisadores

rótulo	proporção molar	fração ponderal Pd/Pt	teor metálico (%p/%p)
D10	Pd	1,00	3,02%Pd/ZrO ₂
D81	3,52Pd:1Au	0,66	1,16%Pd:0,61%Au/ZrO ₂
D41	2,26Pd:1Au	0,55	1,71%Pd:1,40%Au/ZrO ₂
D21	1,38Pd:1Au	0,43	1,46%Pd:1,96%Au/ZrO ₂
D11	1Pd:2Au	0,21	0,73%Pd:2,70%Au/ZrO ₂
D12	1Pd:1,5Au	0,26	0,84%Pd:2,34%Au/ZrO ₂
D14	1Pd:2,67Au	0,17	0,40%Pd:1,98%Au/ZrO ₂
D18	1Pd:2,24Au	0,19	0,86%Pd:3,56%Au/ZrO ₂
D01 = T01	Au	0,00	4,15%Au//ZrO ₂
T10	Pt	1,00	6,18%Pt/ZrO ₂
T81	5,84Pt:1Au	0,85	5,73%Pt:0,99%Au/ZrO ₂
T41	4,96Pt:1Au	0,83	5,40%Pt:1,10%Au/ZrO ₂
T21	3,32Pt:1Au	0,77	2,14%Pt:0,65%Au/ZrO ₂
T11	1,95Pt:1Au	0,66	3,94%Pt:2,04%Au/ZrO ₂
T12	1,02Pt:1Au	0,50	2,72%Pt:2,70%Au/ZrO ₂
T14	1Pt:1,91Au	0,34	1,62%Pt:3,13%Au/ZrO ₂
T18	1Pt:4,85Au	0,17	0,66%Pt:3,23%Au/ZrO ₂

Os catalisadores bimetálicos (Pd:Au/ZrO₂ e Pt:Au/ZrO₂) foram preparados por impregnação sucessiva, com o ouro adicionado como segundo metal, tendo como precursoras as soluções de PdCl₂ (Riedel de Haën), H₂PtCl₆.6H₂O (Carlo Erba) e HAuCl₄.3H₂O (Sigma).

Os sólidos impregnados foram secos a 120°C durante 24 h e calcinados a 500°C durante o mesmo período, sendo este procedimento realizado entre cada impregnação. Após a calcinação foram reduzidos durante 3 h a 300°C com fluxo total (N₂+H₂) de 60 ml/min, com fluxo de H₂ em torno de 17%(do total), e em seguida passivados durante 30 min a 25°C com fluxo total (N₂+O₂) de 50 ml/min, sendo 1% de O₂.

3.3 Caracterização dos catalisadores

Para a compreensão do comportamento dos catalisadores durante a reação química, foi necessário caracterizar suas fases ativas. Neste trabalho, as fases ativas são constituídas pelos metais (Pd+Au) e (Pt+Au) reduzidos, depositados sobre ZrO₂. Vale ressaltar que a caracterização de um catalisador bimetálico suportado é

bem mais complicada do que a de um catalisador monometálico, principalmente devido a interação metal-metal e a formação de ligas.

As seguintes técnicas foram utilizadas para as caracterizações dos catalisadores.

3.3.1 Quimissorção de H_2 e O_2 e titulação de O_2 adsorvido com H_2

A estimativa do tamanho dos cristais, em catalisadores suportados, baseada em medidas de adsorção, deve ser feita por no mínimo duas técnicas diferentes. De acordo com Santos (2003), para catalisadores de Pd suportados em alumina, o tamanho médio dos cristalitos de Pd pode ser calculado por quimissorção de H_2 , O_2 e por titulação de oxigênio adsorvido com H_2 . Enquanto que para os catalisadores de Pd suportados em óxido de zircônio, apenas a quimissorção de O_2 e a titulação podem ser empregadas na estimativa do tamanho médio dos cristalitos de Pd.

Desta forma, os catalisadores preparados neste trabalho foram caracterizados através da quimissorção de hidrogênio, quimissorção de oxigênio e titulação do oxigênio adsorvido com H_2 , para verificar qual a influência do Au no tamanho médio dos cristalitos de Pd e Pt.

3.3.2 Calor isostérico de adsorção

O calor isostérico de adsorção foi determinado pela equação de Clausius-Clapeyron. O procedimento consiste em fazer uma sequência de adsorções com qualquer gás, neste estudo utilizou-se CO, a diferentes temperaturas. A mesma sequência de temperaturas foi utilizada para todos os catalisadores preparados.

O método de determinação do calor isostérico consiste em representar os dados iniciais de isotermas de adsorção, de volume adsorvido em função da pressão, em dados que possam ser plotados como $\ln P$ em função de T^{-1} , que são os parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, sendo o termo Q_{st}/R o valor obtido através da inclinação de cada isóstere do gráfico.

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao

incidir sobre a amostra fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes, o que permite a visualização de partículas muito pequenas.

Grande parte das estruturas tem baixo número atômico, o que pouco contribui para a formação da imagem, desta forma, o emprego de substâncias que contêm átomos pesados permite obter um contraste entre as estruturas, para obter uma melhor imagem. Enfim, a imagem é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico.

De acordo com os resultados obtidos por Santos (2003) para o catalisador 4%Pd/ γ -Al₂O₃, as partículas de Pd apresentam uma forma quase esférica, sendo os mesmos achatados sobre o suporte, não se encontrando distribuídos uniformemente sobre a superfície da alumina. No trabalho de Santos (2003), os resultados de MET para os metais suportados em ZrO₂ não foram suficientes para fazer a distribuição do tamanho dos cristalitos de Pd.

Desta forma, para os catalisadores preparados neste trabalho, verificou-se qual a influência da adição de um segundo metal ao catalisador utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, e com isto verificou-se a disposição, a forma e o tamanho médio destes metais sobre o suporte.

3.3.4 Plasma acoplado indutivamente (ICP)

Os catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente podem apresentar variações no teor metálico final devido a diferentes fatores, tais como: erros experimentais e uso de materiais de laboratório que apresentam variações entre o valor nominal e o valor real.

Desta forma, a técnica de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente(ICP-AES) foi utilizada para a quantificação dos teores reais de Pd, Au e Pt em cada amostra.

CAPÍTULO 4-Estudo Teórico

Para o estudo teórico a metodologia desenvolvida por Shustorovich (1990) foi utilizada na determinação da entalpia de adsorção das espécies adsorvidas e da energia de ativação das etapas elementares. Para que os objetivos em relação à análise teórica fossem atingidos, foi necessária a determinação da entalpia de adsorção do carbono, a qual foi realizada utilizando o calor isostérico de adsorção de CO.

4.1 Formalismo BOC-MP(Conservação da ordem de ligação-potencial de Morse)

Shustorovich (1990) inicialmente propôs um formalismo matemático baseado em termodinâmica, nomeadamente, conservação de ordem de ligação-potencial de Morse (BOC-MP). Utilizando valores de entalpia de adsorção experimentais e estimados através da quimissorção sobre superfícies de metais de transição, este modelo, que contém aspectos teóricos e empíricos, permite o cálculo da entalpia de adsorção e da energia de ativação para decomposição e recombinação das espécies. Consequentemente, vários caminhos de reação podem ser propostos e as energias associadas à cada um estimadas.

Após alguns anos, Shustorovich e colaboradores (1998) ampliaram o conceito do modelo inicial BOC-MP para provar que o potencial quadrático exponencial (QEP), expresso em termos de um índice de unidade de normalização, fornece uma descrição geral e precisa de qualquer interação quase-esférica. Como resultado, o formalismo foi renomeado Método UBI-QEP (Vannice, 2005).

4.1.1 Considerações do formalismo

Na maioria dos formalismos teóricos que tratam de adsorção e reações na superfície de sólidos é necessário construir, com técnicas mecânico quânticas a partir das equações de onda, as espécies a serem adsorvidas bem como a superfície de adsorção. Só então modela-se a adsorção, o que torna os resultados menos exatos e consome um tempo computacional elevado. Por outro lado, o formalismo BOC-MP parte de valores experimentais para a adsorção de átomos sobre a superfície, fornecendo modelos para o cálculo da entalpia de adsorção e da energia de ativação de moléculas. Dessa forma, reduz-se o erro e o sistema torna-se mais rápido.

Uma vantagem dos modelos do formalismo teórico BOC-MP é não possuir parâmetros ajustáveis, ou seja, não é necessária a realização de modelagem matemática para a obtenção destes parâmetros. A desvantagem está na inexistência de valores da entalpia de adsorção para todas as espécies atômicas, bem como para os casos em que existem vários tipos de sítios ativos no catalisador (Shustorovich, 1990).

O formalismo BOC-MP é um modelo analítico eficiente para o cálculo da entalpia de adsorção (Q) e da energia de ativação (E) a partir de adsorbatos atômicos. Além disso, os valores calculados através do formalismo BOC-MP apresentam erros de 10 a 20% quando comparados com resultados experimentais, o que é um erro aceitável para estudos cinéticos (Shustorovich, 1990).

4.1.2 Formalismo BOC-MP

Para que as energias de ativação das etapas elementares da oxidação total do metano possam ser calculadas, deve-se primeiro determinar as possíveis espécies adsorvidas. No caso da oxidação total do metano, as prováveis espécies adsorvidas são: H, C, O, OH, H₂O, CO, CO₂, CH, CH₂, CH₃ e CH₄.

Uma vez escolhidas as espécies adsorvidas, utiliza-se o formalismo BOC-MP para calcular a entalpia de adsorção de cada uma das espécies em função da energia de ligação entre os átomos e a superfície metálica, e a energia de ligação da molécula em fase gasosa.

A ordem de ligação (x) é definida como:

$$x = \exp\left(\frac{-(r-r_0)}{a}\right) \quad (4.1)$$

onde:

r = distância entre o átomo e a superfície metálica;

r₀ = distância de equilíbrio;

a = constante.

O formalismo BOC-MP impõe que a ordem de reação seja conservada após a adsorção, ou seja:

$$\sum_i x_i = 1 \quad (4.2)$$

onde:

x_i =ordem de ligação entre o átomo e cada um dos átomos da superfície metálica ao qual está ligado.

A entalpia de adsorção, expressa por potenciais do tipo Morse é dado por:

$$Q_A = Q_0(2x - x^2) \quad (4.3)$$

O cálculo da entalpia de adsorção de moléculas em superfícies metálicas é feito levando-se em conta a ordem de ligação de toda a molécula adsorvida. Logo, para uma molécula AB:

$$\sum_i x_{Ai} + \sum_i x_{Bi} + x_{AB} = 1 \quad (4.4)$$

fazendo uma simplificação nos cálculos, e utilizando a ordem de ligação efetiva, obtém-se:

$$x_A + x_B + x_{AB} = 1 \quad (4.5)$$

onde:

$$x_A = \sum_i x_{Ai} \quad \text{e} \quad x_B = \sum_i x_{Bi}$$

fazendo esta consideração, introduzem-se características físicas diferentes ao sistema, ou seja, calculam-se as entalpias de adsorção para diferentes forças de adsorção. Assim, a entalpia de adsorção calculada com base na equação 4.4 é:

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}\right)} \quad (4.6)$$

sendo a equação 4.6 válida para o cálculo de adsorções fracas, onde n representa o número de coordenação do átomo A com a superfície catalítica.

Quando a adsorção é forte (espécies onde há elétrons desemparelhados localizados, tais como CH e CH₂), a entalpia de adsorção é calculada tendo como base a equação 4.5:

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \quad (4.7)$$

Para os casos onde a entalpia de adsorção assume valores intermediários, a entalpia de adsorção é calculada como a média entre as entalpias de adsorção fraca e forte, ou seja:

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}\right)} + \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \right) \quad (4.8)$$

A adsorção também pode ocorrer através dos dois átomos na molécula. Nesse caso, a ordem de ligação deve levar em conta tanto a ligação M-A quanto a ligação M-B. A entalpia de adsorção é calculada, nesse caso, de acordo com a equação:

$$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)} \quad (4.9)$$

onde:

$$a = \frac{Q_{0A}^2 (Q_{0A} + 2Q_{0B})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (4.10)$$

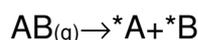
$$b = \frac{Q_{0B}^2 (Q_{0B} + 2Q_{0A})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (4.11)$$

No caso moléculas simétricas adsorvidas por dois átomos à superfícies metálica, a equação 4.9 pode ser simplificada para:

$$Q_{A_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0A}^2}{(3Q_{0A} + 8D_{A_2})} \quad (4.12)$$

Uma vez calculados as entalpias de adsorção, o formalismo BOC-MP fornece os modelos para o cálculo das energias de ativação das reações elementares possíveis.

Para moléculas diatômicas adsorvidas diretamente na fase gasosa:



Se o mecanismo de adsorção ocorresse segundo um potencial do tipo Lennard-Jones, então a energia de ativação seria calculada segundo a equação 4.9, com a condição de, no estado de transição, a ordem total de ligação ser dada pela equação:

$$x_A + x_B = 1 \quad (4.13)$$

admitindo-se que no estado de transição a ligação entre A e B é suficientemente alongada de tal forma que pode-se considerar $x_{AB}=0$. Logo, a energia de ativação é dada por:

$$E_{AB,g}^{LJ} = D_{Re} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \quad (4.14)$$

como o potencial de Lennard-Jones é apenas um limite superior, a energia de ativação é calculada como um valor intermediário entre a energia de ativação LJ e a entalpia de adsorção da molécula, ou seja:

$$\Delta E_{AB,g} = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{AB} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right) \quad (4.15)$$

A energia de ativação da reação partindo da espécie adsorvida é dada por:

$$\Delta E_{AB,s} = \Delta E_{AB,g} + Q_{AB} \quad (4.16)$$

A energia de ativação da reação reversa, ou seja, da reação de associação de espécies adsorvidas em moléculas adsorvidas, ou em fase gasosa, depende do sinal de $E_{AB,g}$. Assim:

$$\Delta E_{A-B,s} = \Delta E_{A-B,g} = Q_A + Q_B + \Delta E_{AB,g} - D_{Re}, \Delta E_{AB,g} > 0 \quad (4.17)$$

$$\Delta E_{A-B,g} = \Delta E_{A-B,s} - \Delta E_{AB,g} = Q_A + Q_B - D_{Re}, \Delta E_{AB,g} < 0 \quad (4.18)$$

Em reações com moléculas poliatômicas a energia de ativação é calculada de maneira similar, com a introdução apenas de um termo, conforme é mostrado abaixo:



Assim, a energia de ativação para espécies adsorvidas é calculada de acordo com a equação:

$$\Delta E_s = \frac{1}{2} \left(D_{Re} - Q_{AB} - Q_C + Q_A + Q_{BC} + \frac{Q_{AB} Q_C}{Q_{AB} + Q_C} \right) \quad (4.19)$$

As equações 4.15 a 4.19 podem ser usadas para calcular a energia de ativação das diversas etapas elementares em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono, ou seja, de diferentes tipos de catalisadores.

4.2 Tratamento genérico utilizando os modelos do formalismo BOC-MP

Os modelos gerados pelo formalismo BOC-MP, considerando a reação de oxidação total do metano, estão apresentados neste item. Em primeiro lugar, são mostrados os modelos da entalpia de adsorção para cada espécie ou molécula envolvida no processo em estudo.

Para o desenvolvimento destes modelos, utilizou-se a classificação apresentada por Shustorovich (1990, 1991, 1998). Esta classificação considera a força de adsorção a partir do número de pares de elétrons disponíveis para a ligação de cada espécie ou molécula com a superfície. Quando a espécie apresenta um ou mais pares de elétrons disponíveis, a adsorção é considerada forte. Para espécies com apenas um elétron disponível a adsorção se diz intermediária, e quando o octeto estiver completo, a adsorção é fraca.

A Tabela 4.1 apresenta a energia de dissociação e a classificação da adsorção das espécies envolvidas na reação de oxidação total de metano.

Tabela 4.1 - Energia de dissociação e classificação da adsorção das espécies envolvidas na reação de oxidação total de metano

Espécies	D_{AB}(kJ mol⁻¹)¹	Tipo de Adsorção²
C	-	forte
CH	338,9	forte
CH₂	762,3	forte
CH₃	1225,0	intermediária
CH₄	1663,3	fraca
H	-	forte
O	-	forte
OH	428,2	intermediária
H₂O	927,0	fraca
CO	1076,4	forte
CO₂	1608,6	bidentada
O₂	493,7	bidentada

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics (1998)¹ e Shustorovich (1990)²

A Tabela 4.2 apresenta a entalpia de adsorção do carbono sobre algumas superfícies metálicas vazias, cujos valores foram comparados com os obtidos experimentalmente neste trabalho.

Tabela 4.2 - Entalpia de adsorção do carbono em algumas superfícies metálicas vazias

Catalisador	Q_c(kJ mol⁻¹)
Ag(111)	500 ¹
Ru(001)	635 ²
Pt(111)	630 ¹
Pt(111)	650 ²
Pd(111)	670 ¹
Pd(111)	692 ²
Rh(folha)	687 ²
Ir(111)	705 ²
Ni(111)	716 ¹
W(110)	837 ²
Fe(110)	837 ¹

Fonte: Shustorovich (1990)¹ e Vannice (1977)²

4.2.1 Entalpia de adsorção

Abaixo são apresentados os modelos desenvolvidos através do formalismo BOC-MP para a entalpia de adsorção das espécies mostradas na Tabela 4.1, que foram classificadas de acordo com a força de adsorção.

4.2.1.1 Adsorção forte

De acordo com a equação 4.7, obtém-se:

$$Q_{CO} = \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CO})} \quad (4.20)$$

$$Q_{CH} = \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH})} \quad (4.21)$$

$$Q_{CH_2} = \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_2})} \quad (4.22)$$

4.2.1.2 Adsorção fraca

De acordo com a equação 4.6, obtém-se:

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_4}\right)} \quad (4.23)$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{0O}^2}{\left(\frac{Q_{0O}}{n} + D_{H_2O}\right)} \quad (4.24)$$

4.2.1.3 Adsorção intermediária

De acordo com a equação 4.8, obtém-se:

$$Q_{CH_3} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_3}\right)} + \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_3})} \right) \quad (4.25)$$

$$Q_{OH} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0O}^2}{\left(\frac{Q_{0O}}{n} + D_{OH}\right)} + \frac{Q_O^2}{(Q_O + D_{OH})} \right) \quad (4.26)$$

4.2.1.4 Adsorção bidentada

De acordo com a equação 4.12, obtém-se:

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0\text{C}}^2}{(3Q_{0\text{C}} + 8D_{\text{CO}_2})} \quad (4.27)$$

$$Q_{\text{O}_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0\text{O}}^2}{(3Q_{0\text{O}} + 8D_{\text{O}_2})} \quad (4.28)$$

A entalpia de adsorção do metal com o carbono (Q_{C}), relaciona-se com a constante de Morse da seguinte forma:

$$Q_{\text{C}} = Q_{0\text{C}} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.29)$$

De maneira análoga, a entalpia de adsorção do metal com o oxigênio (Q_{O}) é relacionada com a constante de Morse através da equação:

$$Q_{\text{O}} = Q_{0\text{O}} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.30)$$

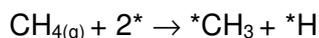
As relações 4.31 e 4.32 foram propostas de acordo com os valores experimentais apresentados por Shustorovich (1990).

$$Q_{\text{O}} = 1,613 Q_{\text{H}} \quad (4.31)$$

$$Q_{\text{H}} = Q_{\text{CO}} \quad (4.32)$$

4.2.2 Energia de ativação

Por exemplo, para a etapa elementar, tem-se:



a energia de ativação dada pelo formalismo BOC-MP é:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left(D_{\text{Re}} - Q_{\text{CH}_4} - Q_{\text{CH}_3} - Q_{\text{H}} + \frac{Q_{\text{CH}_3} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{CH}_3} + Q_{\text{H}}} \right) \quad (4.33)$$

combinando os modelos de energia de ativação com os modelos das entalpias de adsorção para a etapa elementar em análise, obtém-se:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} D_{Re} - \frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_4}\right)} - \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_3}\right)} + \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_3})} \right) - \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CO})} + \\ \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_3}\right)} + \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_3})} \right) \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CO})} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0C}^2}{\left(\frac{Q_{0C}}{n} + D_{CH_3}\right)} + \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CH_3})} \right) + \frac{Q_C^2}{(Q_C + D_{CO})} \end{array} \right) \quad (4.34)$$

4.3 Análise microcinética

Com a análise da energia de ativação é possível avaliar se a troca de um catalisador favorece uma determinada etapa, sendo isto observado através da diminuição da energia de ativação. Entretanto, a maneira como estas avaliações são realizadas não fornece conclusões em relação às etapas elementares que devem ser seguidas no caso da substituição de um catalisador por outro que tenha entalpia de adsorção metal-carbono diferente. Por isso, a avaliação de cada sequência para um intervalo de entalpia de adsorção do carbono (Q_c) é necessária, para que assim seja possível determinar a cinética da reação.

4.3.1 Metodologia utilizada

Para a análise microcinética utilizou-se a metodologia desenvolvida por Boudart (1968), a qual está baseada na aproximação do estado estacionário. O objetivo da análise microcinética da sequência de etapas elementares proposta é determinar a concentração de cada espécie sobre o catalisador, e também a taxa da reação global.

Como apresentado em itens anteriores, sabe-se que as possíveis sequências de etapas elementares são aquelas onde a reação de oxidação total do metano ocorre através de sítios vazios (*) ou cobertos por *O, *OH, *CH₃, *CH₂, *CH, *C, *CO ou *H.

Anversa (2003) analisou três possíveis sequências de etapas elementares segundo as quais a reação de oxidação total do metano pode ocorrer, as que

consideram que os sítios estejam vazios, cobertos por *O ou *OH. Nesse mesmo trabalho, as sequências que foram apresentadas são todas paralelas e, portanto, a análise da importância de cada sequência foi realizada escrevendo a expressão da taxa para cada sequência, comparando seu valor com o valor da soma de todos os valores da taxa de reação. Aquela sequência que apresenta a maior taxa de reação é a sequência preferencial, cuja conclusão deste trabalho é que a sequência preferencial é a que considera que a reação ocorra através de sítios ocupados por *O.

Em função dos resultados obtidos em trabalho anterior, a taxa de decomposição do metano foi determinada para a sequência que considera que a reação ocorra através de sítios cobertos por oxigênio:

$$r_{\text{CH}_4} = r_{\text{O}^*} \quad (4.35)$$

Conforme metodologia descrita por Boudart (1968):

$$(r_1 - r_{n1}) = (r_2 - r_{n2}) = (r_3 - r_{n3}) = (r_4 - r_{n4}) = \dots = r \quad (4.36)$$

onde:

r_i = taxa da etapa i na direção direta;

r_{ni} = taxa da etapa i na direção reversa;

A constante cinética (k) de cada etapa elementar foi obtida através da relação de Arrhenius, onde:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.37)$$

Os fatores pré-exponenciais assumiram valores de acordo com cada tipo de reação e a energia de ativação foi determinada através do formalismo teórico BOC-MP, como demonstrado nos itens anteriores. Deve-se salientar que fisicamente a energia de ativação não pode assumir valores negativos, sendo que quando os modelos do formalismo BOC-MP fornecem valores negativos, estes são substituídos por zero.

Sabe-se que $[L]$ (número de sítios ativos por unidade de área do catalisador) é a soma de todas as espécies adsorvidas envolvidas nas etapas elementares de cada sequência, cujo valor máximo admitido para esta concentração será de aproximadamente 10^{15} átomos/cm².

4.3.2 Resolução Numérica

Utilizando a metodologia descrita no item anterior e as expressões das taxas de reação, obteve-se um sistema de equações não lineares, composto de n

incógnitas e n equações. A partir do resultado obtido por Anversa (2003), que a sequência de etapas elementares mais provável considera que a reação ocorra através de sítios ocupados por O^* , a análise teórica foi avaliada e o sistema de equações não lineares resolvido.

CAPÍTULO 5-Resultados e Discussões

5.1 Estudo experimental

5.1.1 Caracterização dos catalisadores

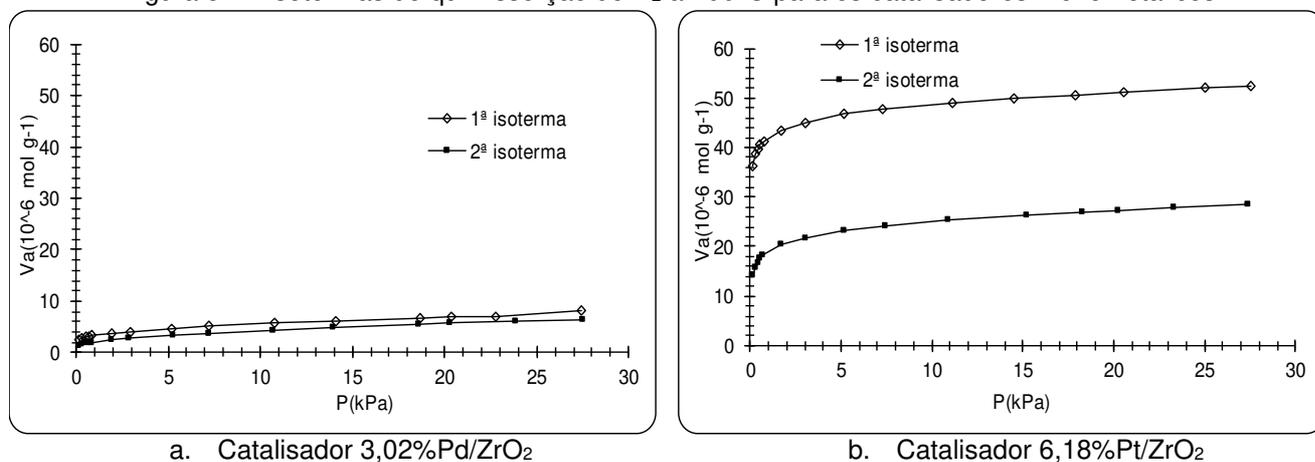
5.1.1.1 Quimissorção de H₂ e O₂ e titulação de O₂ adsorvido com H₂

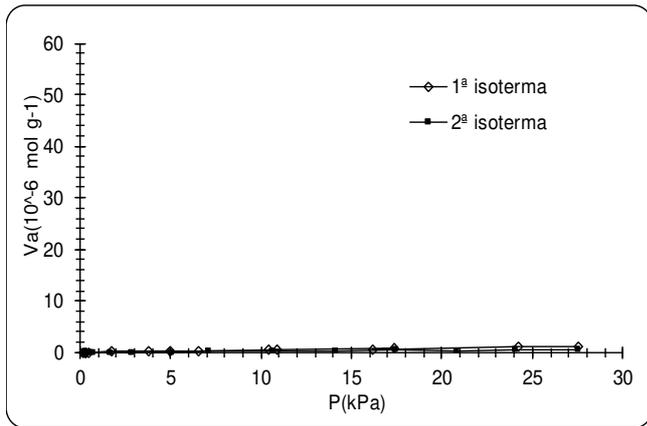
As medidas de adsorção de H₂, O₂ e CO e titulação de O₂ adsorvido com H₂ foram realizadas em aparelho volumétrico Micromeritics ASAP 2010C, e baseadas nas metodologias apresentadas por Benson (1973), O'Rear (1990) e Prelazzi (1999). Os gases utilizados nos experimentos foram fornecidos pela White Martins.

Antes da adsorção de H₂, a amostra (≈ 1 g) foi evacuada a 100°C durante 60 min, e após reduzida a 300°C por 60 min em fluxo de H₂. Em seguida a amostra foi evacuada na mesma temperatura por 60 min, com a finalidade de remover o H₂ quimissorvido. Após a evacuação, a temperatura da amostra foi diminuída a 100°C e evacuada novamente por 30 min. A primeira isoterma de adsorção foi medida a 100°C, com pressões variando entre 0,13 e 27,33 kPa. A segunda isoterma foi obtida após evacuação da amostra a 100°C durante 5 min.

Os resultados para os catalisadores monometálicos estão mostrados na Figura 5.1, enquanto que para os catalisadores bimetálicos estão no Apêndice B.2. em todos os casos as duas isotermas foram paralelas, e quando extrapoladas à pressão zero fornecem o número de mols de gás adsorvido por unidade de massa.

Figura 5.1 - Isotermas de quimissorção de H₂ a 100°C para os catalisadores monometálicos



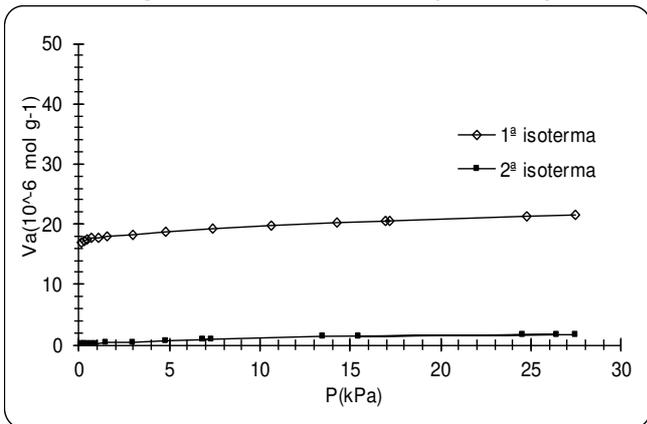


c. Catalisador 4,15%Au/ZrO₂

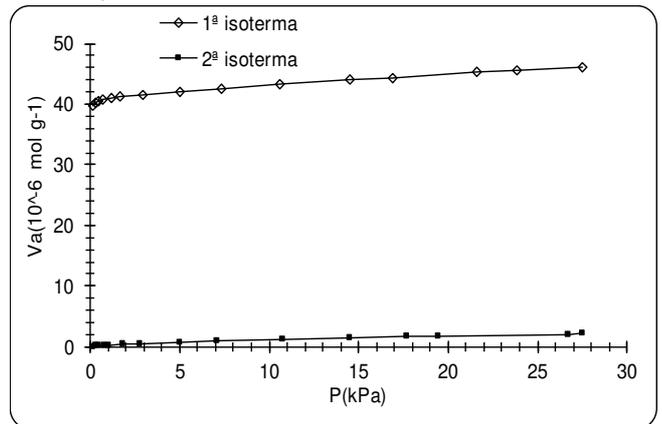
Fonte: Elaborada pela autora

Terminada a adsorção de H₂, realizou-se a quimissorção de O₂, cujos resultados para os catalisadores monometálicos estão mostrados na Figura 5.2, enquanto que para os catalisadores bimetálicos estão no Apêndice B.3.

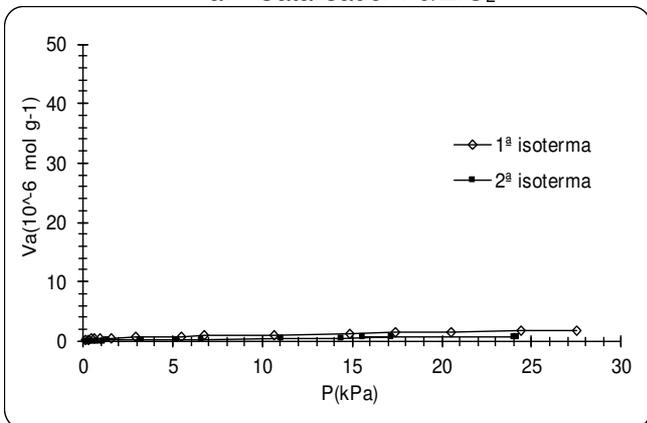
Figura 5.2 - Isothermas de quimissorção de O₂ a 100°C para os catalisadores monometálicos



a. Catalisador Pd/ZrO₂



b. Catalisador Pt/ZrO₂

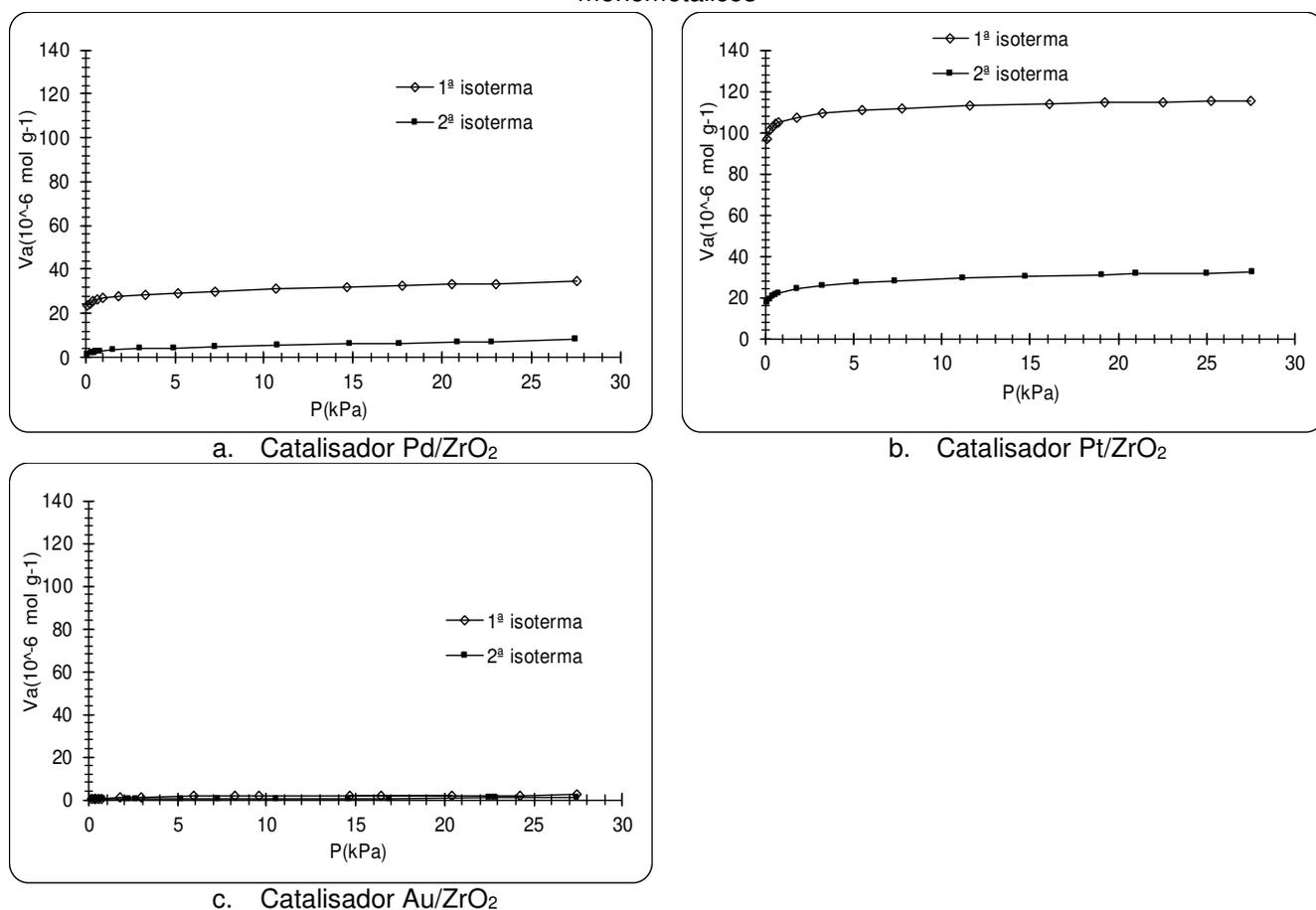


c. Catalisador Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

A titulação de O_2 adsorvido com H_2 foi realizada logo após a quimissorção de O_2 . Antes da adsorção a amostra foi oxidada em fluxo de O_2 a $37^\circ C$ durante 15 min, sendo evacuada a $100^\circ C$ durante o mesmo período. A primeira isoterma foi obtida em fluxo de H_2 a $100^\circ C$ com pressões variando entre 0,13 e 27,33 KPa. A segunda isoterma foi obtida após evacuação da amostra a $100^\circ C$ durante 5 min. Os resultados para os catalisadores monometálicos estão na Figura 5.3, enquanto que para os catalisadores bimetálicos estão no Apêndice B.4.

Figura 5.3 - Isotermas da titulação de O_2 adsorvido com H_2 a $100^\circ C$ para os catalisadores monometálicos



Fonte: Elaborada pela autora

Para todas as medidas de adsorção, a diferença entre as duas isotermas, e a sua subsequente extrapolação à pressão zero, permitiu determinar a quantidade de gás adsorvido irreversivelmente por unidade de massa da amostra, conforme resultados apresentados na Tabela 5.1 e na Tabela 5.2. Estas tabelas também

mostram as razões entre as quantidades adsorvidas e a razão de titulação para os catalisadores das séries Pd:Au e Pt:Au, respectivamente.

Tabela 5.1 - Razões entre as quantidades adsorvidas e razão de titulação para os catalisadores da série Pd:Au

Catalisador	QH 10 ⁻⁶ (molH ₂ /g)	TH 10 ⁻⁶ (molH ₂ /g)	QO 10 ⁻⁶ (molO ₂ /g)	R _{QH/QO}	R _{TH/QH}	R _{TH/QO}	R _t *
Pd/ZrO₂	1,23	23,52	17,36	0,1	19,1	1,4	0,7
8Pd:1Au/ZrO₂	4,93	35,62	15,65	0,3	7,2	2,3	1,0
4Pd:1Au/ZrO₂	4,40	20,24	9,11	0,5	4,6	2,2	0,9
2Pd:1Au/ZrO₂	11,83	16,03	– ¹	–	1,4	–	1,4
1Pd:1Au/ZrO₂	4,98	25,50	9,58	0,5	5,1	2,7	1,1
1Pd:2Au/ZrO₂	6,24	34,45	12,93	0,5	5,5	2,7	1,1
1Pd:4Au/ZrO₂	4,70	32,93	12,67	0,4	7,0	2,6	1,1
1Pd:8Au/ZrO₂	5,15	29,0	10,74	0,5	5,7	2,7	1,1
Au/ZrO₂	0,02	0,60	0,36	0,1	32,5	1,7	0,8

*R_t = razão de titulação = TH×(QH+2×QO)⁻¹ (O’Rear, 1990)

¹ A análise de quimissorção de oxigênio para o catalisador 2Pd:1Au/ZrO₂ apresentou problemas durante sua realização, cujos volumes adsorvidos não foram identificados. Na tentativa de obter resultados, a caracterização foi refeita outras duas vezes, mas o resultado foi observado novamente.

Fonte: Elaborada pela autora

Para os catalisadores da série Pd:Au, a razão de titulação variou de 0,7 a 1,1, com exceção do catalisador 2Pd:1Au/ZrO₂, que não apresentou adsorção de O₂ e a quantidade adsorvida de H₂ foi muito maior em relação aos outros catalisadores, o que são indicativos que houve problemas durante a realização das análises de volumetria. Em seu trabalho, Santos (2003) obteve valores de razão de titulação de 1,1 para catalisadores com 0,5% a 2,5%Pd/ZrO₂, enquanto Prelazzi (1999) obteve valores de razão de titulação próximos a 1,0 para catalisadores de Pd suportados em γ-Al₂O₃, SiO₂ e γ-Al₂O₃-SiO₂.

Desconsiderando os catalisadores monometálicos, o valor médio das razões R_{QO/QH} e R_t foi 2,3 e 1,05, respectivamente. Quintana (2008) obteve para catalisadores Pd/ZrO₂ calcinados a 527 °C ou 827 °C valor médio de R_{QO/QH} = 2,0 e R_t = 1,0. Santos (2003) determinou R_{QO/QH} = 1,8 e R_t = 1,1 para catalisadores com 0,5 a 2,5% Pd/ZrO₂, enquanto Prelazzi (1999) obteve valores próximos à 1,0 para catalisadores de Pd suportados em γ-Al₂O₃, SiO₂ e γ-Al₂O₃-SiO₂.

De acordo com O'Rear e colaboradores (1990), há várias situações que podem resultar em valores da razão de titulação diferentes de 1. Se parte do oxigênio adsorvido é removido pela evacuação que precede a titulação do hidrogênio, ou se apenas uma parte do oxigênio adsorvido é reduzido na titulação, R_t seria inferior a 1. A última situação pode ocorrer quando parte do oxigênio interage com o suporte.

Sabe-se que além do PdO, outros óxidos como PdO₂ e Pd₂O₃ podem ser formados através da adsorção de O₂ sobre o paládio (Lam, 1977). Isto pode explicar o fato de que a quantidade de O₂ nos catalisadores da série Pd:Au ser maior do que a quantidade de H₂ adsorvido na mesma amostra, como evidenciado pela razão $R_{QH/QO}$ (Tabela 5.1).

Ainda em relação aos valores apresentados na Tabela 5.1, observa-se um excesso de consumo de hidrogênio na titulação do oxigênio quimissorvido, cujos valores podem estar relacionados à redispersão metálica provocada pela oxidação do metal durante a titulação de O₂ adsorvido com H₂. Este mesmo comportamento foi observado para os catalisadores da série Pt:Au.

Conforme valores apresentados na Tabela 5.2 para os catalisadores da série Pt:Au, a razão de titulação variou de 0,8 a 1,1, sendo o menor valor para os catalisadores monometálicos e para o catalisador com razão atômica 2Pt:1Au. Desconsiderando o catalisador monometálico Au/ZrO₂, o valor médio das razões $R_{QO/QH}$ e R_t foi 1,8 e 0,95, respectivamente.

Para os catalisadores que contém Pt em sua composição, se o oxigênio adsorvido reagir com o hidrogênio para formar Pt(OH), então R_t seria no máximo 0,5. Além disso, a sinterização das superfícies metálicas durante a evacuação, entre a titulação do hidrogênio e a quimissorção de hidrogênio, resultaria em valores de R_t superiores à unidade. Vale ressaltar também que o hidrogênio pode reagir ou sofrer derramamento. Se a quantidade de hidrogênio que reage ou sofre *spillover* sobre o suporte é a mesma na titulação de hidrogênio e na quimissorção de hidrogênio, R_t ainda seria igual a 1 (O'Rear, 1990).

Tal como observado nos catalisadores da série Pd:Au, a quantidade de O₂ adsorvido nos catalisadores da série Pt:Au é maior do que a quantidade de H₂ adsorvido na mesma amostra, como evidenciado pela razão $R_{QH/QO}$ (Tabela 5.2), exceção do catalisador com razão atômica 2Pt:1Au que apresentou adsorção de H₂ maior.

Tabela 5.2 - Razões entre as quantidades adsorvidas e razão de titulação para os catalisadores da série Pt:Au

Catalisador	QH 10 ⁻⁶ (molH ₂ /g)	TH 10 ⁻⁶ (molH ₂ /g)	QO 10 ⁻⁶ (molO ₂ /g)	R _{QH/QO}	R _{TH/QH}	R _{TH/QO}	R _t *
Pt/ZrO ₂	22,99	82,33	40,40	0,6	3,6	2,0	0,8
8Pt:1Au/ZrO ₂	3,07	16,02	6,03	0,5	5,2	2,7	1,1
4Pt:1Au/ZrO ₂	2,97	20,60	9,61	0,3	6,9	2,1	0,9
2Pt:1Au/ZrO ₂	6,06	14,15	5,76	1,1	2,3	2,5	0,8
1Pt:1Au/ZrO ₂	2,64	12,44	4,22	0,6	4,7	3,0	1,1
1Pt:2Au/ZrO ₂	7,39	25,59	9,01	0,8	3,5	2,8	1,0
1Pt:4Au/ZrO ₂	7,88	36,24	15,36	0,5	4,6	2,4	0,9
1Pt:8Au/ZrO ₂	6,85	30,42	11,44	0,6	4,4	2,7	1,0
Au/ZrO ₂	0,02	0,60	0,36	0,1	32,5	1,7	0,8

* R_t = razão de titulação = TH×(QH+2×QO)⁻¹ (O'Rear, 1990)

Fonte: Elaborada pela autora

Conforme extensivamente discutido no trabalho de Santos (2003), a quimissorção de H₂ não pode ser usada para estimar a fração de átomos expostos (fae) em catalisadores de Pd/ZrO₂. Desta forma, esta estimativa foi realizada através da quimissorção de O₂ e da titulação de O₂ adsorvido com H₂, conforme metodologia proposta por Lam e Boudart (1977). Para os catalisadores da série Pt:Au, os cálculos foram realizados utilizando dados da quimissorção de H₂, mas a divergência entre os valores obtidos fez com que a mesma estratégia de análise de dados adotada para os catalisadores da série Pd:Au fosse realizada para os catalisadores da série Pt:Au.

Com a quantidade de gás adsorvido irreversivelmente (Vd), pode-se determinar as principais características da fase metálica dos catalisadores, tais como, a fração de átomos expostos de Pd e Pt, uma vez que o Au adsorve pequenas quantidades dos gases utilizados, a área específica metálica por grama de catalisador, a área específica metálica por grama de metal e o tamanho das partículas metálicas, cujos resultados estão relacionados na Tabela 5.3 e na Tabela 5.4. As equações utilizadas para os cálculos são apresentadas no Apêndice B.1.

Analisando os valores das características da fase metálica apresentados na Tabela 5.3 e na Tabela 5.4., verifica-se que houve uma pequena diferença entre os resultados obtidos através das duas análises volumétricas, optando-se então em considerar a média entre os valores calculados a fim de minimizar possíveis erros

inerentes ao experimento. Para o catalisador 2Pd:1Au/ZrO₂, o valor considerado refere-se apenas à titulação de O₂ adsorvido com H₂, uma vez que a quimissorção de O₂ apresentou problemas durante a execução.

Tabela 5.3 - Fração de átomos expostos (f_{ae}), área específica metálica por grama de catalisador (S), área específica metálica por grama de metal (S_{Pd}) e diâmetro da partícula de Pd para os catalisadores da série Pd:Au

catalisador	quimissorção de O ₂				titulação de O ₂ adsorvido com H ₂			
	f_{ae}	S (m ² g ⁻¹ cat)	S_{Pd} (m ² g ⁻¹ Pd)	d (nm)	f_{ae}	S (m ² g ⁻¹ cat)	S_{Pd} (m ² g ⁻¹ Pd)	d (nm)
Pd/ZrO ₂	0,12	1,6	54,5	9,2	0,06	1,1	36,9	20,3
8Pd:1Au/ZrO ₂	0,29	1,5	127,9	3,9	0,22	1,7	145,6	5,1
4Pd:1Au/ZrO ₂	0,11	0,9	50,5	9,9	0,08	1,0	56,1	13,3
2Pd:1Au/ZrO ₂	-	-	-	-	0,08	0,8	52,0	14,4
1Pd:1Au/ZrO ₂	0,28	0,9	124,4	4,0	0,25	1,2	165,6	4,5
1Pd:2Au/ZrO ₂	0,33	1,2	145,9	3,4	0,29	1,6	194,4	3,8
1Pd:4Au/ZrO ₂	0,31	1,2	300,2	3,6	0,27	1,6	390,2	4,1
1Pd:8Au/ZrO ₂	0,57	1,0	118,3	2,0	0,52	1,4	160,3	2,2

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.4 - Fração de átomos expostos (f_{ae}), área específica metálica por grama de catalisador (S), área específica metálica por grama de metal (S_{Pd}) e diâmetro da partícula de Pt para os catalisadores da série Pt:Au

catalisador	quimissorção de O ₂				titulação de O ₂ adsorvido com H ₂			
	f_{ae}	S (m ² g ⁻¹ cat)	S_{Pd} (m ² g ⁻¹ Pd)	d (nm)	f_{ae}	S (m ² g ⁻¹ cat)	S_{Pd} (m ² g ⁻¹ Pd)	d (nm)
Pt/ZrO ₂	0,04	2,2	35,3	45,7	0,17	2,2	35,6	11,7
8Pt:1Au/ZrO ₂	0,04	0,3	5,7	49,2	0,04	0,4	6,6	55,5
4Pt:1Au/ZrO ₂	0,07	0,5	9,6	29,1	0,05	0,6	10,0	40,7
2Pt:1Au/ZrO ₂	0,11	0,3	14,5	19,2	0,09	0,4	16,2	23,5
1Pt:1Au/ZrO ₂	0,04	0,2	5,8	48,4	0,04	0,3	7,1	49,2
1Pt:2Au/ZrO ₂	0,13	0,5	17,9	15,6	0,12	0,7	21,6	16,5
1Pt:4Au/ZrO ₂	0,37	0,8	51,2	5,5	0,29	1,0	55,8	6,9
1Pt:8Au/ZrO ₂	0,68	0,6	93,6	3,0	0,60	0,8	109,0	3,4

Fonte: Elaborada pela autora

Desta forma, a Tabela 5.5 e a Tabela 5.6 apresentam os valores médios da fração de átomos expostos (f_{ae}), da área específica metálica por grama de catalisador

(S), da área específica metálica por grama de metal (S_{metal}) e do tamanho das partículas metálicas (d) para os catalisadores da série Pd:Au e Pt:Au, respectivamente.

Tabela 5.5 - Valores médios da fração de átomos expostos (f_{ae}), da área específica metálica por grama de catalisador (S), da área específica metálica por grama de metal (S_{Pd}) e do diâmetro da partícula de Pd para os catalisadores da série Pd:Au

Catalisador	fração ponderal de Pd	f_{ae}	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}\text{cat}$)	S_{Pd} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}\text{Pd}$)	d (nm)
Pd/ZrO ₂	1,00	0,09	1,4	45,7	14,7
8Pd:1Au/ZrO ₂	0,66	0,25	1,6	136,7	4,5
4Pd:1Au/ZrO ₂	0,55	0,10	0,9	53,3	11,6
2Pd:1Au/ZrO ₂	0,43	0,08	0,4	52,0	7,2
1Pd:1Au/ZrO ₂	0,21	0,26	1,1	145,0	4,3
1Pd:2Au/ZrO ₂	0,26	0,31	1,4	170,1	3,6
1Pd:4Au/ZrO ₂	0,17	0,29	1,4	345,2	3,8
1Pd:8Au/ZrO ₂	0,19	0,54	1,2	139,3	2,1

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.6 - Valores médio da fração de átomos expostos (f_{ae}), da área específica metálica por grama de catalisador (S) e da área específica metálica por grama de metal (S_{Pt}) e do diâmetro da partícula de Pt para os catalisadores da série Pt:Au

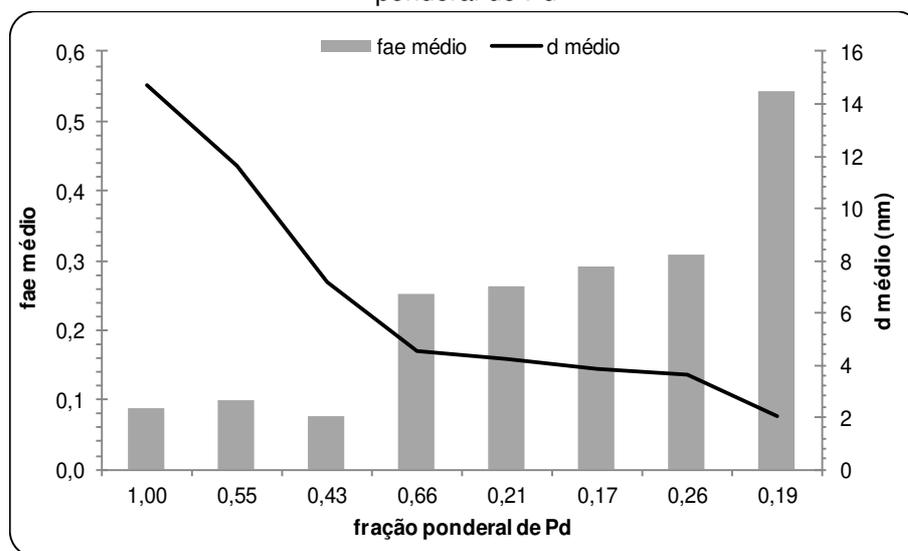
Catalisador	fração ponderal de Pt	f_{ae}	S ($\text{nm}^2 \text{g}^{-1}\text{cat}$)	S_{Pt} ($\text{nm}^2 \text{g}^{-1}\text{Pt}$)	d (nm)
Pt/ZrO ₂	1,00	0,11	2,2	35,6	28,7
8Pt:1Au/ZrO ₂	0,85	0,04	0,4	6,6	52,4
4Pt:1Au/ZrO ₂	0,83	0,06	0,5	10,0	34,9
2Pt:1Au/ZrO ₂	0,77	0,10	0,3	16,2	21,4
1Pt:1Au/ZrO ₂	0,66	0,04	0,3	7,1	48,8
1Pt:2Au/ZrO ₂	0,50	0,13	0,6	21,6	16,1
1Pt:4Au/ZrO ₂	0,34	0,33	0,9	55,8	6,2
1Pt:8Au/ZrO ₂	0,17	0,64	0,7	109,0	3,2

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 5.4 mostra o comportamento da fração de átomos expostos e do diâmetro da partícula em função da fração ponderal de paládio. De forma geral, não há uma correlação entre a diminuição, ou aumento, da fração ponderal de paládio e o

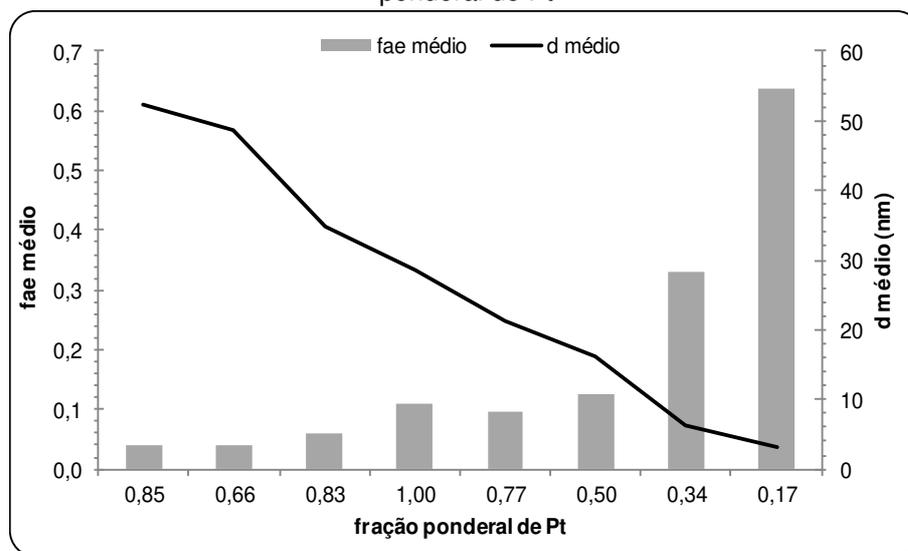
tamanho da partícula. Da mesma forma, não há um comportamento padrão para a fração de átomos expostos em função da fração ponderal de paládio. Por outro lado, quando analisado o comportamento da fração de átomos expostos em função do diâmetro da partícula, constata-se que para os catalisadores que apresentaram diâmetro da partícula de Pd em torno de 4 nm, a fração de átomos expostos ficou em torno de 0,28.

Figura 5.4 - Fração de átomos expostos (f_{ae}) e diâmetro da partícula de Pd em função da fração ponderal de Pd



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 5.5 mostra o comportamento da fração de átomos expostos e do diâmetro da partícula em função da fração ponderal de platina. De forma geral, não há uma correlação entre a diminuição, ou aumento, da fração ponderal de platina e o tamanho da partícula, tal como observado para os catalisadores da série Pd:Au. Da mesma forma, não há um comportamento padrão para a fração de átomos expostos em função da fração ponderal de platina. Por outro lado, quando analisado o comportamento da fração de átomos expostos em função do diâmetro da partícula, há uma relação inversamente proporcional entre estas duas propriedades.

Figura 5.5 - Fração de átomos expostos (f_{ae}) e diâmetro da partícula de Pt em função da fração ponderal de Pt

Fonte: Elaborada pela autora

Com o intuito de verificar se houve alguma modificação na estrutura do catalisador após testes catalíticos utilizando a reação de oxidação total do metano, Quintana (2008) calculou o tamanho médio das partículas de Pd após a reação, cujos resultados indicaram que não há modificação da superfície do catalisador durante a reação, permanecendo os valores do diâmetro das partículas muito próximos aos calculados antes da reação. Este comportamento também foi observado por Ribeiro (1994) e Fujimoto (1998).

5.1.1.2 Calor isostérico de adsorção

O calor isostérico de adsorção foi determinado através da quimissorção de CO em várias temperaturas, a qual foi realizada, após as análises descritas no item 5.1.1.1, em sete temperaturas diferentes: 37, 87, 137, 187, 237, 287 e 327 °C. Obteve-se apenas uma isoterma em fluxo de CO, para cada uma das temperaturas descritas, com pressões variando entre 0,13 e 54,33 kPa.

Entre cada isoterma, tomada a temperaturas diferentes, foi realizada evacuação da amostra a 140 °C durante 15 min, evacuação a 340 °C durante 60 min, fluxo de O₂ a 340 °C durante 5 min, evacuação a 340 °C por 5 min, fluxo de H₂ a 350 °C durante 60 min, seguido de evacuação a 440 °C. Por fim, a análise em fluxo de CO nas temperaturas desejadas.

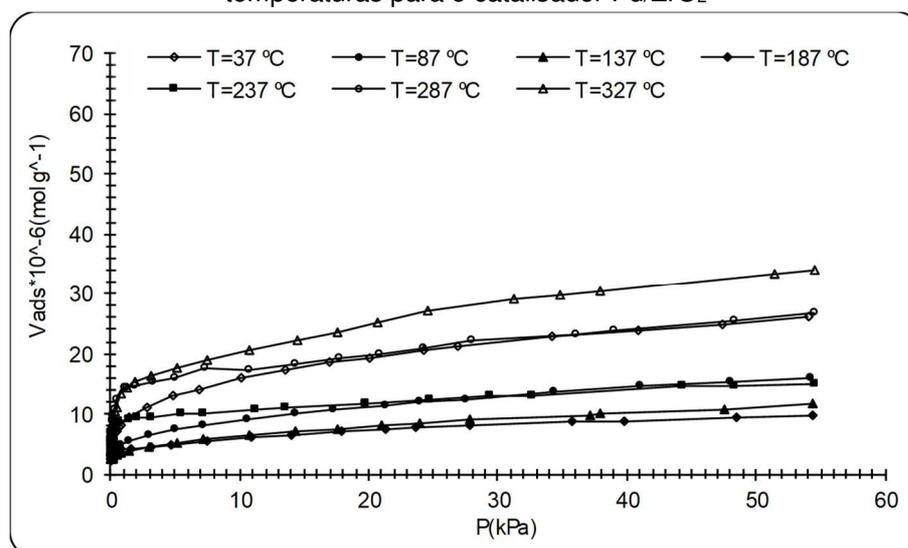
A partir das análises, foram obtidas isotermas de volume adsorvido (mol g^{-1}) versus pressão (kPa) para diferentes temperaturas. Estes resultados permitiram obter o grau de cobertura para as diferentes temperaturas, cujo valor foi determinado pela razão entre o valor do volume adsorvido (para cada pressão em função da temperatura) e o volume da monocamada (volume extrapolado para a menor temperatura de análise).

Para utilizar a equação de Clausius-Clapeyron é necessário ter uma relação entre a pressão e a temperatura em relação à um grau de cobertura constante. Estes dados foram obtidos utilizando o método de interpolação *spline*, cuja metodologia permitiu obter valores de temperatura correspondente à pressão pré-estabelecida (dentro da faixa da análise) para valores constantes de grau de cobertura.

5.1.1.2.1 Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO₂

A Figura 5.6 apresenta as isotermas de quimissorção de CO em função da pressão a diferentes temperaturas para o catalisador Pd/ZrO₂, cujos resultados indicam que há uma relação diretamente proporcional entre a temperatura e a quantidade de CO adsorvida. As isotermas para os outros catalisadores da série Pd:Au estão apresentadas no Apêndice B - Quimissorção (Figura B.7).

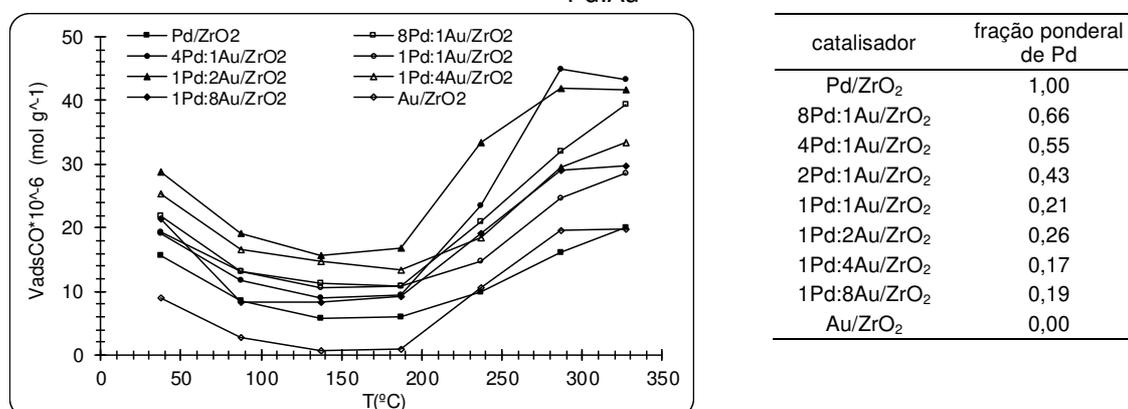
Figura 5.6 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO em função da pressão a diferentes temperaturas para o catalisador Pd/ZrO₂



Fonte: Elaborada pela autora

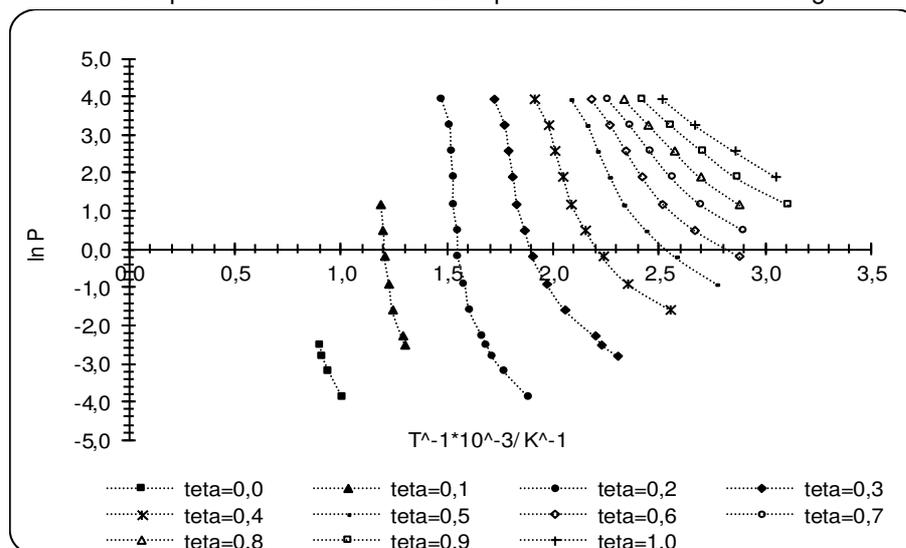
O volume adsorvido para cada temperatura foi obtido extrapolando a curva de volume adsorvido em função da pressão, cujas isotermas de adsorção de CO em função da temperatura para os catalisadores das séries Pd:Au são apresentadas na Figura 5.7. Os resultados indicam que a adição do ouro ao paládio aumentou a quantidade de CO quimissorvido dentro da faixa de temperatura da análise. Para todos os catalisadores, o volume de CO adsorvido diminuiu até 180 °C, sendo que para temperaturas de análise superiores, os volumes observados foram maiores do que aqueles obtidos a 37°C.

Figura 5.7 - Isotermas de adsorção de CO em função da temperatura para os catalisadores da série Pd:Au



Fonte: Elaborada pela autora

A dificuldade em obter perfis decrescentes para $\ln P$ versus T^{-1} fica evidenciada para grau de cobertura menor do que 0,2, conforme retratado na Figura 5.8. Mesmo assim, para o catalisador Pd/ZrO₂, optou-se em manter os valores obtidos, uma vez que a abordagem para obter o calor isostérico consiste em extrapolar o perfil obtido para grau de cobertura zero.

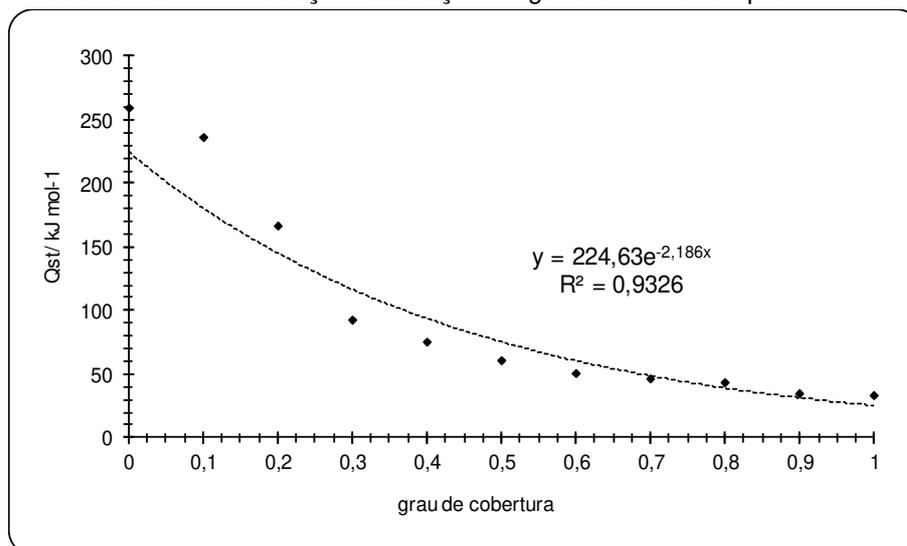
Figura 5.8 - Isósteres para o catalisador Pd/ZrO₂ para diferentes valores de grau de cobertura

Fonte: Elaborada pela autora

Considerando a metodologia descrita no item 3.3.2, obteve-se o calor isostérico de adsorção de CO para valores de grau de cobertura variando de 0,0 a 1,0, cujos resultados para o catalisador Pd/ZrO₂ são mostrados na Figura 5.9, os quais indicam que a medida que o grau de cobertura da superfície do Pd aumenta, o calor isostérico de adsorção do CO diminui. Este comportamento também foi observado por Tracy e colaboradores (1969) para adsorção de CO sobre Pd.

Considerando ajuste exponencial da curva apresentada na Figura 5.9 e extrapolando para grau de cobertura igual a zero, obtém-se o calor isostérico de adsorção de CO de ~224,6 kJ/mol, cujo valor foi utilizado no estudo teórico para determinação da entalpia de adsorção do carbono e para a análise microcinética (item 5.2). A mesma abordagem de análise foi realizada para os outros catalisadores da série Pd:Au, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5. 7 e na Tabela 5. 8.

Figura 5.9 - Calor isostérico de adsorção em função do grau de cobertura para o catalisador Pd/ZrO₂



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5. 7 - Calor isostérico de adsorção para os catalisadores da série Pd:Au para diferentes valores de grau de cobertura

Catalisador	grau de cobertura da superfície										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
D10	258,9	235,5	165,5	92,1	74,2	59,7	50,3	45,9	42,6	34,0	32,1
D81	-	-	132,3	101,5	88,2	67,5	50,2	48,1	40,8	34,1	29,7
D41	-	-	146,2	99,9	71,2	51,9	42,6	38,5	36,4	32,7	29,5
D11	-	-	133,5	109,3	89,9	74,1	61,1	50,2	44,1	38,5	33,9
D12	-	-	130,2	105,5	86,0	70,2	57,3	48,9	42,6	39,0	35,3
D14	-	-	199,5	143,3	106,6	80,9	62,0	47,8	43,8	38,9	35,6
D18	-	-	238,2	155,6	110,4	82,0	62,5	48,5	37,9	29,6	27,5
D01	-	-	44,0	40,6	29,4	32,6	26,4	32,8	28,6	25,0	22,0
ZrO ₂	-	-	33,1	20,9	26,1	20,2	16,1	24,1	20,6	17,7	15,4

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5. 8 - Calor isostérico de adsorção para superfície vazia para os catalisadores da série Pd:Au

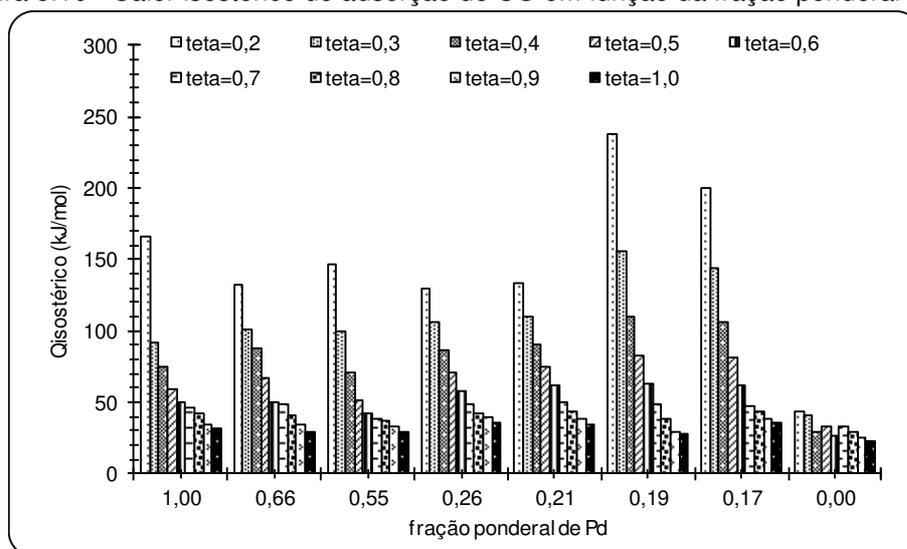
Catalisador	Fração ponderal de Pd	Q _{st} (kJ/mol)
D10	1,00	224,6
D81	0,66	167,3
D41	0,55	164,5
D11	0,21	180,7
D12	0,26	168,2
D14	0,17	262,5
D18	0,19	346,7
D01	0,00	46,8
ZrO ₂	-	30,9

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando os valores da Tabela 5. 8, percebe-se que tanto o catalisador monometálico Au/ZrO₂ quanto o suporte ZrO₂ apresentaram baixo valor do calor isostérico de adsorção de CO, correspondente a aproximadamente 10% do valor obtido para o catalisador Pd/ZrO₂ (D10). O valor obtido pode estar associado a erros durante a análise de quimissorção, uma vez que o esperado é que em ambas as amostras o valor adsorvido fosse nulo.

A Figura 5.10 apresenta o calor isostérico de adsorção de CO em função da fração ponderal de Pd, cujos comportamentos indicam maior interação entre a superfície do catalisador e o gás para o sólido com fração ponderal de Pd igual a 0,19 (1Pd:8Au/ZrO₂; 0,86%Pd:3,56%Au/ZrO₂). De forma geral, todos os catalisadores apresentaram decréscimo do calor isostérico de adsorção com o aumento da cobertura, cujo comportamento é retratado na literatura.

Figura 5.10 - Calor isostérico de adsorção de CO em função da fração ponderal de Pd

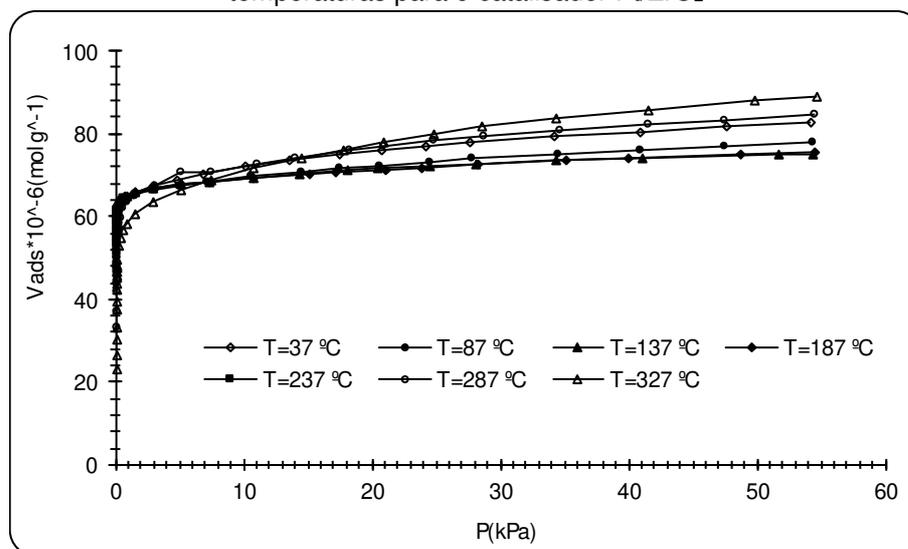


Fonte: Elaborada pela autora

5.1.1.2.2 Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO₂

A Figura 5.11 apresenta as isotermas de quimissorção de CO em função da pressão a diferentes temperaturas para o catalisador Pt/ZrO₂, cujos resultados indicam pouca dependência entre a temperatura e a quantidade de CO adsorvida. As isotermas para os outros catalisadores da série Pt:Au estão apresentadas no Apêndice B - Quimissorção.

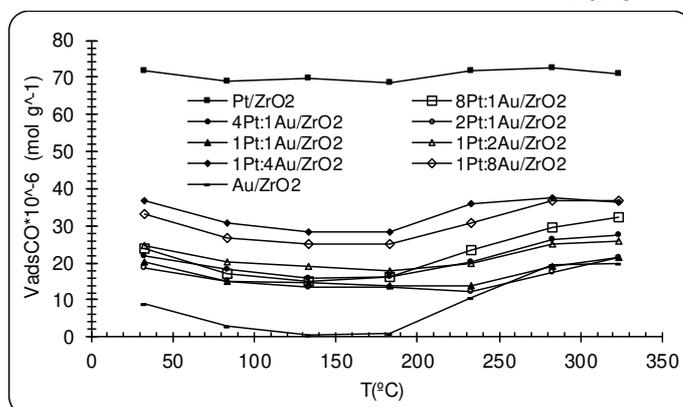
Figura 5.11 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO em função da pressão a diferentes temperaturas para o catalisador Pt/ZrO₂



Fonte: Elaborada pela autora

Considerando a mesma metodologia adotada para os catalisadores da série Pd: Au, o volume adsorvido para cada temperatura foi obtido extrapolando a curva de volume adsorvido em função da pressão, cujas isotermas de adsorção de CO em função da temperatura para os catalisadores das séries Pt: Au são apresentadas na Figura 5.12. Os resultados indicam que a adição do ouro à platina diminuiu a quantidade de CO quimissorvido em relação ao catalisador monometálico Pt/ZrO₂ dentro da faixa de temperatura da análise. Para todos os catalisadores que possuem ouro em sua composição, o volume de CO adsorvido diminuiu no intervalo entre 80 e 180 °C, sendo restabelecido e permanecendo praticamente constante até a temperatura final de análise.

Figura 5.12 - Isotermas de adsorção de CO em função da temperatura para os catalisadores da série Pt: Au

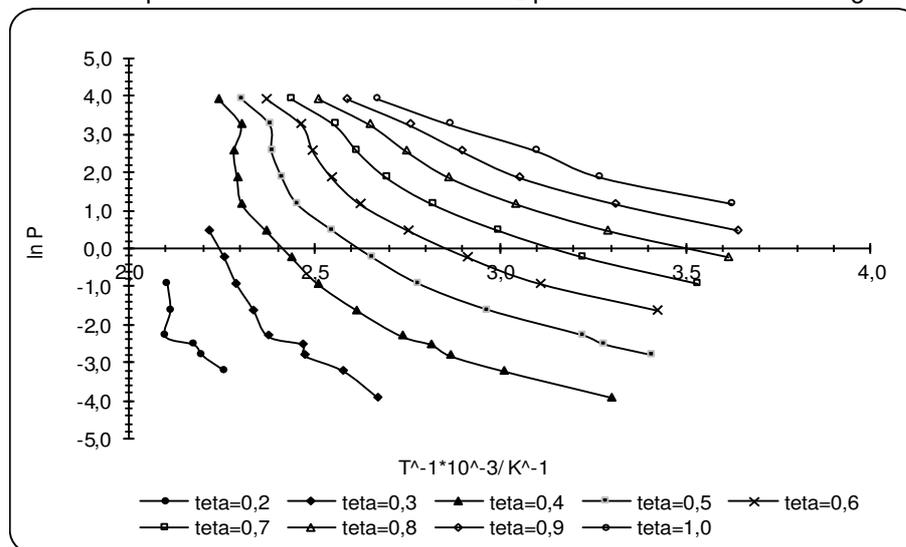


Fonte: Elaborada pela autora

catalisador	fração ponderal de Pt
Pt/ZrO ₂	1,00
8Pt:1Au/ZrO ₂	0,85
4Pt:1Au/ZrO ₂	0,83
2Pt:1Au/ZrO ₂	0,77
1Pt:1Au/ZrO ₂	0,66
1Pt:2Au/ZrO ₂	0,50
1Pt:4Au/ZrO ₂	0,34
1Pt:8Au/ZrO ₂	0,17
Au/ZrO ₂	0,00

A dificuldade em obter perfis decrescentes para $\ln P$ versus T^{-1} para grau de cobertura menor do que 0,2 também foi observada para os catalisadores da série Pt:Au.

Figura 5.13 - Isósteres para o catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂ para diferentes valores de grau de cobertura

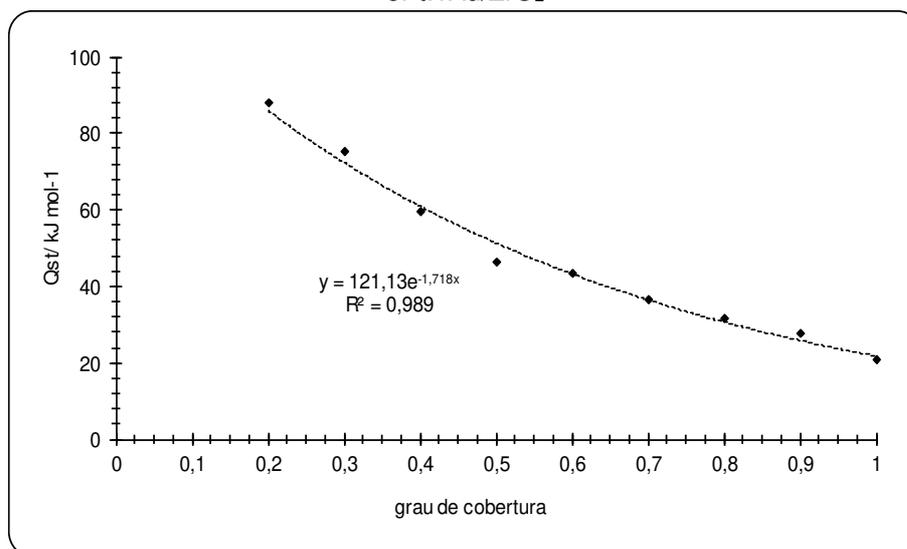


Fonte: Elaborada pela autora

Com a mesma metodologia adotada para os catalisadores da série Pd:Au, obteve-se o calor isostérico de adsorção de CO para valores de grau de cobertura variando de 0,2 a 1,0, cujos resultados para o catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂ são mostrados na Figura 5.14, os quais indicam que a medida que o grau de cobertura da superfície do Pt aumenta, o calor isostérico de adsorção do CO diminui, comportamento análogo ao observado para os catalisadores da série Pd:Au.

Considerando ajuste exponencial da curva apresentada na Figura 5.14 e extrapolando para grau de cobertura igual a zero, obtém-se o calor isostérico de adsorção de CO de ~121,1 kJ/mol, cujo valor foi utilizado no estudo teórico para determinação da entalpia de adsorção do carbono e para a análise microcinética (item 5.2). A mesma abordagem de análise foi realizada para os outros catalisadores da série Pt:Au, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.9 e na Tabela 5.10.

Figura 5.14 - Calor isotérico de adsorção em função do grau de cobertura para o catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5. 9 - Calor isotérico de adsorção para os catalisadores da série Pt:Au para diferentes grau de cobertura

Catalisador	grau de cobertura da superfície									
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
T10	46,9	45,4	44,1	43,2	42,8	43,6	43,5	42,9	26,7	
T81	88,2	75,0	59,7	46,6	43,2	36,7	31,5	27,6	20,7	
T41	55,1	55,2	46,6	44,5	32,3	30,9	24,6	19,7	16,5	
T21	23,5	30,4	27,4	26,7	20,3	23,4	27,8	32,6	28,8	
T11	31,7	27,8	26,4	24,2	17,4	16,2	15,9	13,3	6,2	
T12	45,0	45,5	46,5	45,0	49,5	46,1	37,2	35,2	42,4	
T14	41,2	39,6	38,2	36,9	35,8	35,2	35,9	41,1	49,4	
T18	77,2	77,5	78,1	79,5	81,8	68,3	73,8	51,9	57,7	
T01	44,0	40,6	29,4	32,6	26,4	32,8	28,6	25,0	22,0	
ZrO ₂	33,1	20,9	26,1	20,2	16,1	24,1	20,6	17,7	15,4	

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando os valores da Tabela 5.10, com exceção dos catalisadores T81, T41 e T18, percebe-se que a maioria dos catalisadores da série Pt:Au apresentaram baixo valor do calor isotérico de adsorção de CO, correspondente a aproximadamente 10% do valor obtido para o catalisador 1Pd:8Au/ZrO₂ (D18).

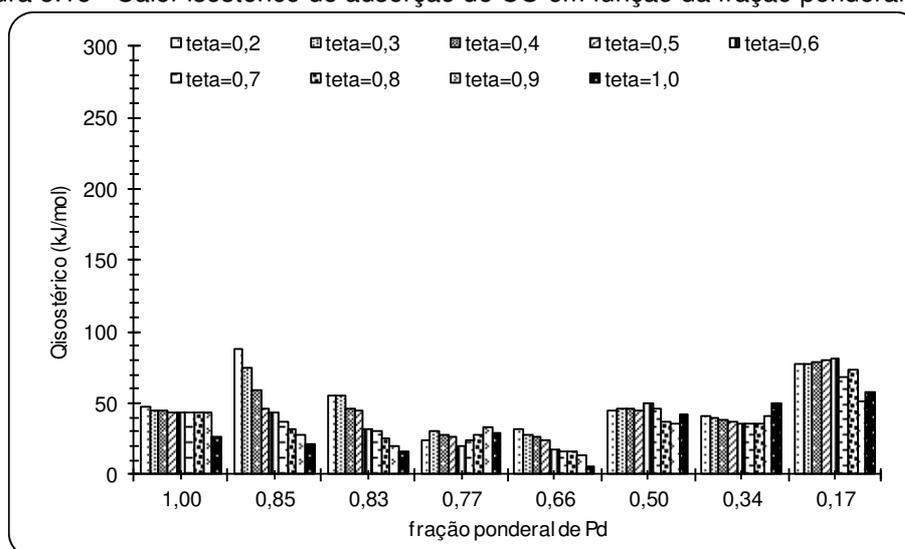
Tabela 5.10 - Calor isostérico de adsorção para superfície vazia para os catalisadores da série Pt:Au

Catalisador	Fração ponderal de Pt	Q _{st} (kJ/mol)
T10	1,00	53,1
T81	0,85	112,1
T41	0,83	86,6
T21	0,77	24,2
T11	0,66	49,9
T12	0,50	50,1
T14	0,34	36,5
T18	0,17	92,4
T01	0,00	46,8
ZrO ₂	-	30,9

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 5.10 apresenta o calor isostérico de adsorção de CO em função da fração ponderal de Pt, cujos comportamentos indicam maior interação entre a superfície do catalisador e o gás para o sólido com fração ponderal de Pt igual a 0,85 (8Pt:1Au/ZrO₂; 5,73%Pt:0,99%Au/ZrO₂) para grau de cobertura igual a 0,2, enquanto que para superfícies com grau de cobertura maior ou igual a 0,3, o catalisador com fração ponderal de Pt igual a 0,17 apresenta maior calor isostérico de adsorção de CO.

Figura 5.15 - Calor isostérico de adsorção de CO em função da fração ponderal de Pt



Fonte: Elaborada pela autora

5.1.1.3 Microscopia eletrônica transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas em um microscópio Philips, modelo CM 200, com potencial de aceleração de elétrons de 200 kV e equipado com um aparelho de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) Princeton Gamma Tech (PGT), modelo Prism.

As amostras foram preparadas por imersão de uma micrograde de cobre em uma suspensão do sólido em etanol ($\approx 0,5$ mg), que foi preparada através da dispersão das partículas da amostra utilizando ultrassom. Após este procedimento, a micrograde foi seca a temperatura ambiente e em seguida foi iniciada a análise de MET. As partículas de Pd, Pt e Au foram confirmadas através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando aparelho Princeton Gamma Tech (PGT), modelo Prism, acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão.

Os resultados de EDX constataram a presença dos metais impregnados ao suporte, Pd, Pt e Au, além da Zr, que é constituinte do suporte (ZrO_2) e do cobre, que é o material da micrograde utilizada na análise. Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes na amostra, cuja intensidade está associada com a concentração do elemento. Os valores correspondentes à energia do elétron de cada metal, de acordo com a tabela fornecida pela Philips Analytical, são os seguintes:

	Pd	Pt	Au	Zr	Cu
keV	2,8	2,0	2,1	2,0	8,0
	3,0	9,4	9,7	2,1	8,9
	21,2	11,1	11,4	15,8	
	23,8			17,7	

Fonte: Philips Analytical

A Figura 5.16 mostra as micrografias de MET e os resultados de EDX das duas séries de sólidos preparados, Pd:Au/ ZrO_2 e Pt:Au/ ZrO_2 , em diferentes razões atômicas. De acordo com as análises de MET, o suporte aparece como partículas acinzentadas, bem claras, quase transparentes, enquanto que as partículas dos metais são mais escuras, o que está de acordo com o apresentado na literatura (Persson, 2006).

Na Figura 5.16-a observa-se a micrografia do sólido Au/ ZrO_2 , onde constatou-se que as partículas de ouro apresentam aglomerados que variam entre

200 e 1400 nm, sendo as mesmas identificadas por EDX e encontradas distribuídas por toda a amostra analisada. A Figura 5.16-c apresenta a análise da amostra Pd/ZrO₂, onde destacam-se três regiões que foram confirmadas por EDX como sendo partículas de paládio dispersas sobre a micrograde de cobre (c₁ e c₃) e partículas do metal dispersas sobre o suporte (c₂). Para este sólido, o tamanho das partículas variou entre 5 e 30 nm. Para o sólido 1Pd:1Au/ZrO₂, Figura 5.16-e, observou-se partículas de Pd adsorvidas ao suporte, além disto, partículas grandes de Au (até 0,4 μm) se sobrepondo sobre o aglomerado Pd-ZrO₂, com partículas de paládio variando entre 15 e 20 nm. Na Figura 5.16-g observa-se a micrografia do sólido 1Pd:8Au/ZrO₂, onde verificou-se partículas de ouro e paládio dispersas sobre a zircônia, com partículas de ouro com tamanhos até 50 nm, e as de paládio variando entre 20 e 30 nm, o que foi determinado através de EDX.

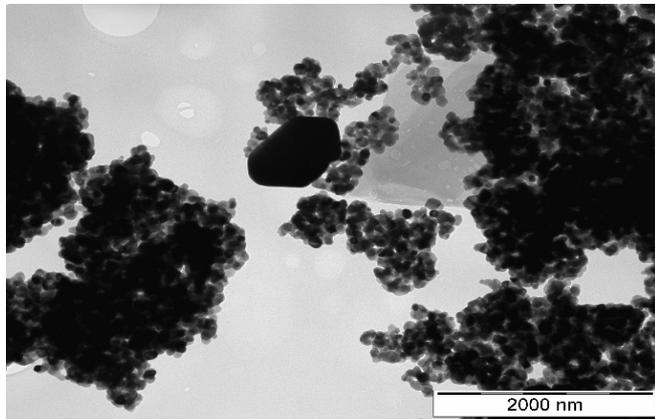
Para todos sólidos contendo Pd, observou-se que as partículas do metal quando suportadas em ZrO₂ são dificilmente identificadas. As imagens das partículas são difusas devido ao baixo contraste de difração, o que possivelmente pode estar relacionado à pequena diferença entre os números atômicos do Pd e da Zr, 46 e 40 respectivamente. Isto também pode ser explicado pelo fato do paládio estar na forma de partículas de PdO, que apresenta baixa cristalinidade (Persson, 2005).

De acordo com o trabalho desenvolvido por Jung (2006) e colaboradores, pode-se dizer que a interação entre a Pt e a superfície do ZrO₂ é muito maior do que entre Pd e ZrO₂, indicando que as ligações Pt-ZrO₂ são energeticamente mais estáveis do que as ligações Pd-ZrO₂. Isto pode ser atribuído à distribuição uniforme da platina sobre o suporte, como mostra a Figura 5.16-i.

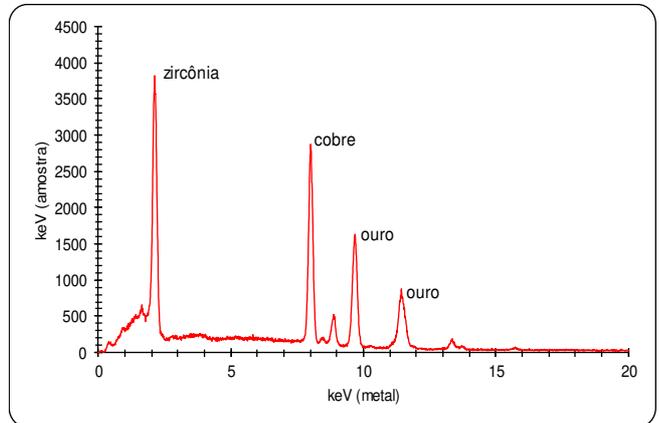
Na Figura 5.16-i observa-se a micrografia do sólido Pt/ZrO₂, onde constatou-se que as partículas de platina estão uniformemente distribuídas e apresentam tamanhos entre 1 e 3 nm, o que está de acordo com a literatura (Rouabah, 1993). A Figura 5.16-k apresenta a análise de microscopia para o sólido 1Pt:1Au/ZrO₂ onde identificou-se, através de EDX, aglomerados Pt-Au de até 60 nm. Neste sólido não se observou partículas de ouro sozinhas, o que sugere que a platina tenha “arrastado” o ouro e então, houve a formação dos aglomerados. A análise do sólido 1Pt:8Au/ZrO₂ é apresentada na Figura 5.16-m onde constata-se a presença predominante de ouro (em torno de 98%) com tamanho das partículas de 200 a 600 nm. A análise do sólido 8Pt:1Au/ZrO₂ é mostrada na Figura 5.16-o, onde observou-se

a presença de aglomerados Pt-Au de até 30 nm e partículas de ouro sozinhas de até 300 nm.

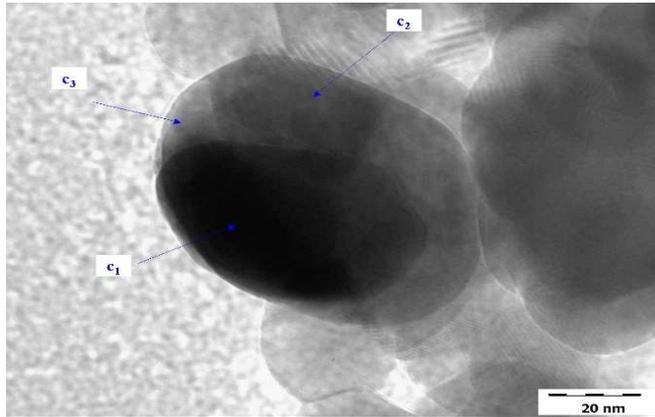
Figura 5.16 - Resultados de MET e de EDX para as amostras analisadas



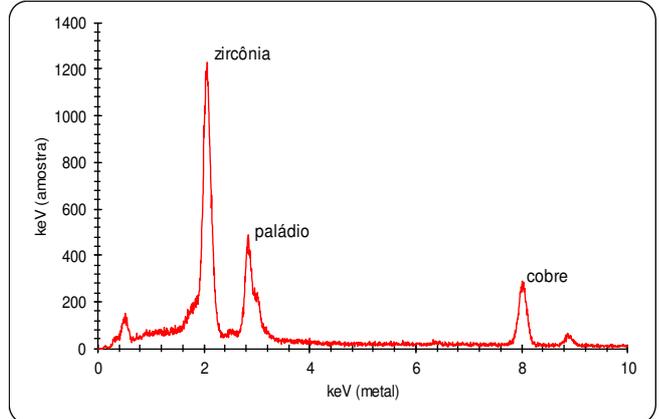
a. análise de MET da amostra Au/ZrO₂



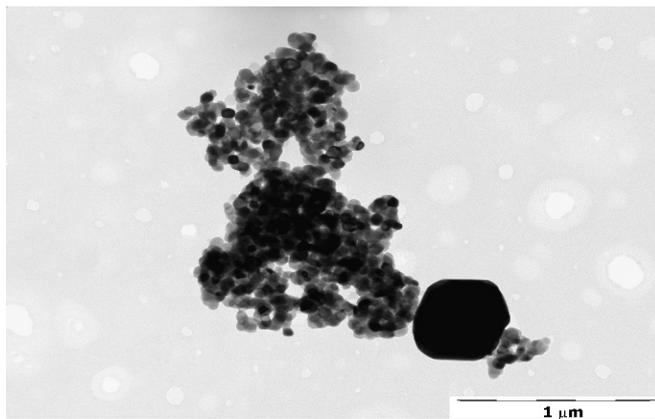
b. análise de EDX da amostra Au/ZrO₂



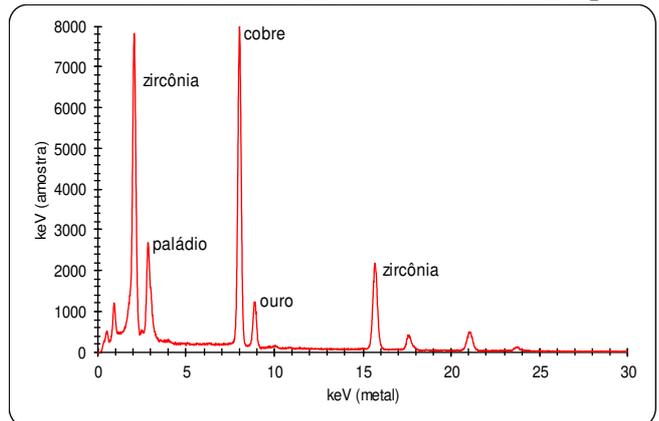
c. análise de MET da amostra Pd/ZrO₂



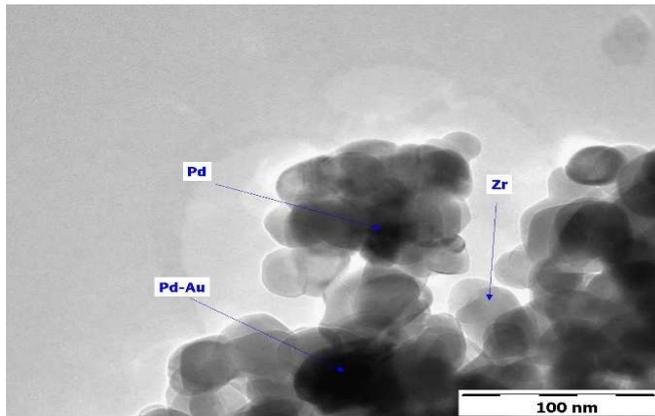
d. análise de EDX da amostra Pd/ZrO₂



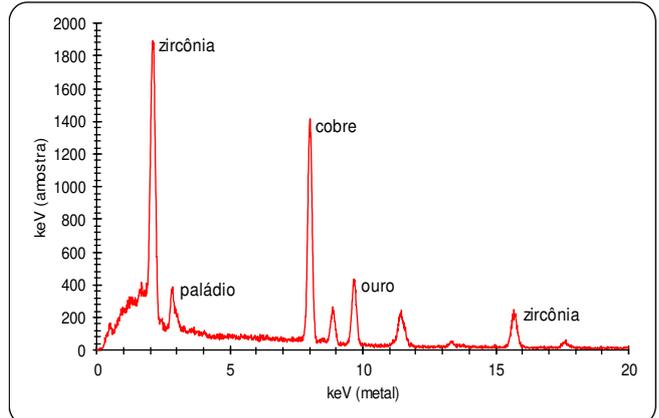
e. análise de MET da amostra 1Pd:1Au/ZrO₂



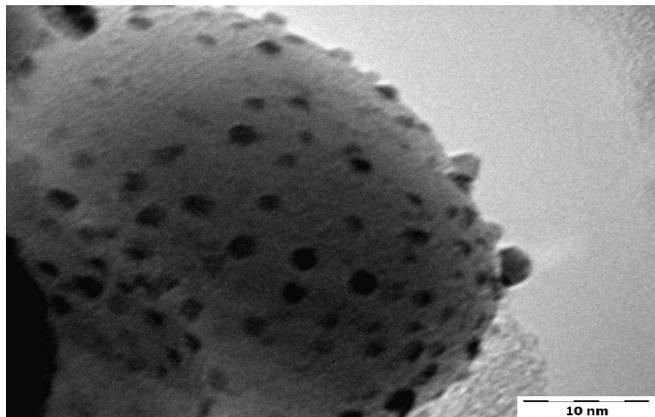
f. análise de EDX da amostra 1Pd:1Au/ZrO₂



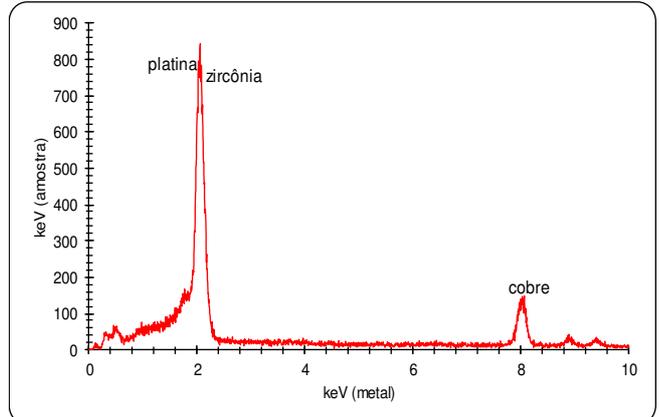
g. análise de MET da amostra 1Pd:8Au/ZrO₂



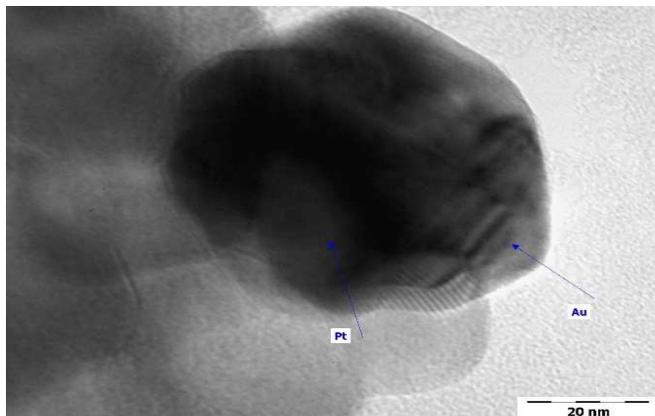
h. análise de EDX da amostra 1Pd:8Au/ZrO₂



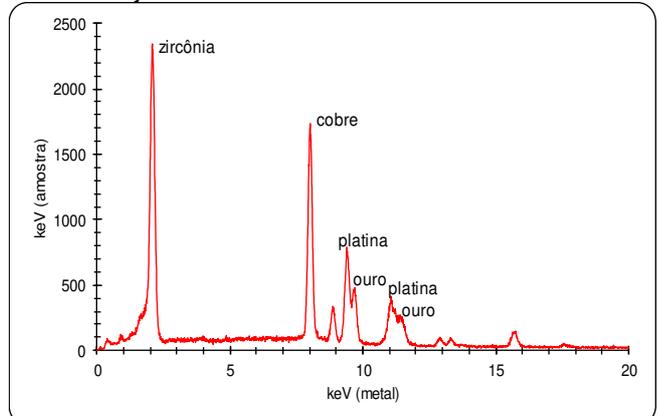
i. análise de MET da amostra Pt/ZrO₂



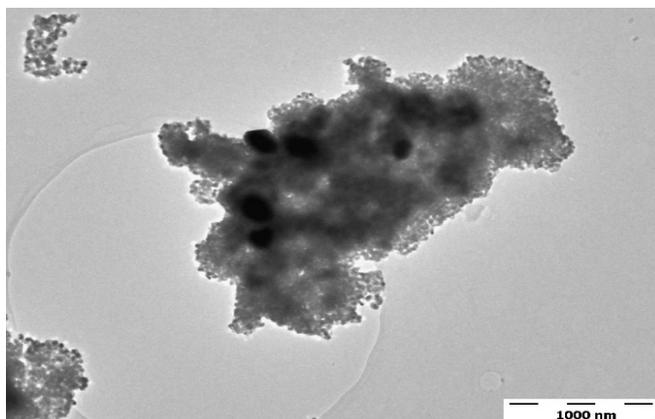
j. análise de EDX da amostra Pt/ZrO₂



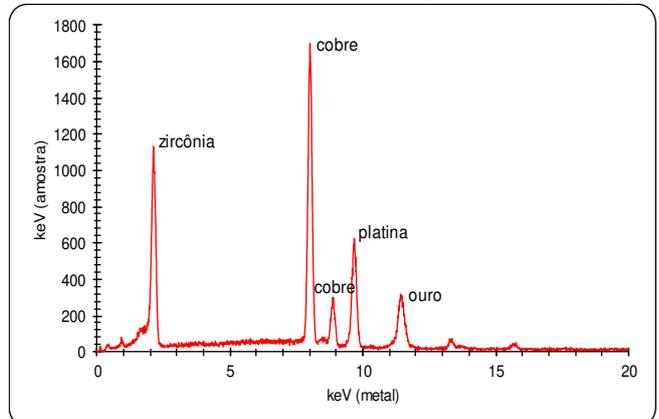
k. análise de MET da amostra 1Pt:1Au/ZrO₂



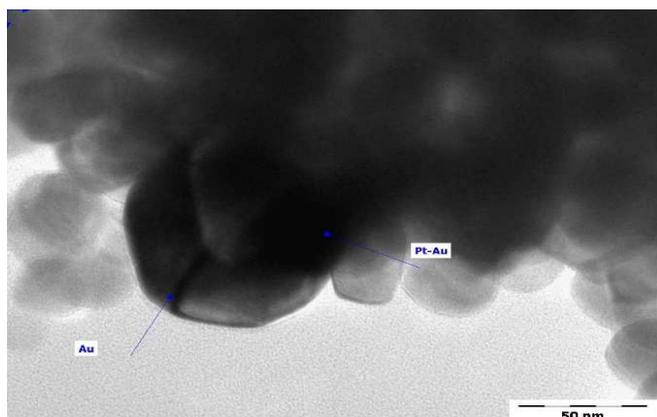
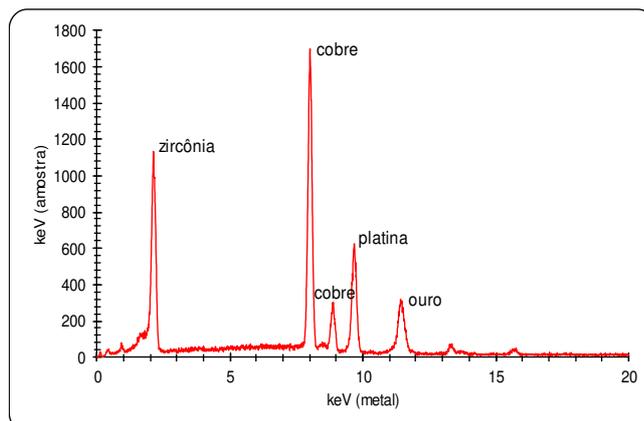
l. análise de EDX da amostra 1Pt:1Au/ZrO₂



m. análise de MET da amostra 1Pt:8Au/ZrO₂



n. análise de EDX da amostra 1Pt:8Au/ZrO₂

o. análise de MET da amostra 8Pt:1Au/ZrO₂p. análise de EDX da amostra 8Pt:1Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados obtidos por MET evidenciaram diferenças na dispersão da fase metálica e na distribuição dos tamanhos das partículas, as quais podem estar relacionadas ao método de preparo empregado.

De acordo com estes resultados, constata-se que materiais suportados em ZrO₂ são difíceis de serem caracterizados através desta técnica. Como Santos (2003) observou em seu trabalho, a MET não é suficiente para analisar a distribuição do tamanho das partículas. Segundo Golunski (2002), no caso do ZrO₂ a percentagem de metal precisa ser relativamente alta, e além disto, há a necessidade de adicionar um agente redutor para garantir uma alta dispersão das partículas metálicas no suporte.

Através das análises de EDX verificou-se que a adição do ouro ao paládio não interferiu na formação da fase PdO, a qual é conhecida por ser a verdadeira fase ativa de catalisadores de Pd suportados (Lampert, 1997; Gélin, 2003; Persson, 2005).

De acordo com o trabalho desenvolvido por Wolf (2002), materiais não calcinados apresentam dispersão homogênea das partículas de ouro, apresentando tamanho abaixo de 2 nm. Conforme descrito pelo pesquisador, após calcinação a 200°C a grande maioria das partículas de ouro ainda se encontram abaixo de 2 nm, entretanto, já são observados alguns aglomerados de partículas 3 a 10 nm. Após calcinação a 300°C não se observou partículas de 2 nm, sendo que as mesmas apresentaram tamanhos de 4 a 8 nm. Quando o material foi calcinado a 400 e 500°C houve maior aglomeração das partículas, as quais mostraram-se estar entre 10 e 15 nm. Desta forma, pode-se entender o porquê da distribuição do tamanho das

partículas dos sólidos analisados neste trabalho ser muito maior do que o esperado, uma vez que este material foi calcinado a 500°C.

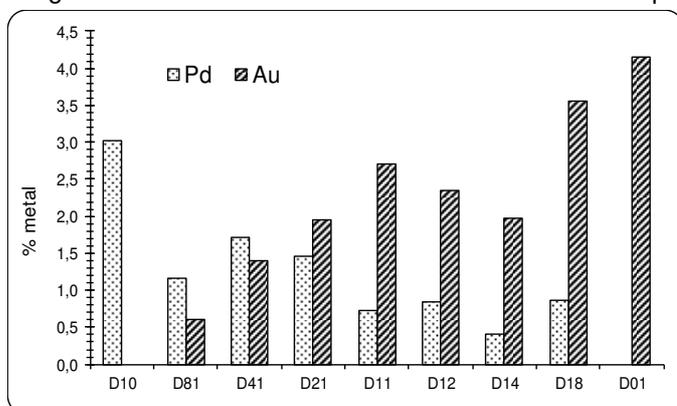
5.1.1.4 Plasma acoplado indutivamente(ICP)

Os teores de Pd, Pt e Au foram determinados por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) utilizando equipamento Varian Liberty AX Sequencial Série II. A abertura da amostra (cerca de 500 mg) foi feita por digestor de micro-ondas Provecto DGT 100 Plus, conforme os métodos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos EPA 3050B/1996 e EPA 6010B/1996.

A Figura 5.17 e a Figura 5.18 mostram as percentagens em peso de Pd e Au e Pt e Au, depositados sobre os catalisadores da série Pd: Au e Pt: Au, respectivamente, obtidas através das análises de ICP.

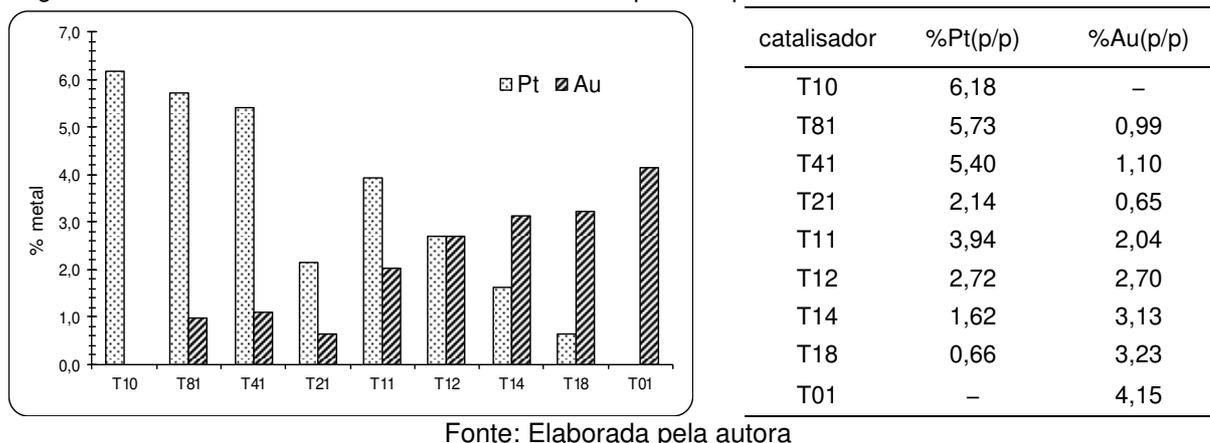
Os resultados de teor metálico foram diferentes em relação aos valores teóricos, podendo-se concluir que esta característica foi introduzida durante o preparo dos catalisadores, provavelmente no processo de pesagem, ou na técnica de caracterização. Considerando que os cálculos de todos os parâmetros que dependam do teor metálico foram realizados utilizando os valores reais, a diferença verificada entre os valores nominal e real não traz nenhum tipo de comprometimento na interpretação dos resultados. Os cálculos realizados para o preparo dos catalisadores estão apresentados no Apêndice A - Etapas de impregnação sucessiva.

Figura 5.17 - Teor metálico de Pd e Au determinado por ICP para os catalisadores da série Pd: Au



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.18 - Teor metálico de Pt e Au determinado por ICP para os catalisadores da série Pt: Au



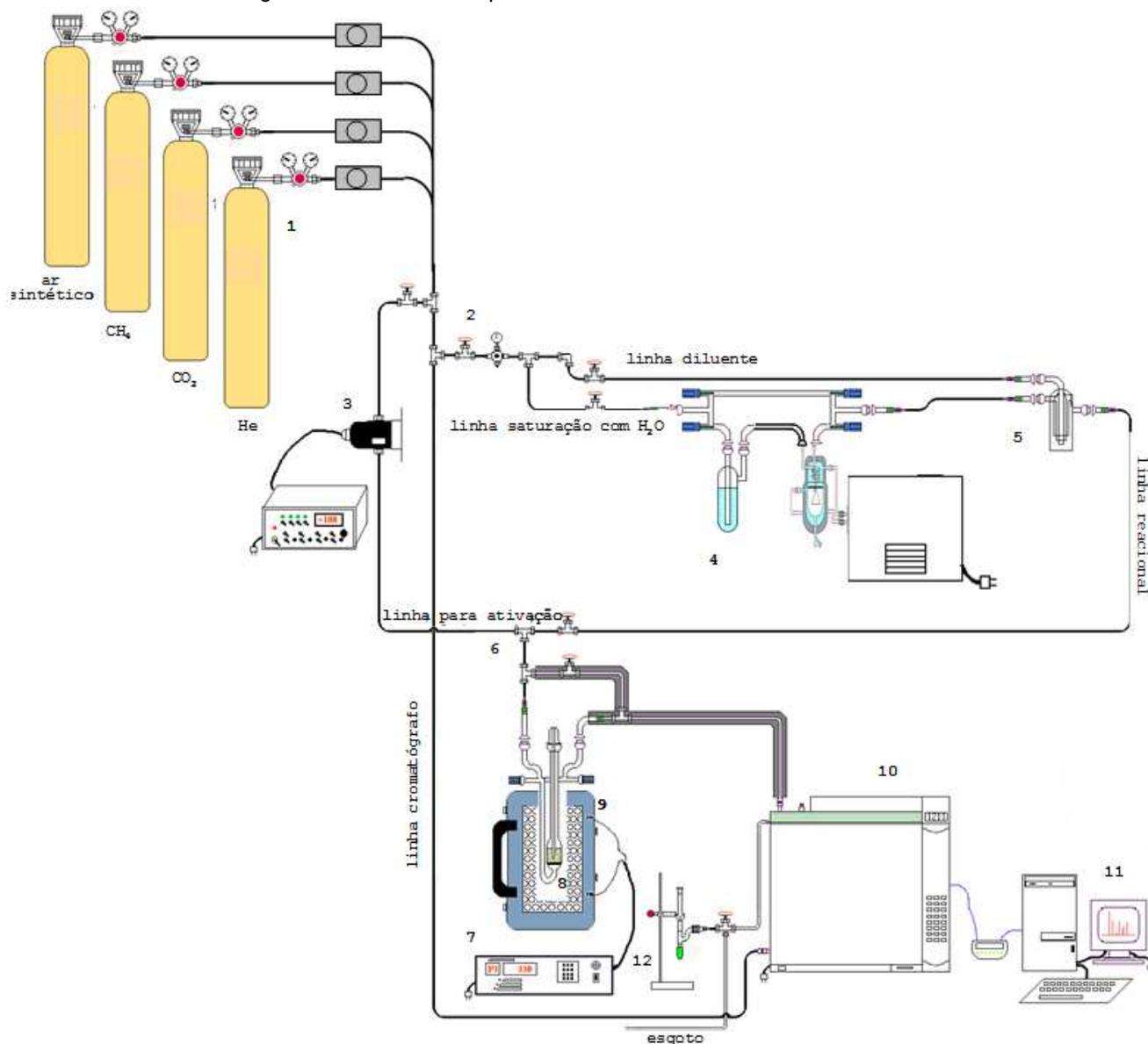
5.1.2 Testes catalíticos

Com o intuito de determinar a influência da adição de um segundo metal, no caso ouro, aos catalisadores de Pd e Pt suportados sobre ZrO_2 , a reação de oxidação total do metano foi utilizada para testar a atividade dos catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Os gases utilizados nas reações foram hélio, ar sintético (20% O_2 e 80% N_2), metano e mistura padrão contendo 2% de CO_2 (98% ar sintético), todos fornecidos pela White Martins e utilizados sem nenhum pré-tratamento.

O módulo experimental utilizado é representado na Figura 5.19, o qual consta basicamente de reguladores de vazão de gases (MKS Instrument), saturador e condensador (utilizados somente nos experimentos de determinação da ordem de reação em relação à H_2O e ao CO_2), reator diferencial em U em Pyrex[®] (13 mm de diâmetro interno) e cromatógrafo a gás. O controle da temperatura da reação, realizada em forno tubular, foi feita através de um controlador EDGCON 5P (EDG Equipamentos).

Figura 5.19 - Módulo experimental utilizado nos testes catalíticos



Legenda:

- 1-sistema de alimentação dos gases (He, CO₂, CH₄ e ar sintético);
- 2-válvulas para divisão de fluxo de gás de arraste para sistema de saturação de gases e linha de diluente;
- 3-controle do fluxo dos gases;
- 4-sistema de saturação de gás arraste com água, composto por borbulhador, condensador e banho termostático;
- 5-misturador;
- 6-sistema de válvulas para controle do gás para ativação, mistura reacional e operação em "by-pass";
- 7-controlador da temperatura do forno;
- 8-reator;
- 9-forno circular;
- 10-cromatógrafo a gás;
- 11-microcomputador para aquisição e tratamento de dados;
- 12-fluxímetro de bolhas.

Fonte: Elaborada pela autora

Os gases efluentes do reator, Figura 5.20, foram enviados ao cromatógrafo a gás (HP 6890) através de uma válvula de 6 vias, e a separação destes gases feita em uma coluna cromatográfica empacotada (Carboxen 1000 de 4,6 m de comprimento e 0,32 cm de diâmetro, lote nº 100796), cuja identificação e quantificação foram feitas utilizando o detector de condutividade térmica (TCD). As condições de operação do cromatógrafo são mostradas na Tabela 5.11.

Figura 5.20 - Reator utilizado nos experimentos



Fonte: Morales (2016)

Tabela 5.11 - Condições de operação do cromatógrafo

Temperatura da coluna	150 °C
Temperatura do injetor	200 °C
Temperatura do detector	200 °C
Gás	hélio 5.0 analítico
Vazão do gás de arraste	15 ml min ⁻¹
Vazão do gás de referência	10 ml min ⁻¹
Vazão do gás make up	5 ml min ⁻¹
Tempo do cromatograma	10 min

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.3 Medidas cinéticas

Para as medidas cinéticas foram utilizadas em torno de 10 mg de catalisador, sendo esta massa misturada com o suporte puro (ZrO₂) de forma que a

massa total de sólido no reator permanecesse sempre constante em 200 mg. Esta mistura foi feita a fim de evitar quaisquer problemas de transferência de massa e calor (Satterfield, 1980).

A massa foi colocada no reator e este acoplado ao módulo experimental, que foi totalmente purgado, e o catalisador foi tratado com He a 100 ml min^{-1} a temperatura ambiente durante 60 min, e em seguida aquecido a $277 \text{ }^\circ\text{C}$, com a mesma vazão de hélio, onde permaneceu durante 30 min. Após o pré-tratamento do catalisador, a mistura reagente previamente estabilizada, contendo $2\% \text{CH}_4/\text{ar}$ sintético, com vazão volumétrica de 100 ml min^{-1} foi enviada ao reator, e a primeira análise cromatográfica feita após 15 min de reação. A reação foi acompanhada por no mínimo 20 h e as análises cromatográficas feitas a cada 15 min nas primeiras 5 h (para avaliar melhor o período de ativação/desativação), e a cada 30 min no período restante.

A reação foi realizada em quatro temperaturas diferentes, 277, 304, 325 e $347 \text{ }^\circ\text{C}$, cujos dados permitiram calcular a energia de ativação aparente referente a cada catalisador analisado. Em cada teste foram utilizados catalisadores novos, para que o período de ativação/desativação pudesse ser bem analisado sem que sofresse nenhuma interferência de reações precedentes. A vazão volumétrica da mistura reagente $2\% \text{CH}_4/\text{ar}$ sintético foi de 100 ml min^{-1} durante todos os experimentos.

Após o período de reação (mínimo 20 h) do catalisador testado na temperatura de $277 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriou-se o reator até $177 \text{ }^\circ\text{C}$ e variou-se a temperatura até $477 \text{ }^\circ\text{C}$ em intervalos de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando as mesmas condições reacionais. Este processo foi acompanhado através de análises cromatográficas feitas a cada 15 min, as quais possibilitaram determinar a taxa de oxidação do metano, a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial nos regimes cinético e difusivo, e também a temperatura de transição entre os regimes cinético e de transferência de massa.

Para determinar a ordem de reação em relação ao CH_4 , O_2 , CO_2 e H_2O foram utilizados catalisadores frescos (sem reação), que foram tratados com He a 100 ml min^{-1} a temperatura ambiente durante 60 min, e em seguida aquecidos a 277°C , com a mesma vazão de hélio, onde permaneceram durante 30 min. Após o pré-tratamento, os mesmos foram ativados através da reação de oxidação total do metano a 277°C por no mínimo 20 h com mistura reagente contendo $2\% \text{CH}_4/\text{ar}$ sintético e vazão volumétrica de 100 ml min^{-1} .

Após este processo, introduziram-se no reator diferentes misturas reagentes, variando a concentração de um dos componentes e mantendo os demais constantes, como mostra a Tabela 5.12. As razões O_2/CH_4 foram variadas de 2 a 10 para a determinação da ordem em relação ao CH_4 e ao O_2 , e permaneceram iguais a 5 para os experimentos em relação ao CO_2 e à H_2O .

Para as misturas reagentes utilizaram-se os gases metano, oxigênio e dióxido de carbono, e a água foi adicionada ao sistema através de uma corrente de hélio saturada com vapor d'água na temperatura desejada utilizando borbulhador e condensador, como mostra a Figura 5.19. O controle da concentração de água no sistema foi feito através do monitoramento da temperatura do condensador e da corrente de hélio.

Tabela 5.12 - Misturas reagentes utilizadas na determinação da ordem de reação em relação ao CH_4 , O_2 , CO_2 e H_2O

misturas reagentes	fluxo ($ml\ min^{-1}$)			
	CH_4	O_2	CO_2	H_2O^1
1	1,0-5,0	10,0	-	-
2	1,0	2,0-10,0	-	-
3	1,0	5,0	0,1-0,5	~ 3,0
4	1,0	5,0	0,2	~3,0-10,0

¹fluxo de He saturado com H_2O ($23^\circ C$)

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.4 Atividade dos catalisadores

A atividade dos catalisadores foi testada para todos os sólidos em quatro temperaturas diferentes, 277, 304, 325 e 347 °C. A reação foi conduzida tal como descrito no item 5.1.2 e a taxa calculada de acordo com as equações apresentadas no Apêndice D. Os resultados da atividade dos catalisadores contendo Pd:Au/ ZrO_2 e Pt:Au/ ZrO_2 em diferentes razões mássicas são apresentados nos itens a seguir. Os resultados da conversão do CH_4 (%) para as duas séries de catalisadores são apresentados no Apêndice D - Atividade dos catalisadores.

5.1.4.1 Catalisadores contendo Pd:Au/ ZrO_2

Os resultados da taxa de oxidação total do metano para os catalisadores contendo Pd:Au/ ZrO_2 são apresentados na Tabela 5.13, os quais indicam ter uma

grande dependência deste parâmetro com a temperatura, sendo muito acentuada para catalisadores que contém paládio em sua composição.

Tal como descrito no item 2.3, sabe-se que o ouro não é um metal ativo para esta reação, e isto foi comprovado através de sua baixa atividade para a faixa de temperatura estudada. Porém, para os catalisadores bimetálicos Pd:Au a adição do ouro, em qualquer proporção, influencia significativamente a atividade dos catalisadores. Isto pode estar relacionado ao fato do ouro ser um inibidor de reações indesejadas, tal como descrito no trabalho desenvolvido por Gluhoi e colaboradores (2004). Para todos os testes realizados, CO₂ e H₂O foram os únicos produtos de reação observados e não se observa desativação.

Tabela 5.13 - Média, após 5 h de reação, da taxa de reação da oxidação do metano ($r_{CH_4} \times 10^{-6}$ mol CH₄/g s) para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO₂

Catalisador	T=277 °C	T=304 °C	T=325 °C	T=347 °C
Pd/ZrO₂	1,41	4,29	6,12	7,79
8Pd:1Au/ZrO₂	4,44	8,74	18,00	25,76
4Pd:1Au/ZrO₂	3,91	6,53	11,49	19,07
2Pd:1Au/ZrO₂	3,85	6,85	11,39	17,49
1Pd:1Au/ZrO₂	3,78	7,39	14,65	24,81
1Pd:2Au/ZrO₂	4,29	8,43	12,17	30,89
1Pd:4Au/ZrO₂	4,08	8,10	16,22	22,02
1Pd:8Au/ZrO₂	4,40	7,71	13,77	27,62
Au/ZrO₂	0,38	0,36	0,51	1,20

Fonte: Elaborada pela autora

Vale ressaltar que os valores apresentados na Tabela 5.13 e na Tabela 5.16 são valores médios calculados a partir da 5^a hora de reação, cujos cálculos desconsideram os efeitos do período transiente na atividade catalítica. O comportamento da taxa de reação, para todos os sólidos, durante o período transiente é apresentado no Apêndice E - Período de ativação/desativação e discutido no item 5.1.5.

Para obter os valores da taxa de giro (TOR) e do tamanho das partículas metálicas, foram utilizadas as equações apresentadas no Apêndice B. Na Tabela 5.14 e na Figura 5.21 é mostrada a relação entre o tamanho médio das partículas metálicas de Pd, dos sólidos da série Pd:Au, com os valores de TOR obtidos a 277, 304, 325 e 347°C. Os valores dos diâmetros médios variaram de 2,1 a 14,7 nm, enquanto que os valores de TOR medidos a 277°C variaram de $9,2 \times 10^{-3}$ a $5,9 \times 10^{-2}$ s⁻¹, para os sólidos

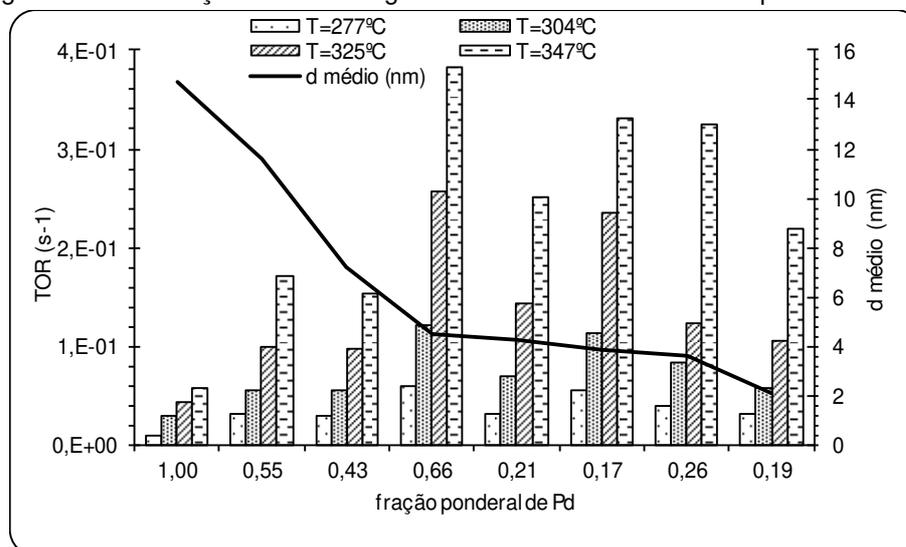
que contém Pd em sua composição, e foi igual a $3,4 \times 10^{-3}$ para o catalisador monometálico Au/ZrO₂. Para medidas realizadas a 304 °C, as taxas de giro variaram de $2,9 \times 10^{-2}$ a $1,2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pd em sua composição, sendo igual a $3,3 \times 10^{-3}$ para o catalisador monometálico Au/ZrO₂. A 325°C, as taxas de giro variaram de $4,3 \times 10^{-2}$ a $2,6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pd em sua composição, sendo igual a $4,8 \times 10^{-3}$ para o catalisador monometálico Au/ZrO₂. Finalmente, a 347°C, as taxas de giro variaram de $5,7 \times 10^{-2}$ a $3,8 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pd em sua composição, sendo igual a $1,2 \times 10^{-2}$ para o catalisador monometálico Au/ZrO₂.

Tabela 5.14 - Diâmetro médio das partículas de Pd e taxa de giro em diferentes temperaturas

catalisador	fração ponderal de Pd	d (nm)	TOR ($\text{s}^{-1} \times 10^{-2}$)			
			T=277°C	T=304°C	T=325°C	T=347°C
Pd/ZrO₂	1,00	14,7	0,9	2,9	4,3	5,7
8Pd:1Au/ZrO₂	0,66	4,5	5,9	12,0	25,8	38,3
4Pd:1Au/ZrO₂	0,55	11,6	3,1	5,5	9,9	17,1
2Pd:1Au/ZrO₂	0,43	7,2	3,0	5,6	9,7	15,3
1Pd:1Au/ZrO₂	0,21	4,3	3,1	6,9	14,3	25,1
1Pd:2Au/ZrO₂	0,26	3,6	4,0	8,3	12,3	32,5
1Pd:4Au/ZrO₂	0,17	3,8	5,5	11,3	23,6	33,2
1Pd:8Au/ZrO₂	0,19	2,1	3,1	5,7	10,6	22,0
Au/ZrO₂	0,00	-	0,3	0,3	0,4	1,2

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.21 - Variação da taxa de giro com o tamanho médio das partículas de Pd



Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos dados representados na Tabela 5.14 e na Figura 5.21, pode-se observar que não existe nenhuma correlação entre o tamanho médio das partículas metálicas de Pd e os valores de TOR, o que sugere que a reação oxidação de CH₄ é insensível à estrutura do catalisador. No entanto, é possível observar que os sólidos bimetálicos apresentam valores de TOR maiores do que o sólido Pd/ZrO₂, o que é um indicativo de que a TOR, para catalisadores que contém Pd em sua composição, é função apenas do número de sítios ativos dispostos na superfície do catalisador, e não da disposição dos átomos na superfície.

O conceito e a distinção entre reações sensíveis e insensíveis à estrutura do catalisador foram descritos por Boudart (1969), cujo entendimento estabeleceu que para reações insensíveis à estrutura do catalisador, a taxa de giro permanece constante, independentemente da estrutura cristalina e do tamanho das partículas.

A Tabela 5.15 apresenta os valores comparativos da taxa de giro e do tamanho das partículas metálicas obtidos por diferentes autores para diversos catalisadores de Pd, cujos resultados obtidos neste trabalho encontram-se dentro da faixa de valores determinada por vários pesquisadores.

Tabela 5.15 - Valores comparativos da taxa de giro e do tamanho das partículas metálicas para diversos catalisadores de Pd

teor metálico	suporte	TOR ¹ (s ⁻¹)	d (nm)	referência
0,04	Al ₂ O ₃	7×10 ⁻³ a 1×10 ⁻¹	1,4 a 5,6	Yao (1980)
0,20 a 0,50	Al ₂ O ₃	1×10 ⁻⁴ a 2×10 ⁻¹	1 a 30	Hicks (1990a, 1990b)
-	-	3×10 ⁻³	3	Oh (1991)
1,95	γ+δ-Al ₂ O ₃	3×10 ⁻²	16	Briot (1991)
0,88 a 5,00	γ+δ-Al ₂ O ₃ e SiO ₂	1×10 ⁻⁴ a 2×10 ⁻²	2 a 80	Baldwin (1990)
0,77 a 10,00	γ-Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e Si- Al ₂ O ₃	2×10 ⁻² a 8×10 ⁻²	2 a 110	Ribeiro (1994)
0,86 a 5,00	γ-Al ₂ O ₃ e ZrO ₂	3×10 ⁻² a 18×10 ⁻²	3 a 9	Fujimoto (1998)
0,50 a 4,00	γ-Al ₂ O ₃ e ZrO ₂	1,2×10 ⁻² a 7,1×10 ⁻²	2 a 12	Santos (2003)
0,70 a 4,00	ZrO ₂	6×10 ⁻² a 4×10 ⁻¹	4 a 141	Quintana (2008)
0,40 a 3,02	ZrO ₂	9,2×10 ⁻³ a 5,9×10 ⁻²	2,1 a 14,7	este trabalho

¹ todos os valores de taxa de giro foram corrigidos para a temperatura de 277 °C.

Fonte: Adaptado de Quintana (2008)

5.1.4.2 Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO₂

Os resultados da taxa de oxidação total do metano para os catalisadores contendo Pt:Au/ZrO₂ são apresentados na Tabela 5.16. Ao contrário do que foi

observado para os catalisadores da série Pd:Au, os catalisadores da série Pt:Au apresentaram menor atividade com a adição do Au, em qualquer proporção, quando comparado ao catalisador Pt/ZrO₂. Isto pode estar relacionado ao estado que o ouro se encontra na superfície do catalisador, como óxido de ouro ou ouro metálico. No trabalho desenvolvido por Wolf (2002) constatou-se que o óxido de ouro formou partículas amorfas, o que pode estar associado ao decréscimo da atividade catalítica observada nos catalisadores Pt:Au/ZrO₂.

Tabela 5.16 - Média, após 5 h de reação, da taxa de reação da oxidação do metano ($r_{CH_4} \times 10^{-6}$ mol CH₄/g s) para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂

catalisador	T=277 °C	T=304 °C	T=325 °C	T=347 °C
Pt/ZrO₂	1,39	2,00	2,83	4,91
8Pt:1Au/ZrO₂	0,44	0,35	0,70	1,87
4Pt:1Au/ZrO₂	0,34	0,57	0,58	1,54
2Pt:1Au/ZrO₂	0,25	0,42	0,52	1,67
1Pt:1Au/ZrO₂	0,29	0,46	0,61	1,39
1Pt:2Au/ZrO₂	0,36	0,60	0,74	1,11
1Pt:4Au/ZrO₂	0,52	0,72	1,01	1,82
1Pt:8Au/ZrO₂	0,52	0,82	1,06	1,68
Au/ZrO₂	0,38	0,36	0,51	1,20

Fonte: Elaborada pela autora

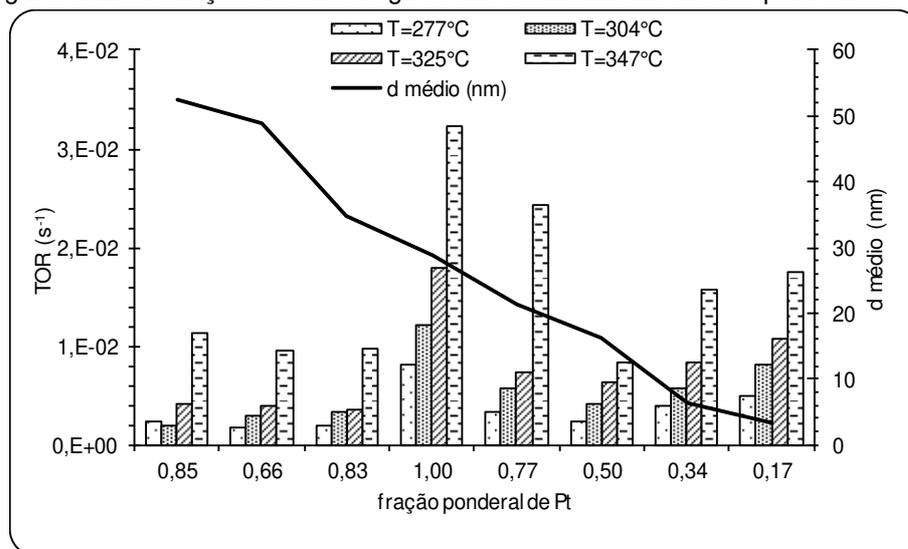
De acordo com Yamada (2006), o ouro apresenta interesse catalítico quando as partículas se encontram em escala nanométrica, pois a razão dos átomos da superfície, importante para a atividade catalítica, torna-se maior quando comparado com a fase *bulk* do ouro. Ou seja, partículas de ouro abaixo de 10 nm suportadas sobre óxidos metálicos são ativas para muitas reações a baixas temperaturas.

Por outro lado, em trabalho desenvolvido por Wolf (2002) constatou-se que a atividade catalítica de catalisadores de ouro suportados não está relacionada unicamente ao tamanho da partícula, mas também à natureza do suporte, o qual influencia o mecanismo da reação, o que ainda não é muito claro para este tipo de catalisadores. Estas conclusões também foram publicadas por Casaletto (2006), que indicou que vários fatores podem afetar a atividade de catalisadores de ouro suportados, tais como tamanho das partículas de ouro, estado de oxidação do ouro,

natureza do suporte (estado e estrutura), interface Au-suporte e o método de preparação.

Na Figura 5.22 é mostrada a relação entre o tamanho médio das partículas metálicas de Pt, dos sólidos da série Pt: Au, com os valores de TOR obtidos a 277, 304, 325 e 347°C. Os valores dos diâmetros médios variaram de 3,2 a 52,4 nm, enquanto que os valores de TOR medidos a 277°C variaram de $1,77 \times 10^{-3}$ a $8,05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pt em sua composição. Para medidas realizadas a 304 °C, as taxas de giro variaram de $1,94 \times 10^{-3}$ a $1,22 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pt em sua composição. A 325°C, as taxas de giro variaram de $3,49 \times 10^{-3}$ a $1,79 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pt em sua composição. A 347°C, as taxas de giro variaram de $8,39 \times 10^{-3}$ a $3,23 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, para os sólidos que contém Pt em sua composição.

Figura 5.22 - Variação da taxa de giro com o tamanho médio das partículas de Pt



Fonte: Elaborada pela autora

Tal como exposto para os catalisadores da série Pd:Au, não existe nenhuma correlação entre o tamanho médio das partículas metálicas de Pt e os valores de TOR, o que sugere que a reação oxidação de CH_4 é insensível à estrutura.

5.1.5 Período de ativação/desativação

Neste item, apresenta-se o comportamento período transiente nos catalisadores testados, sendo as condições experimentais utilizadas iguais às descritas no item 5.1.2. Através dos resultados obtidos, percebe-se que as

características de cada metal determinam se o sólido testado apresenta período de ativação ou desativação até atingir o estado estacionário.

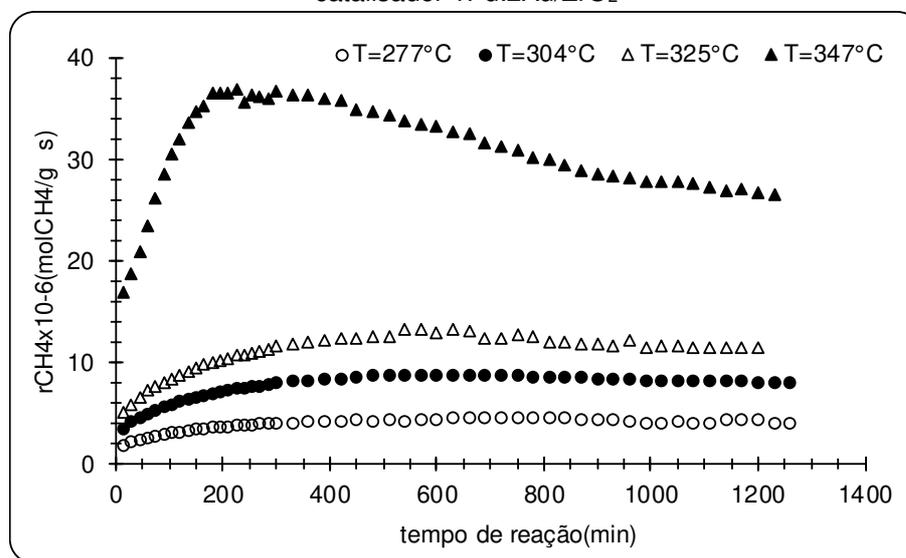
5.1.5.1 Catalisadores contendo Pd: Au/ZrO₂

A Figura 5.23 apresenta os resultados da taxa de oxidação do CH₄ (mol CH₄ g⁻¹ s⁻¹) em função do tempo de reação, onde observa-se o comportamento do período transiente até que a reação atinja o estado estacionário.

Este comportamento foi observado nas quatro temperaturas de reação utilizadas para que os sólidos pudessem ser testados, 277, 304, 325 e 347°C, sendo muito mais acentuado para o experimento realizado na maior temperatura. O período correspondente ao período de ativação foi muito próximo para todas as temperaturas, em torno de 5 h, tempo que foi considerado para os cálculos de atividade.

Para catalisadores de Pd suportados, o período transiente é caracterizado por um período de ativação, ou seja, aumento da taxa de reação até que o estado estacionário seja atingido.

Figura 5.23 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano a várias temperaturas para o catalisador 1Pd:2Au/ZrO₂



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com trabalho desenvolvido por Marceau (1996) e colaboradores, esta é uma característica de catalisadores preparados a partir de precursores clorados, que no início da reação tem inibição da taxa devido a presença dos íons

cloro, que são removidos gradualmente no decorrer da reação, até a completa remoção, que segundo os pesquisadores corresponde ao estado estacionário.

Santos (2003) estudou a oxidação total do metano sobre catalisadores de paládio suportados sobre ZrO_2 e Al_2O_3 , e concluiu que a adição de H_2O , CO_2 ou ambos, não altera o período de ativação do catalisador. Por este motivo, não foi avaliada a influência destas misturas neste trabalho. O autor concluiu ainda que o cloro é totalmente removido com o tratamento térmico, calcinação e redução em catalisadores metálicos suportados em ZrO_2 , motivo pelo qual não foi avaliado o percentual de cloro presente nos catalisadores estudados neste trabalho.

De acordo com os resultados obtidos para os outros catalisadores da série Pd:Au/ ZrO_2 (Apêndice E), a adição do ouro não interferiu no período de ativação, uma vez que o catalisador Au/ ZrO_2 , mesmo sendo preparado a partir de precursor clorado, apresenta um leve período de desativação.

O comportamento da atividade de catalisadores de ouro suportados foi considerado no trabalho desenvolvido por Bollinger (1996), onde constatou-se que os sólidos preparados a partir do precursor $AuCl_3$ apresentam período de desativação. Este período foi mais acentuado para os catalisadores que foram pré-tratados por redução a alta temperatura ($500^\circ C$), seguido de calcinação a $400^\circ C$ e de redução a baixa temperatura ($200^\circ C$). Para os sólidos que foram apenas calcinados a $400^\circ C$ a diferença entre a taxa inicial e a taxa no estado estacionário foi pequena.

5.1.5.2 Catalisadores contendo Pt:Au/ ZrO_2

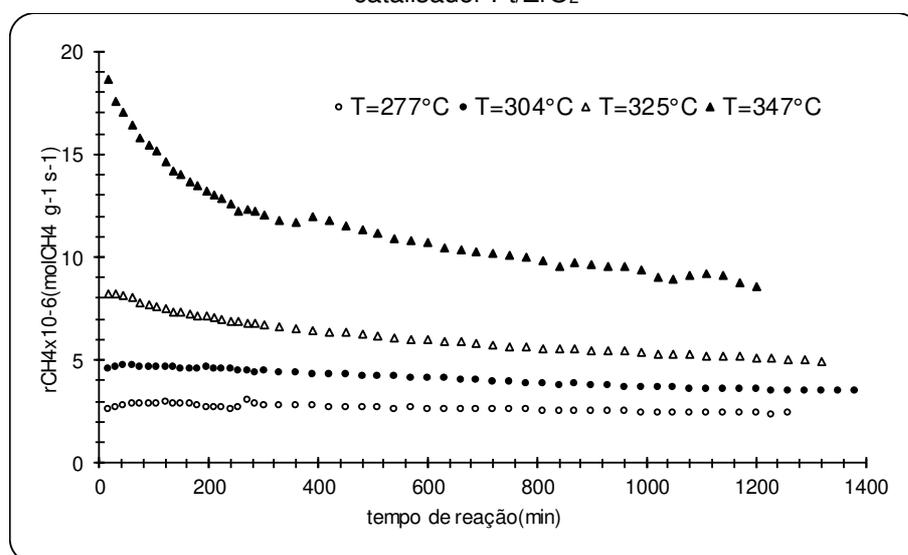
A Figura 5.24 apresenta os resultados da taxa de oxidação do CH_4 ($mol\ CH_4\ g^{-1}\ s^{-1}$) em função do tempo de reação, onde observa-se o comportamento do período transiente até que a reação atinja o estado estacionário.

Para catalisadores de Pt suportados, o período transiente é caracterizado por um período de desativação, ou seja, diminuição da taxa de reação da oxidação do metano até que o estado estacionário seja atingido.

O período de desativação foi observado nas quatro temperaturas de reação testadas, 277, 304, 325 e $347^\circ C$, sendo muito mais acentuado para os experimentos realizados nas duas maiores temperaturas. Para os experimentos realizados a $277^\circ C$ este comportamento foi praticamente imperceptível, mesmo assim, considerou-se para os cálculos de atividade os valores obtidos após 5 h de reação, tempo observado até que a reação atingisse o estado estacionário.

De acordo com os resultados do trabalho desenvolvido por Passos (2006) para catalisadores 1,5%Pt/ZrO₂ preparados a partir de precursores clorados, o metano adsorve dissociativamente nos sítios da superfície da platina, formando átomos de carbono e hidrogênio. A formação de carbono na superfície do metal explicaria o período de desativação observado para estes catalisadores, devido à formação de sinterização, sendo mais acentuada para temperaturas maiores.

Figura 5.24 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano várias temperaturas para o catalisador Pt/ZrO₂



Fonte: Elaborada pela autora

Em outro trabalho, Marceau (1996) preparou catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ a partir de dois precursores H₂PtCl₆ e Pt(NH₃)₄(OH)₂, com percentagem de metal variando de 1,4 a 2,9 em peso, os quais foram reduzidos em fluxo de H₂ em temperaturas diferentes. Os catalisadores preparados a partir do precursor Pt(NH₃)₄(OH)₂ e que foram reduzidos a 350 °C apresentaram período de desativação. O mesmo não foi observado para os catalisadores reduzidos a 500 °C, que mostraram ter um período de ativação, independentemente do precursor utilizado.

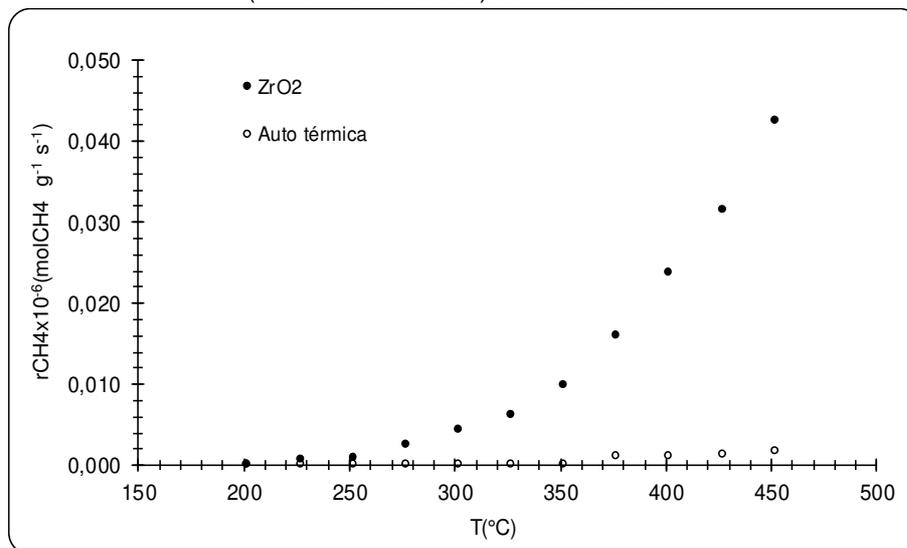
Desta forma, conclui-se que o período de desativação observado para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂ pode ser explicado por dois argumentos: temperatura de tratamento dos sólidos durante a redução, que foi de 300°C; e temperatura reacional acima de 300 °C. Os resultados para outros catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂ são apresentados no Apêndice E.

5.1.6 Influência da temperatura

Nesta pesquisa não foram objetos de estudo os princípios de transferência de massa e calor durante o decorrer da reação. Desta forma, a atividade catalítica dos sólidos foi estudada unicamente em regime cinético, o qual foi determinado através da atividade de cada catalisador em função da temperatura. Para definir a temperatura onde ocorre a transição entre os regimes cinético e difusivo, os experimentos foram conduzidos de 177 a 452 °C.

A Figura 5.25 apresenta os perfis da taxa de reação da oxidação total do metano para a reação autotérmica e sobre o suporte, com fluxo total de 100 ml min⁻¹ (2%CH₄/ar sintético). Estes perfis indicam que a reação em estudo não é autocatalítica na faixa de temperatura estudada, e que o suporte (ZrO₂) não apresenta atividade nestas mesmas condições. Estes perfis também foram analisados para as duas séries de catalisadores em estudo, como podem ser avaliados nos itens a seguir.

Figura 5.25 - Oxidação total do CH₄ em função da temperatura com fluxo total de 100 ml min⁻¹ (2%CH₄/ar sintético) sem catalisador

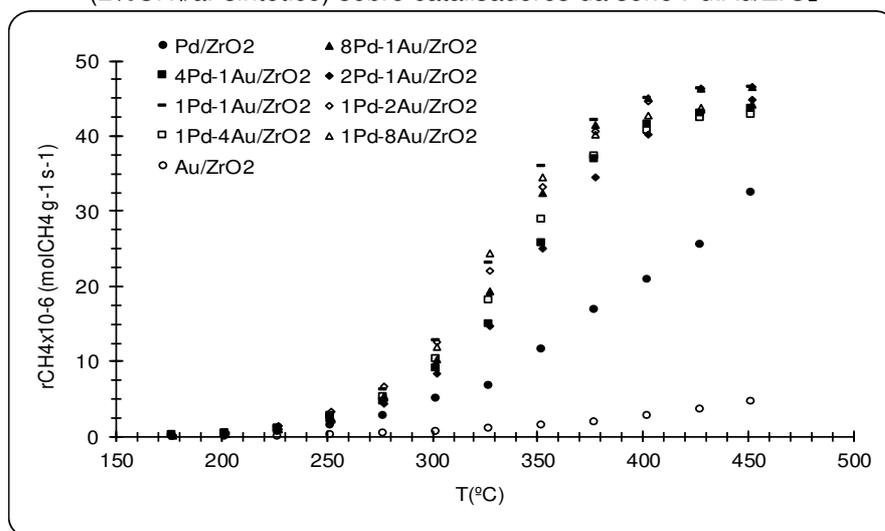


Fonte: Elaborada pela autora

5.1.6.1 Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO₂

Na Figura 5.26 são mostrados os perfis da taxa de reação da oxidação total do metano para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO₂, com fluxo total de 100 ml min⁻¹ (2%CH₄/ar sintético). Estes perfis indicam a forte dependência dos catalisadores que contém Pd com a faixa de temperatura analisada, de 177 a 452 °C. O comportamento da atividade observado para os catalisadores desta série foi explicado no item 5.1.4.1.

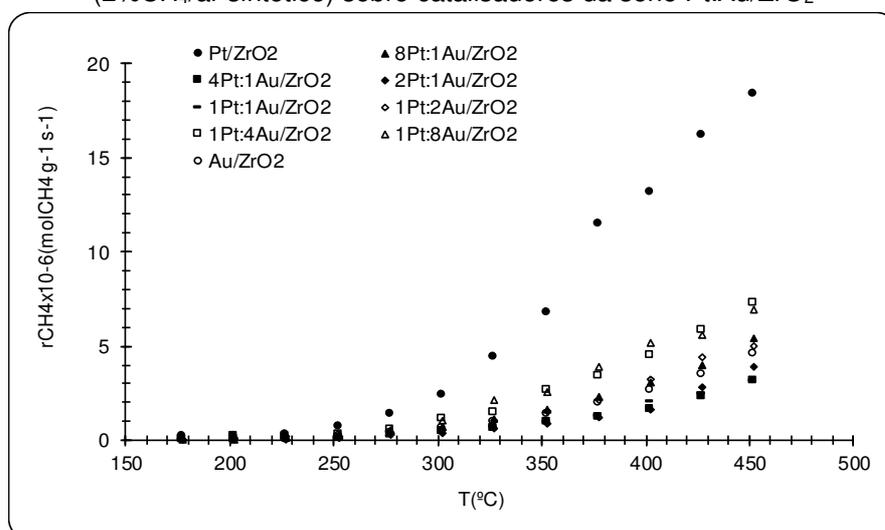
Figura 5.26 - Oxidação total do CH₄ em função da temperatura com fluxo total de 100 ml min⁻¹ (2%CH₄/ar sintético) sobre catalisadores da série Pd: Au/ZrO₂



5.1.6.2 Catalisadores contendo Pt: Au/ZrO₂

Na Figura 5.27 são mostrados os perfis da taxa de reação da oxidação total do metano para os catalisadores da série Pt: Au/ZrO₂, com fluxo total de 100 ml min⁻¹ (2%CH₄/ar sintético). Estes perfis indicam que os catalisadores desta série, quando comparados aos da série Pd: Au/ZrO₂, não apresentam grande dependência com a temperatura no intervalo estudado. O comportamento da atividade observado para os catalisadores desta série foi explicado no item 5.1.4.2.

Figura 5.27 - Oxidação total do CH₄ em função da temperatura com fluxo total de 100 ml min⁻¹ (2%CH₄/ar sintético) sobre catalisadores da série Pt: Au/ZrO₂



Através da influência da temperatura, obteve-se dados suficientes para que a análise da transição entre os regimes cinético e difusivo pudesse ser realizada. Para todos os catalisadores, a temperatura de transição ficou em torno de 377 °C, o que garantiu que os experimentos realizados para a análise da atividade catalítica estavam em regime cinético. A metodologia utilizada nesta análise está descrita no item 5.1.3.

5.1.7 Energia de ativação aparente

Neste item, são apresentados os valores de energia de ativação aparente obtidos para as duas séries de catalisadores a partir das condições experimentais descritas no item 5.1.3.

A energia de ativação aparente (E_a) foi determinada através da relação de Arrhenius (equação 5.1) a partir dos valores de taxa de reação obtidos a 277, 304, 325 e 347 °C.

$$r_{CH_4} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.1)$$

onde:

r_{CH_4} = taxa de conversão do metano ($\text{mol CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$);

A = fator pré-exponencial ($\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$);

E_a = energia de ativação aparente (kJ mol^{-1})

R = constante universal dos gases ideais ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura de reação(K).

A temperatura de transição entre os regimes cinético e difusivo foi avaliada de 177 a 452 °C com o intuito de verificar em qual temperatura a reação torna-se controlada pelo fenômeno de transferência de massa. O valor médio da temperatura de transição para todos os catalisadores, séries Pd:Au e Pt:Au, foi de 377 °C, portanto, considerou-se que abaixo deste valor a reação de oxidação total do metano ocorre no regime cinético.

5.1.7.1 Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO₂

Na Tabela 5.17 são mostrados os valores de energia de ativação aparente determinados, por diferentes autores, para catalisadores de Pd suportados. As variações nos valores da energia de ativação aparente da reação de oxidação total do metano sobre catalisadores de Pd/ZrO₂ e Pd/Al₂O₃ são pequenas, o que permite

concluir que a energia de ativação aparente é independente da forma estrutural dos catalisadores.

Tabela 5.17 - Valores comparativos da energia de ativação aparente para diversos catalisadores de Pd

tamanho de partícula (nm)	E_a (kJ mol ⁻¹)	referência
1,4 a 5,6	71 a 84	Yao (1980)
1 a 30	110 a 125	Hicks (1990a, 1990b)
2 a 80	80 a 160	Baldwin (1990)
2 a 110	75 a 90	Ribeiro (1994)
2 a 12	81 a 110	Santos (2003)
4 a 141	68 a 85	Quintana (2008)
2,1 a 14,7	61,8 a 77,4	Este trabalho

Fonte: Adaptado de Ribeiro (1994) e Quintana (2008)

De acordo com os resultados de energia de ativação aparente determinados neste trabalho (Tabela 5.18), a faixa de variação encontra-se de 61,8 a 77,4 kJ mol⁻¹ para os catalisadores que possuem paládio em sua composição, os quais apresentam tamanho de partícula variando de 2,1 a 14,7 nm.

O fato do catalisador Au/ZrO₂ apresentar maior energia de ativação não influenciou nos valores obtidos para os catalisadores bimetálicos Pd:Au, uma vez que estes valores permaneceram muito próximos da energia de ativação para o catalisador Pd/ZrO₂.

A Tabela 5.19 apresenta a energia de ativação para os regimes cinético e difusivo para os catalisadores da série Pd:Au. No regime cinético, a energia de ativação variou de 69,4 a 75,1 kJ mol⁻¹ para os sólidos bimetálicos, e foi igual a 62,0 e 60,7 para os monometálicos, Pd/ZrO₂ e Au/ZrO₂, respectivamente. Estes valores são similares aos determinados por Quintana (2008), entre 68 e 85 kJ mol⁻¹, por Ribeiro (1994), entre 71 e 84 kJ mol⁻¹ e por Yao (1980), entre 75 e 90 kJ mol⁻¹. No regime difusivo, a energia de ativação variou entre 10,7 e 19,1 kJ mol⁻¹ para os sólidos bimetálicos, e foi igual a 39,7 e 49,7 para os monometálicos, Pd/ZrO₂ e Au/ZrO₂, respectivamente. Quintana (2008) determinou valores entre 30 e 50 kJ mol⁻¹, cuja média da razão entre as energias de ativação no regime cinético e difusivo ficou em torno de 1,9. Neste trabalho, a média para os catalisadores monometálicos foi de 1,4.

Tabela 5.18 - Energia de ativação aparente para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO₂

catalisador	E_a(kJ mol⁻¹)
Pd/ZrO₂	69,0
8Pd:1Au/ZrO₂	73,7
4Pd:1Au/ZrO₂	64,8
2Pd:1Au/ZrO₂	61,8
1Pd:1Au/ZrO₂	77,4
1Pd:2Au/ZrO₂	76,4
1Pd:4Au/ZrO₂	70,9
1Pd:8Au/ZrO₂	74,0
Au/ZrO₂	83,1

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.19 - Energia de ativação nos regimes cinético e difusivo para os catalisadores da série Pd:Au

catalisador	E_{ac}inético(kJ mol⁻¹)	E_{ad}ifusivo(kJ mol⁻¹)
Pd/ZrO₂	62,0	39,7
8Pd:1Au/ZrO₂	73,4	11,6
4Pd:1Au/ZrO₂	70,6	14,2
2Pd:1Au/ZrO₂	69,4	19,1
1Pd:1Au/ZrO₂	70,8	10,8
1Pd:2Au/ZrO₂	70,5	12,9
1Pd:4Au/ZrO₂	71,2	13,0
1Pd:8Au/ZrO₂	75,1	10,7
Au/ZrO₂	60,7	49,7

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.7.2 Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO₂

Os resultados de energia de ativação aparente para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂ são mostrados na Tabela 5.20, onde percebe-se que a variação está entre 45,8 e 71,5 kJ mol⁻¹ para todos os catalisadores da série.

Na literatura consultada, não se encontrou o comportamento da energia de ativação aparente para catalisadores de Pt/ZrO₂ utilizados para a reação de combustão total do metano. Entretanto, Muto (1996) estudou esta reação utilizando catalisadores com 0,2%Pt, suportados em SiO₂, Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃, obtendo valores de energia de ativação aparente iguais a 139, 87 e 54 kJ mol⁻¹, respectivamente, onde concluiu que os valores de energia de ativação aparente para catalisadores de platina dependem do suporte utilizado.

O valor de energia de ativação aparente para o sólido monometálico, Pt/ZrO₂, está muito próximo do valor determinado Muto (1996) para o catalisador Pt/SiO₂-Al₂O₃. Ainda de acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.20,

percebe-se que a adição do ouro aos sólidos contendo platina não interferiu de forma significativa os valores de E_a , cujo comportamento indica que a energia de ativação aparente independe da forma estrutural dos catalisadores.

Tabela 5.20 - Energia de ativação aparente para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂

catalisador	E_a(kJ mol⁻¹)
Pt/ZrO₂	50,3
8Pt:1Au/ZrO₂	58,5
4Pt:1Au/ZrO₂	55,2
2Pt:1Au/ZrO₂	71,5
1Pt:1Au/ZrO₂	59,8
1Pt:2Au/ZrO₂	46,4
1Pt:4Au/ZrO₂	49,4
1Pt:8Au/ZrO₂	45,8
Au/ZrO₂	83,1

Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 5.21 apresenta a energia de ativação para os regimes cinético e difusivo para os catalisadores da série Pt:Au. No regime cinético, a energia de ativação variou de 44,4 a 59,2 kJ mol⁻¹ para os sólidos bimetálicos, e foi igual a 62,4 e 60,7 para os monometálicos, Pt/ZrO₂ e Au/ZrO₂, respectivamente. No regime difusivo, a energia de ativação variou entre 28,2 e 63,3 kJ mol⁻¹ para os sólidos bimetálicos, e foi igual a 25,5 e 49,7 para os monometálicos, Pt/ZrO₂ e Au/ZrO₂, respectivamente. A média da razão entre as energias de ativação no regime cinético e difusivo para os catalisadores monometálicos ficou em torno de 1,2.

Tabela 5.21 - Energia de ativação nos regimes cinético e difusivo para os catalisadores da série Pt:Au

catalisador	E_{ac}(kJ mol⁻¹)	E_{ad}(kJ mol⁻¹)
Pt/ZrO₂	62,4	25,5
8Pt:1Au/ZrO₂	52,3	44,5
4Pt:1Au/ZrO₂	48,9	53,9
2Pt:1Au/ZrO₂	49,1	63,3
1Pt:1Au/ZrO₂	44,4	44,5
1Pt:2Au/ZrO₂	56,2	51,0
1Pt:4Au/ZrO₂	59,2	39,7
1Pt:8Au/ZrO₂	51,5	28,2
Au/ZrO₂	60,7	49,7

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.8 Ordem de reação

Neste item, apresentam-se os valores de ordem de reação determinados em relação ao metano, oxigênio, dióxido de carbono e água a partir das condições experimentais descritas no item 5.1.3.

Inicialmente, fez-se uma análise da influência da vazão volumétrica na determinação da ordem de reação, cujos resultados para o catalisador Pd/ZrO₂ a 277 °C são apresentados na Tabela 5.22. Mantendo a razão O₂/CH₄ constante, os resultados obtidos sugerem que a ordem de reação é independente do fluxo da mistura reagente utilizado.

Os resultados da Tabela 5.22 indicam uma dependência da reação de, aproximadamente, ordem 0,7 em relação à concentração de metano, 0,2 em relação à concentração de oxigênio e -0,3 em relação à concentração de dióxido de carbono e água.

Tabela 5.22 - Ordem de reação em relação ao CH₄, O₂, CO₂ e à H₂O para o catalisador Pd/ZrO₂ a 277 °C

fluxo(ml min ⁻¹)	CH ₄ ¹	O ₂ ²	CO ₂ ³	H ₂ O ⁴
90	0,65	0,19	-0,32	-0,35
100	0,69	0,19	-0,28	-0,27
200	0,69	0,18	-0,27	-0,32

1

Condições experimentais para a vazão de 90 ml/min: relação O₂/CH₄ variando de 2 a 10, C_{CH₄,0} variando de 0,056 a 0,011.

Condições experimentais para a vazão de 100 ml/min: relação O₂/CH₄ variando de 2 a 10, C_{CH₄,0} variando de 0,05 a 0,01.

Condições experimentais para a vazão de 200 ml/min: relação O₂/CH₄ variando de 2 a 10, C_{CH₄,0} variando de 0,005 a 0,025.

2

Condições experimentais para a vazão de 90 ml/min: relação O₂/CH₄ variando de 2 a 10, C_{O₂,0} variando de 0,022 a 0,111.

Condições experimentais para a vazão de 100 ml/min: relação O₂/CH₄ variando de 2 a 10, C_{O₂,0} variando de 0,02 a 0,10.

Condições experimentais para a vazão de 200 ml/min: relação O₂/CH₄ variando de 2 a 10, C_{O₂,0} variando de 0,01 a 0,05.

3

Condições experimentais para a vazão de 90 ml/min: relação O₂/CH₄ igual a 5, C_{CO₂,0} variando de 0,001 a 0,005.

Condições experimentais para a vazão de 100 ml/min: relação O₂/CH₄ igual a 5, C_{CO₂,0} variando de 0,001 a 0,005.

Condições experimentais para a vazão de 200 ml/min: relação O₂/CH₄ igual a 5, C_{CO₂,0} variando de 0,0005 a 0,0024.

4

Condições experimentais para a vazão de 90 ml/min: relação O_2/CH_4 igual a 5, $C_{H_2O,0}$ variando de 0,012 a 0,025.

Condições experimentais para a vazão de 100 ml/min: relação O_2/CH_4 igual a 5, $C_{H_2O,0}$ variando de 0,006 a 0,021.

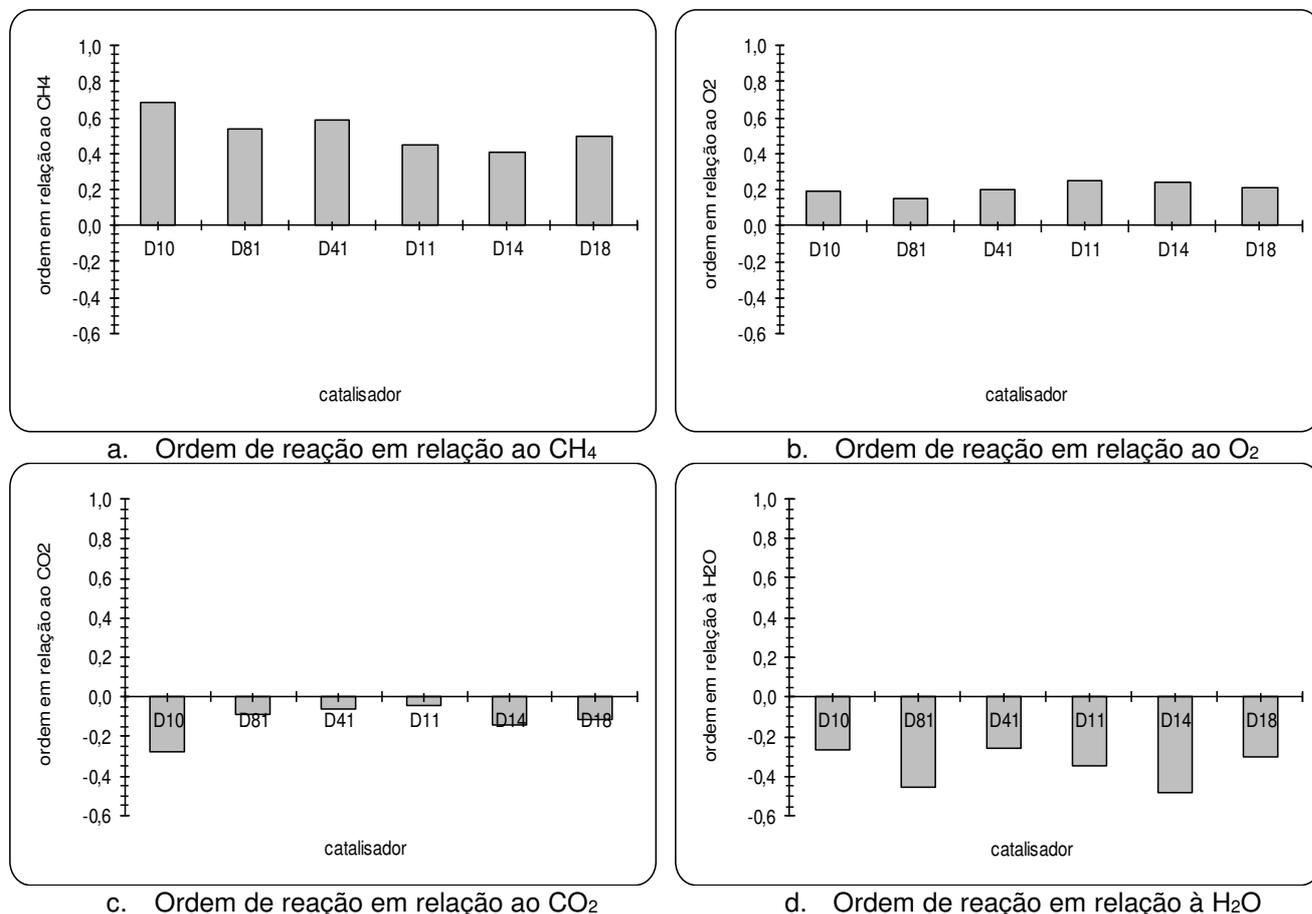
Condições experimentais para a vazão de 200 ml/min: relação O_2/CH_4 igual a 5, $C_{H_2O,0}$ variando de 0,078 a 0,186.

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.8.1 Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO₂

A Figura 5.28 apresenta os resultados de ordem de reação para todos os catalisadores da série Pd:Au, os quais sugerem uma dependência em relação ao CH_4 variando de 0,41 a 0,69, em relação ao O_2 de 0,15 a 0,25, em relação ao CO_2 de -0,28 a -0,04 e em relação à H_2O de -0,48 a -0,26. Estes resultados indicam que o CO_2 e a H_2O atuam de forma a diminuir a velocidade de reação, conforme observado nos trabalhos de Ribeiro (1994), Fujimoto (1998), Santos (2003) e Quintana (2008), resultados previamente apresentados na Tabela 2.1.

Figura 5.28 - Ordem de reação em relação ao CH_4 , O_2 , CO_2 e à H_2O para os catalisadores da série Pd:Au a 277 °C



Fonte: Elaborada pela autora

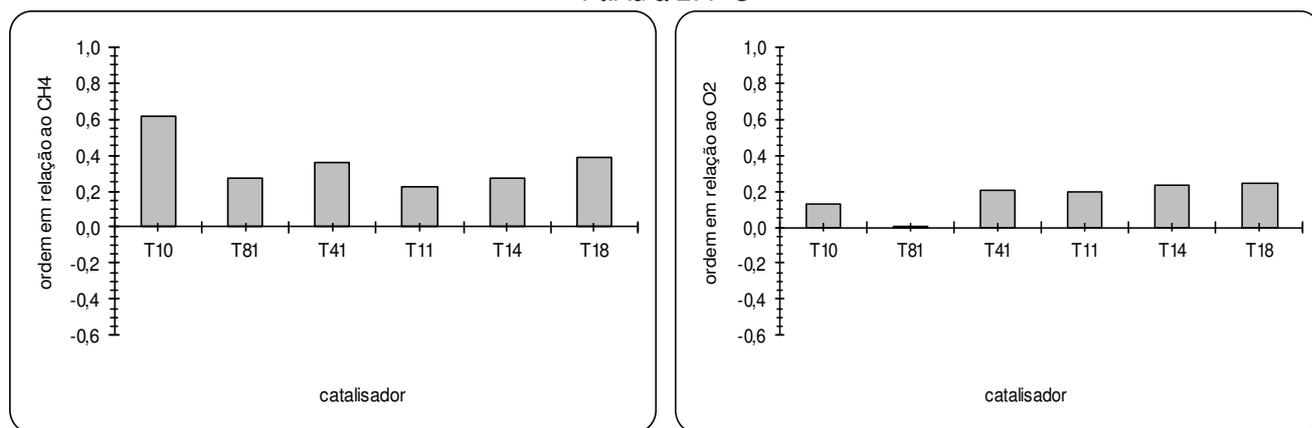
5.1.8.2 Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO₂

A Figura 5.29 apresenta os resultados de ordem de reação para todos os catalisadores da série Pt:Au, os quais sugerem uma dependência em relação ao CH₄ variando de 0,22 a 0,62, em relação ao O₂ de 0 a 0,24, em relação ao CO₂ de -0,22 a 0,56 e em relação à H₂O de -0,52 a -0,14.

Muto (1996) determinou a ordem de reação para a reação de oxidação total do metano a 277 °C sobre catalisadores 0,5%Pd suportados em SiO₂, Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃ sendo as ordens em relação ao metano de 0,46, 0,53 e 0,58, respectivamente, e em relação ao oxigênio 0,14, 0,18 e 0, respectivamente, concluindo que o suporte não influenciou de forma significativa nos valores de ordem de reação.

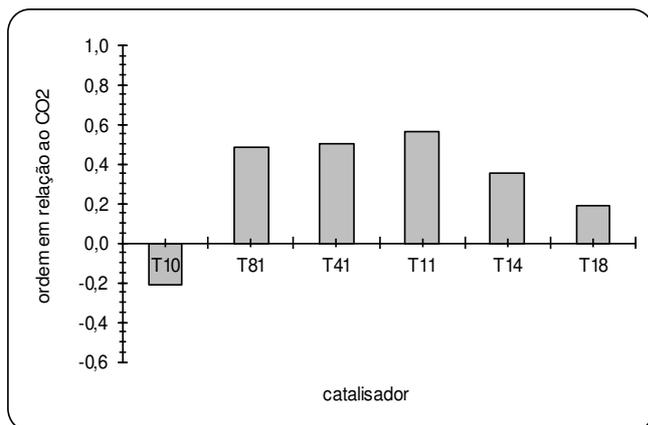
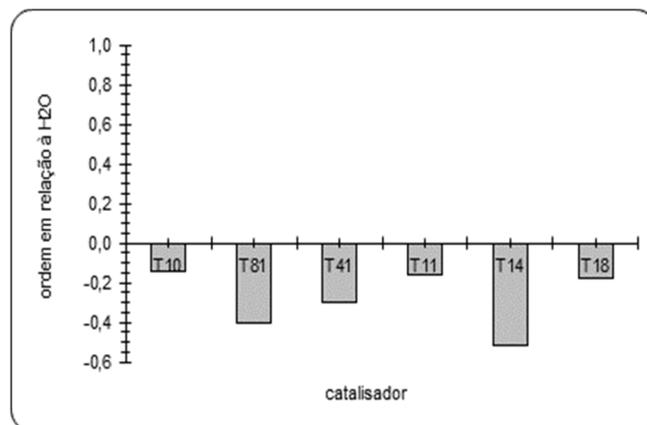
Ciuparu (2004) sugere que suportes com alta mobilidade de oxigênio, como o ZrO₂, podem apresentar resistência à inibição em relação à H₂O para catalisadores de paládio monometálicos. A razão para isto seria que o oxigênio do suporte e da água competiriam pelo mesmo sítio ativo, sendo observado para óxidos metálicos. Ou seja, o oxigênio do óxido metálico pode competir com a água localizada na superfície do paládio. Entretanto, para que isto ocorra, o óxido e as partículas de paládio devem estar em contato. Isto explicaria o resultado observado para a ordem de reação em relação à H₂O neste trabalho.

Figura 5.29 - Ordem de reação em relação ao CH₄, O₂, CO₂ e à H₂O para os catalisadores da série Pt:Au a 277°C



a. Ordem de reação em relação ao CH₄

b. Ordem de reação em relação ao O₂

c. Ordem de reação em relação ao CO₂d. Ordem de reação em relação à H₂O

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.9 Catalisador ótimo

A fim de selecionar o catalisador ótimo dentre os estudados, alguns critérios foram adotados:

1. O catalisador ótimo é aquele que apresenta a maior taxa de giro. A temperatura considerada para a análise foi 277°C, uma vez que o estudo cinético foi realizado nesta temperatura;
2. O catalisador ótimo é aquele que apresenta a menor energia de ativação aparente.

Considerando os dados apresentados na Tabela 5.23 e os dois critérios adotados, algumas análises podem ser realizadas para todos os catalisadores estudados:

- i. O catalisador com maior TOR foi o sólido com fração ponderal de Pd igual a 0,66, seguido pelo sólido com fração ponderal de Pd igual a 0,17. A diferença entre os valores de TOR para os dois sólidos analisados está em torno de 7%, o que impossibilita a escolha em função somente deste parâmetro;
- ii. O catalisador com menor energia de ativação aparente dentre os dois sólidos analisados no item i foi o sólido com fração ponderal de Pd igual a 0,17. A diferença entre os valores de energia de ativação aparente para os dois sólidos analisados no item i está em torno de 4%.

Com valores tão próximos, os quais podem estar associados, além da estrutura da superfície do sólido, também à possíveis erros experimentais, a decisão foi tomada em função de fatores econômicos.

Tabela 5.23 - Taxa de giro a 277°C e energia de ativação aparente para os catalisadores estudados

fração ponderal de metal		catalisador	TOR×10 ⁻² (s ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)
Pd	Au			
0,66	0,34	8Pd:1Au/ZrO ₂	5,9	73,7
0,17	0,83	1Pd:4Au/ZrO ₂	5,5	70,9
0,26	0,74	1Pd:2Au/ZrO ₂	4,0	76,4
0,55	0,45	4Pd:1Au/ZrO ₂	3,1	64,8
0,19	0,81	1Pd:8Au/ZrO ₂	3,1	74,0
0,21	0,79	1Pd:1Au/ZrO ₂	3,1	77,4
0,43	0,57	2Pd:1Au/ZrO ₂	3,0	61,8
1,00	-	Pd/ZrO ₂	0,9	69,0

fração ponderal de metal		catalisador	TOR×10 ⁻² (s ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)
Pt	Au			
1,00	-	Pt/ZrO ₂	0,8	50,3
0,17	0,83	1Pt:8Au/ZrO ₂	0,5	45,8
0,34	0,66	1Pt:4Au/ZrO ₂	0,4	49,4
0,77	0,23	2Pt:1Au/ZrO ₂	0,3	71,5
-	1,00	Au/ZrO ₂	0,3	83,1
0,50	0,50	1Pt:2Au/ZrO ₂	0,2	46,4
0,83	0,17	4Pt:1Au/ZrO ₂	0,2	55,2
0,85	0,15	8Pt:1Au/ZrO ₂	0,2	58,5
0,66	0,34	1Pt:1Au/ZrO ₂	0,2	59,8

Fonte: Elaborada pela autora

Sabendo que o custo do paládio (~ U\$ 35/g) é próximo ao do ouro (~ U\$ 40/g) (pt.bullion-rates.com, acesso em 18/10/2018), e que o ouro possui muito mais reservas em relação às reservas de paládio, optou-se por escolher o sólido com fração ponderal de Pd igual a 0,17 (1Pd:4Au/ZrO₂) como sendo o catalisador ótimo. A determinação do catalisador ótimo subsidiou informações para a análise microcinética.

5.2 Estudo teórico

Os resultados do estudo teórico foram obtidos através da metodologia descrita no Capítulo 4 juntamente com os resultados das análises de quimissorção de CO a várias temperaturas. O intuito da quimissorção de CO a diferentes temperaturas foi determinar o calor isostérico de adsorção, em função de diferentes coberturas, que

em conjunto com o Formalismo BOC-MP foi utilizado para avaliar os catalisadores em estudo.

Conforme apresenta a Tabela 5.24, a sequência de etapas elementares avaliada é a que considera que a reação de oxidação total do metano ocorra preferencialmente através de sítios ocupados por O^* , onde os dois reagentes adsorvem e ambos os produtos desorvem. A energia de ativação das etapas de adsorção, 9 e 10, e desorção, 11 e 12, não foram avaliadas, pois em função do equacionamento proposto pelo formalismo teórico, os valores para estas etapas são iguais a zero.

A análise teórica foi dividida em três itens: o primeiro e o segundo consideram a análise das entalpias de adsorção e energias de ativação para os catalisadores da série Pd:Au e Pt:Au, em função da fração ponderal de Pd e Pt, respectivamente; o terceiro avalia o comportamento do catalisador ótimo, determinado experimentalmente, em função do grau de cobertura da superfície. Para os catalisadores da série Pd:Au, foi avaliada a dependência em relação ao número de coordenação.

Tabela 5.24 - Energia de dissociação da reação de cada etapa elementar envolvida na sequência de etapas elementares proposta

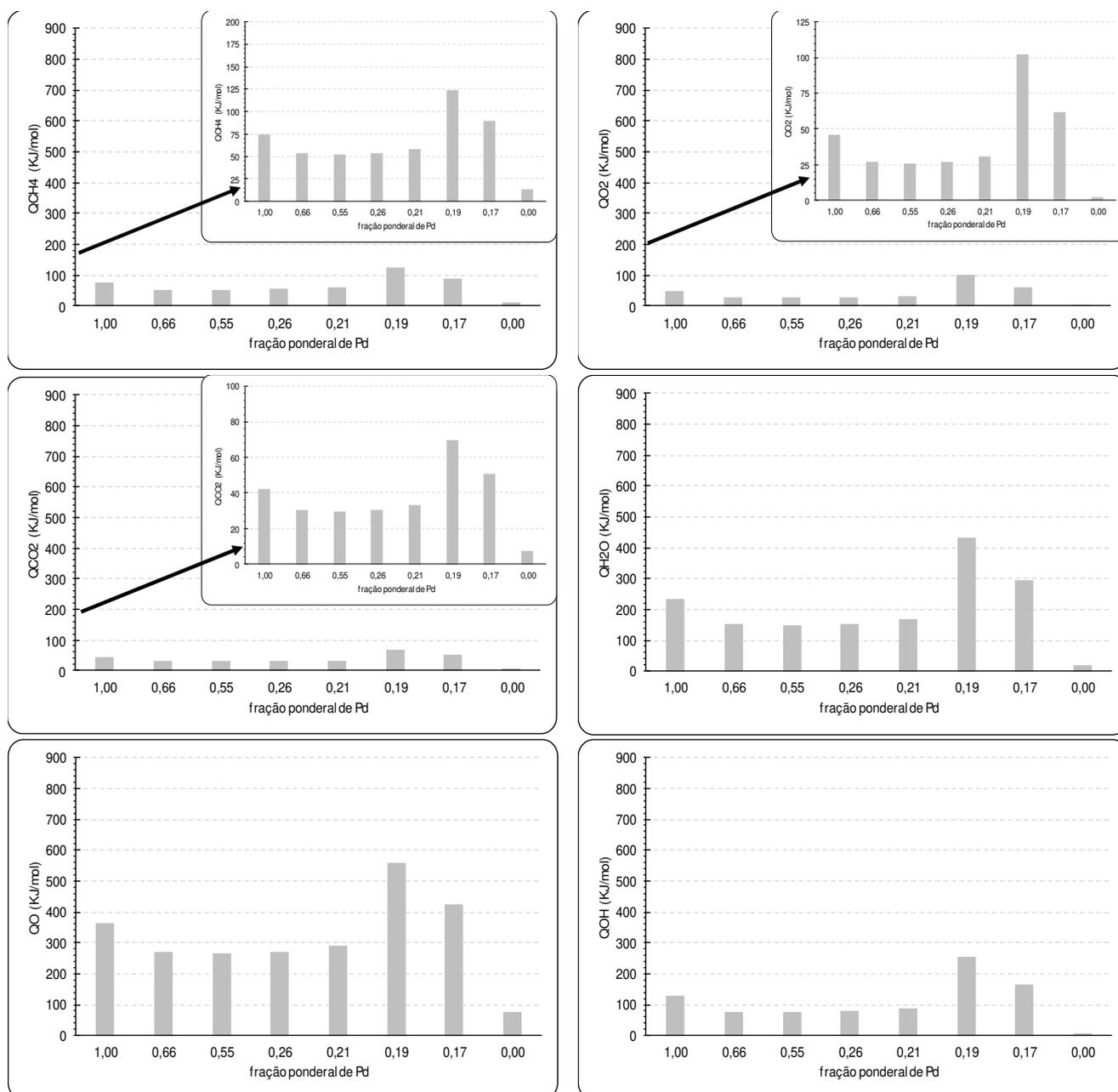
	Etapas elementares	D_{Re} (kJ mol ⁻¹)
9	$CH_{4(g)} + ^* \leftrightarrow CH_4^*$	-
10	$2 \times (O_{2(g)} + ^* \leftrightarrow O_2^*)$	-
1	$2 \times (O_2^* + ^* \leftrightarrow O^* + O^*)$	498,4
2	$CH_4^* + O^* \leftrightarrow CH_3^* + OH^*$	138,2
3	$CH_3^* + O^* \leftrightarrow CH_2^* + OH^*$	33,8
4	$CH_2^* + O^* \leftrightarrow CH^* + OH^*$	4,8
5	$CH^* + O^* \leftrightarrow C^* + OH^*$	89,3
6	$C^* + O^* \leftrightarrow CO^* + ^*$	1076,4
7	$CO^* + O^* \leftrightarrow CO_2^* + ^*$	532,2
8	$2 \times (OH^* + OH^* \leftrightarrow H_2O^* + O^*)$	70,6
11	$2 \times (H_2O^* \leftrightarrow H_2O_{(g)} + ^*)$	-
12	$CO_2^* \leftrightarrow CO_{2(g)} + ^*$	-

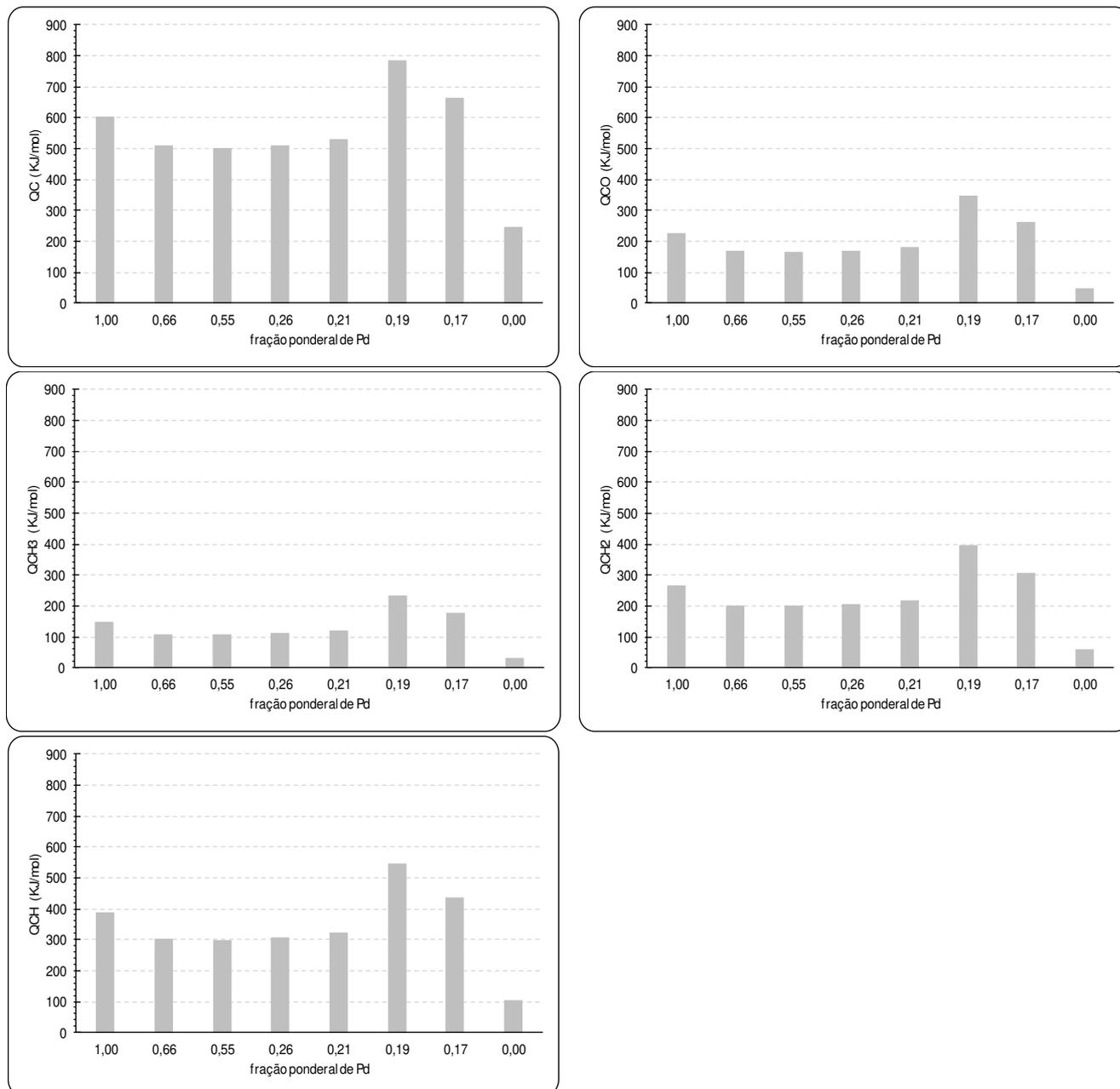
Fonte: Elaborada pela autora

5.2.1 Catalisadores contendo Pd:Au/ZrO₂

Considerando os valores do calor isostérico de adsorção apresentados na Tabela 5. 8, a classificação do tipo de adsorção de cada uma das espécies envolvidas na sequência de etapas proposta (Tabela 4.1) e as equações propostas pelo formalismo BOC-MP, foram determinadas a energia de adsorção de todas as espécies envolvidas na sequência de etapas elementares, cujos resultados são apresentados na Figura 5.30.

Figura 5.30 - Entalpia de adsorção das espécies, para superfície vazia, em função da fração ponderal de Pd





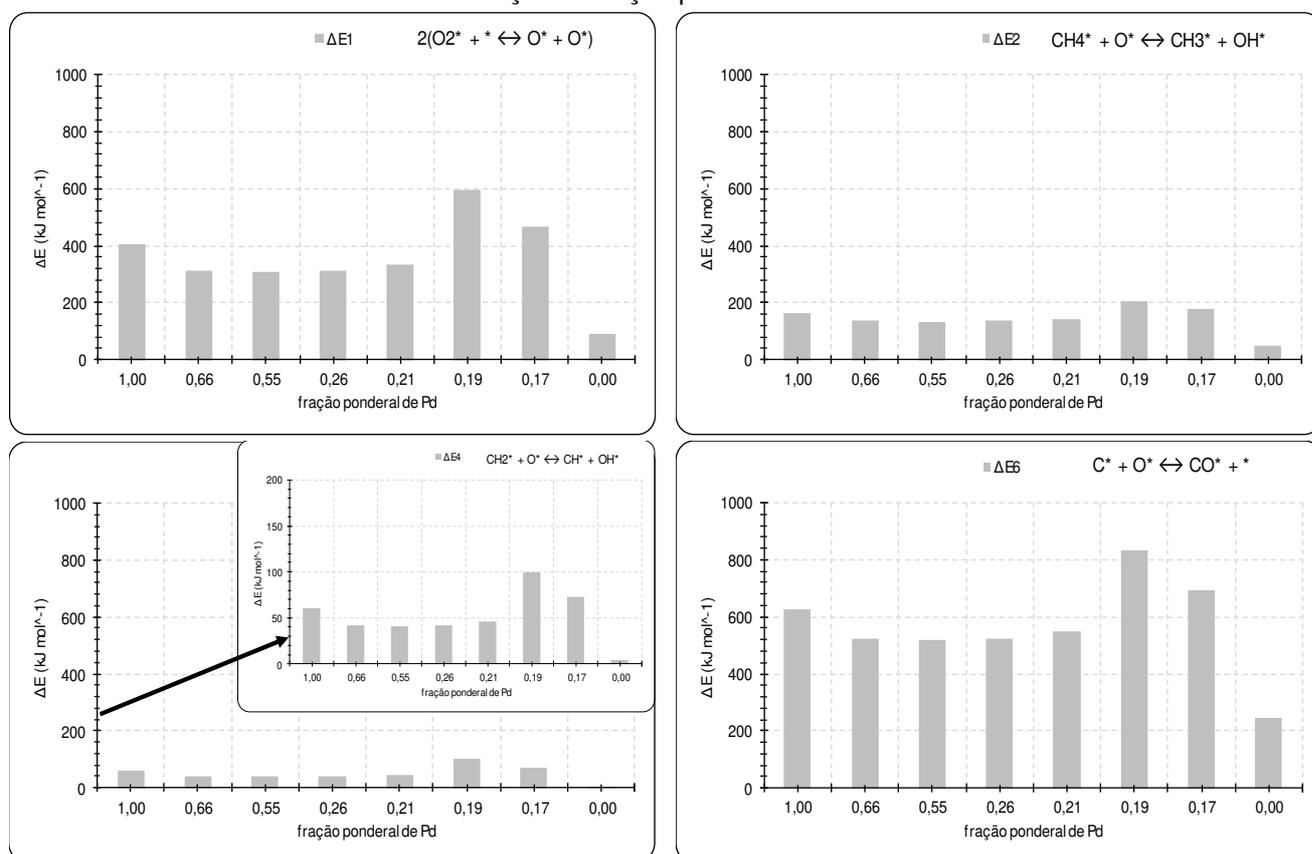
Fonte: Elaborada pela autora

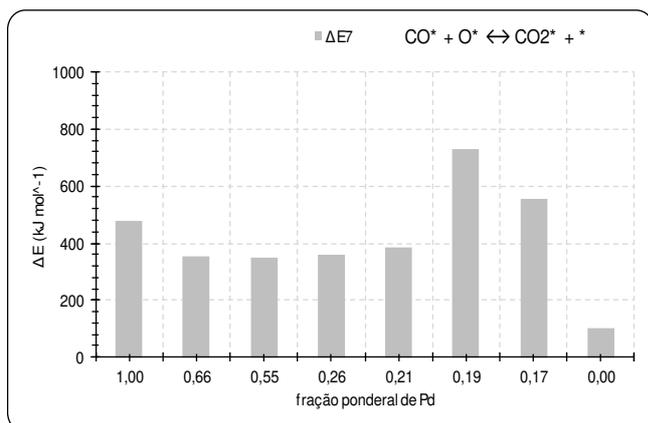
Considerando superfície vazia, para todas as espécies adsorvidas, as maiores entalpias de adsorção são observadas para o catalisador com fração ponderal de Pd de 0,19, seguido pelo catalisador com fração ponderal de Pd igual a 0,17. Através do estudo experimental, este último foi o catalisador ótimo para a reação de oxidação total do metano. Dentre as espécies avaliadas, o carbono é a que apresenta os maiores valores de entalpia de adsorção, independentemente do catalisador.

A Figura 5.31 apresenta a variação da energia de ativação das etapas elementares em função da fração ponderal de Pd. Com exceção das etapas 3, 5 e 8,

que apresentaram variação da energia de ativação negativa, e, portanto, foram consideradas iguais a zero, todas as etapas tiveram comportamento qualitativo parecido. Percebe-se um decréscimo da variação da energia de ativação para o catalisador com fração ponderal de Pd igual a 1 em relação aos catalisadores que tiveram aumento da proporção de ouro. Para os catalisadores com fração ponderal de Pd variando 0,21 a 0,66, a variação da energia de ativação se mostrou estável, com aumento significativo para o catalisador com fração ponderal de Pd igual a 0,19 e redução para o catalisador com fração ponderal de Pd igual a 0,17, cujos valores são superiores ao catalisador monometálico de paládio. O catalisador monometálico de ouro foi o que apresentou os menores valores para a variação da energia de ativação das etapas elementares. Conforme metodologia adotada para a estimativa das energias de ativação, as entalpias de adsorção contribuem diretamente nos valores obtidos, sendo desta forma explicada a diferença de perfil para os catalisadores com fração ponderal de Pd igual a 0,19 e 0,17, uma vez que foram os catalisadores que apresentaram maiores valores do calor isostérico de adsorção de CO.

Figura 5.31 - Variação da energia de ativação, para superfície vazia, das etapas elementares em função da fração ponderal de Pd





Fonte: Elaborada pela autora

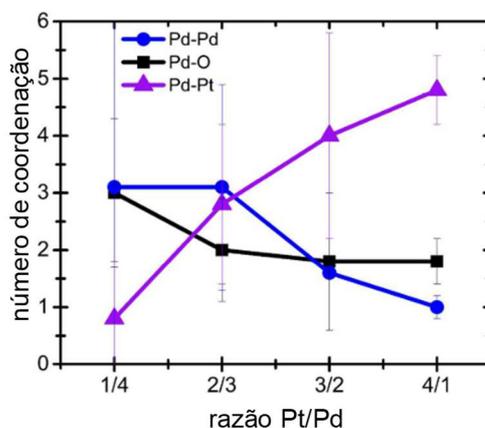
Vale destacar que o método teórico considera que a superfície do catalisador está vazia, motivo pelo qual os valores teóricos das energias de ativação são superestimados em relação aos valores obtidos experimentalmente. Outro fator que contribui para que os valores teóricos sejam diferentes dos experimentais, é a consideração de que a energia das ligações dos átomos com a superfície apresente o mesmo número de coordenação, inclusive quando a superfície metálica é alterada (Shustorovich, 1998).

5.2.1.1 Dependência com o número de coordenação

Goodman e colaboradores (2017) estudaram as ligações através da espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS) em catalisadores bimetálicos Pd:Pt, suportados em alumina, em diferentes proporções metálicas. Os resultados obtidos, Figura 5.32, sugerem que para catalisadores bimetálicos a distância das ligações de Pd-Pt demonstra a formação de ligas de Pt/Pd, com aumento no número médio de coordenação em função do aumento do teor de Pt. O número de coordenação do PdO diminuiu com o aumento do teor de Pt na amostra, resultando em menores quantidades de PdO, pois o Pd foi reduzido em uma fase Pt-Pd. Melhores ajustes foram obtidos quando a contribuição de Pd-Pd foi analisada com um comprimento de ligação correspondente ao Pd metálico. Isto é consistente com o fato de que pequenas partículas de PdO existem na superfície, ao invés da fase *bulk* do PdO. É provável que a contribuição observada da fase PdO seja resultado do processo de evacuação, que poderia deixar quantidades remanescentes de O quimissorvido na superfície do Pd. Em comparação com as outras amostras, a amostra com relação Pt/Pd igual a 1/4

exibiu um pior ajuste geral. Suspeita-se que isso se deva à baixa concentração de Pt na amostra, combinada com a alta concentração de PdO.

Figura 5.32 - Número de coordenação em função da razão Pt/Pd

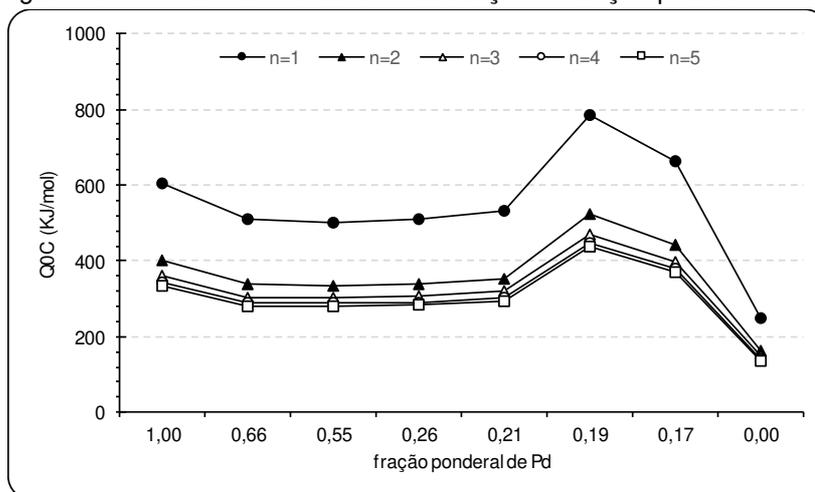


Fonte: Adaptado de Goodman (2017)

Considerando que o número de coordenação pode ter um perfil diferente em relação à razão metálica, o comportamento das entalpias de adsorção das espécies e da energia de ativação das etapas elementares foi avaliado considerando o método teórico.

A Figura 5.33 apresenta o perfil quantitativo do número de coordenação, relacionado a constante de Morse (Q_{0c}) em função da fração ponderal de Pd. Alguns comportamentos podem ser avaliados, dentre eles que a constante de Morse sofre grande variação da energia quando o número de coordenação é alterado de 1 para 2, enquanto que para números de coordenação entre 2 e 5 sofre pouca variação. Considerando número de coordenação constante, Q_{0c} sofre pouca variação para frações ponderais de Pd entre 0,21 e 0,66, apresentado valores maiores para frações ponderais iguais a 1, 0,17 e 0,19, respectivamente. Os menores valores da constante de Morse foram observados para o catalisador monometálico Au/ZrO₂.

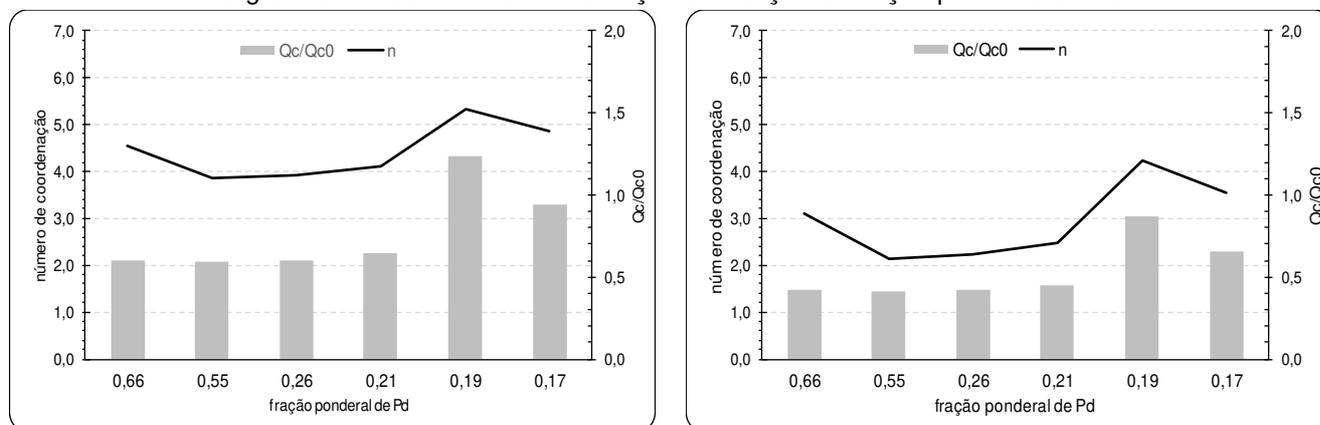
Figura 5.33 - Constante de Morse em função da fração ponderal de Pd



Fonte: Elaborada pela autora

Considerando a constante de Morse igual a 280 kJ mol^{-1} (menor valor observado dentre os catalisadores com Pd em sua composição) e 400 kJ mol^{-1} (valor médio dentre os catalisadores com Pd em sua composição), foram obtidos os perfis entre o número de coordenação e a fração ponderal de Pd, conforme apresenta a Figura 5.34. Para $Q_{0C} = 280 \text{ kJ mol}^{-1}$, o número de coordenação médio é 4, sendo o valor máximo para o intervalo avaliado igual a 5. Para $Q_{0C} = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$, o número de coordenação médio é 3, sendo o valor máximo para o intervalo avaliado igual a 4. De forma geral, valores menores da constante de Morse, entalpia de adsorção da superfície menor, fornecem maiores valores para o número de coordenação. Conforme apresentado na Figura 5.32, esta faixa de variação para o número de coordenação foi observada no trabalho desenvolvido por Goodman (2017).

Figura 5.34 - Número de coordenação em função da fração ponderal de Pd



a. Constante de Morse = 280 kJ mol^{-1}

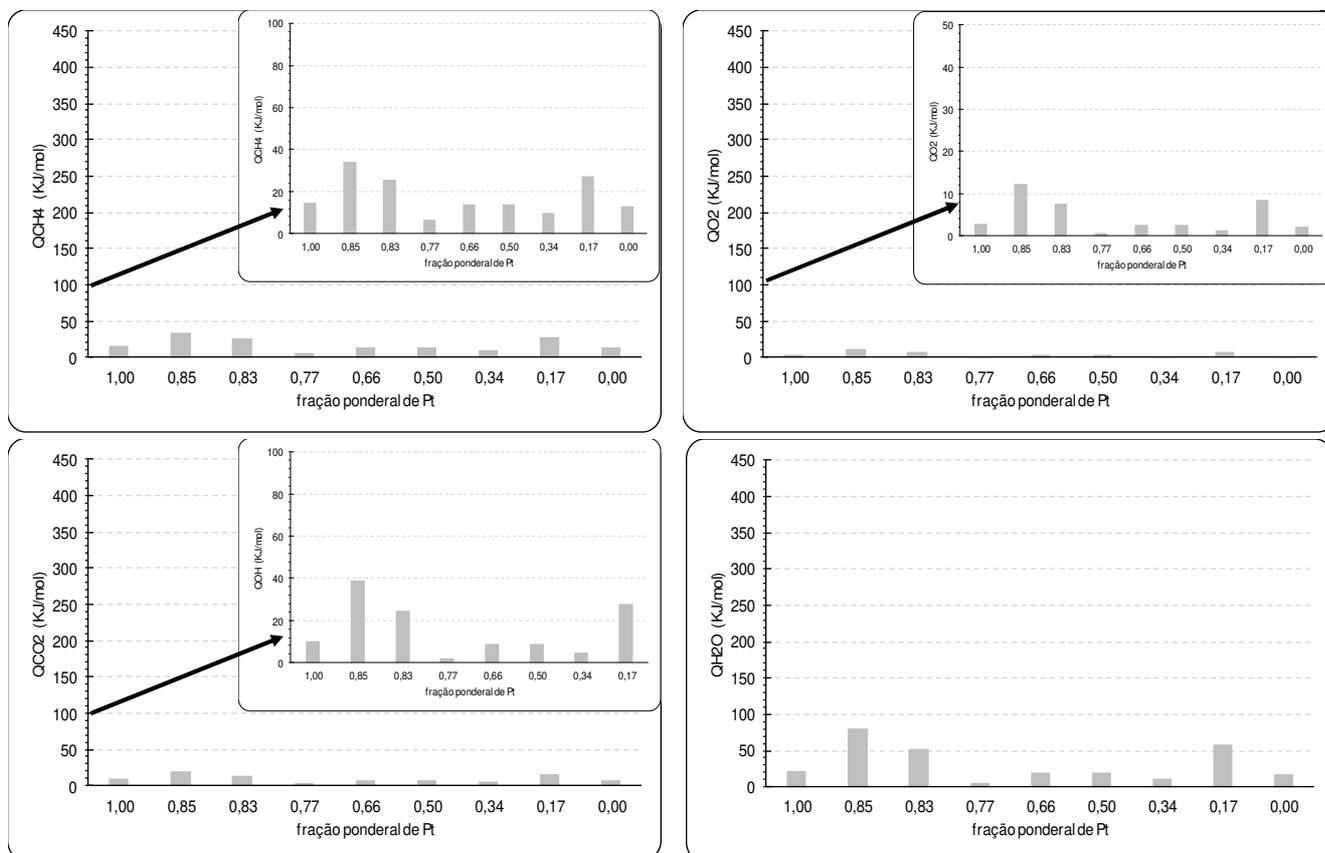
b. Constante de Morse = 400 kJ mol^{-1}

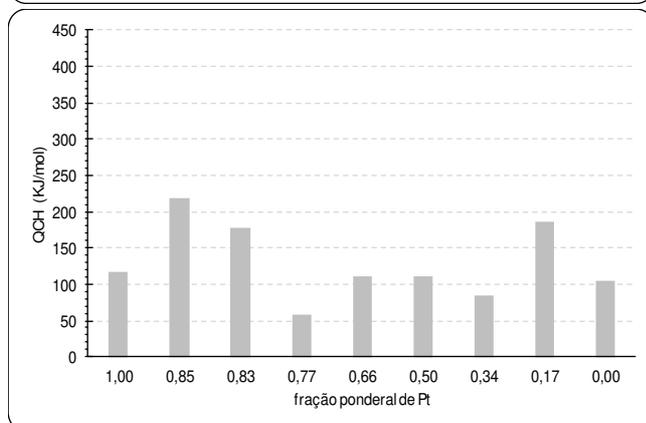
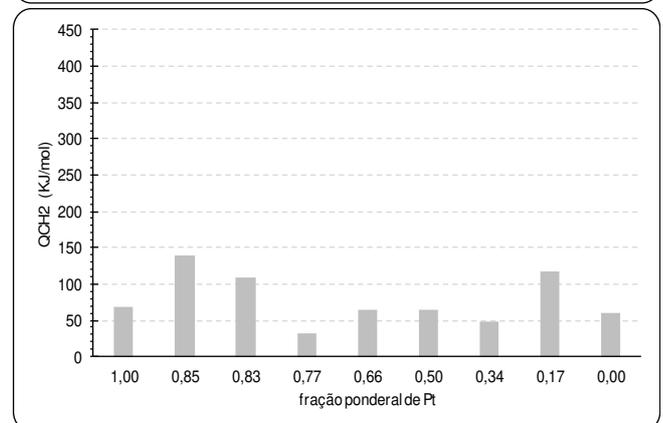
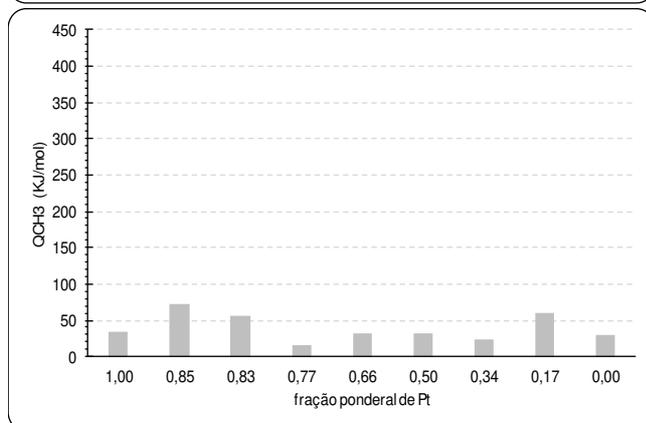
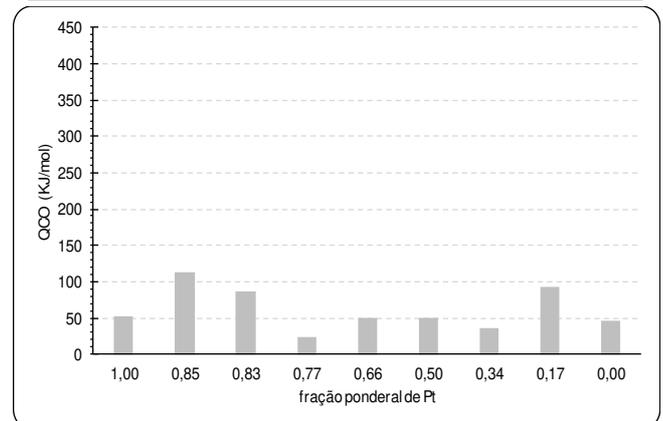
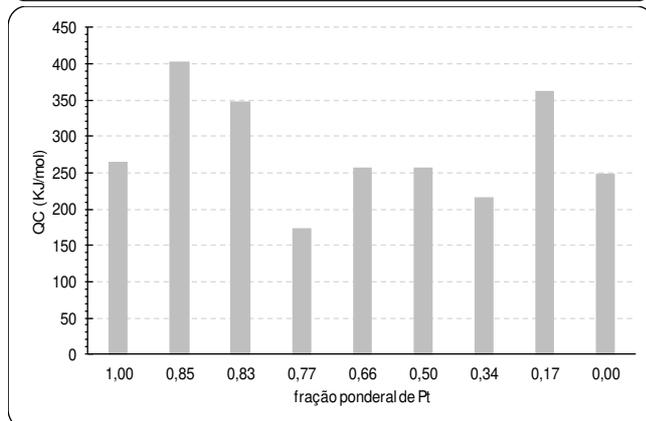
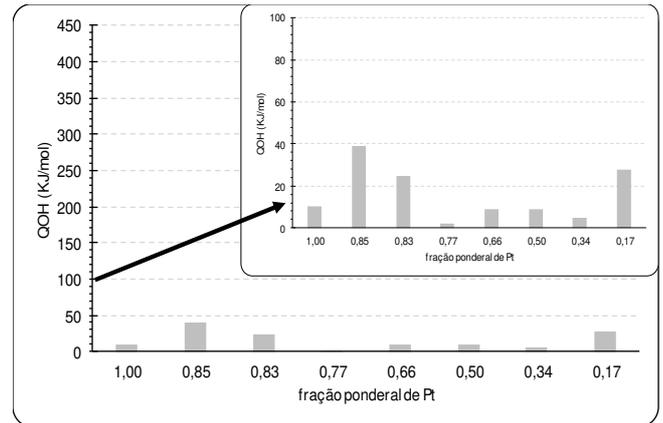
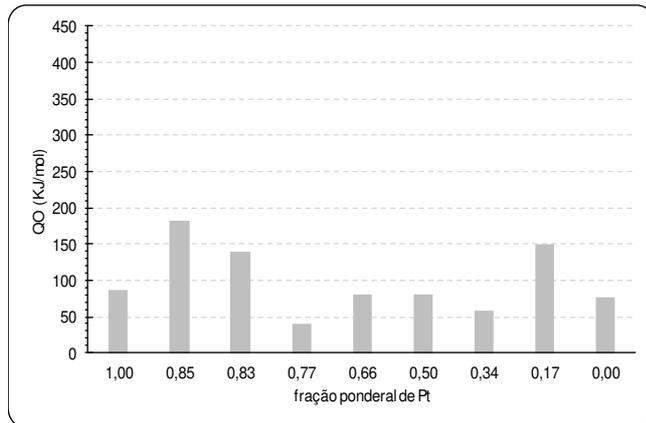
Fonte: Elaborada pela autora

5.2.2 Catalisadores contendo Pt:Au/ZrO₂

A Figura 5.35 apresenta a entalpia de adsorção das espécies em função da fração ponderal de Pt considerando superfície vazia. Para todas as espécies adsorvidas, as maiores entalpias de adsorção são observadas para o catalisador com fração ponderal de Pt de 0,85, seguido pelos catalisadores com fração ponderal de Pt igual a 0,83 e 0,17. Valores similares foram observados para o catalisador monometálico de Au. O catalisador monometálico de Pt apresentou entalpia de adsorção das espécies da mesma ordem que os catalisadores com fração ponderal de Pt igual a 0,66 e 0,50. Os menores valores foram observados para os catalisadores com fração ponderal de Pt igual a 0,34 e 0,77. Em relação às espécies adsorvidas, os maiores valores de entalpia de adsorção foram observados para o C*, seguido do CH*, O*, CH₂*, CO* e CH₃*. Estudos experimentais realizados por outros pesquisadores também obtiveram estas tendências, tal como publicado por Bunnik (2006).

Figura 5.35 - Entalpia de adsorção das espécies, para superfície vazia, em função da fração ponderal de Pt

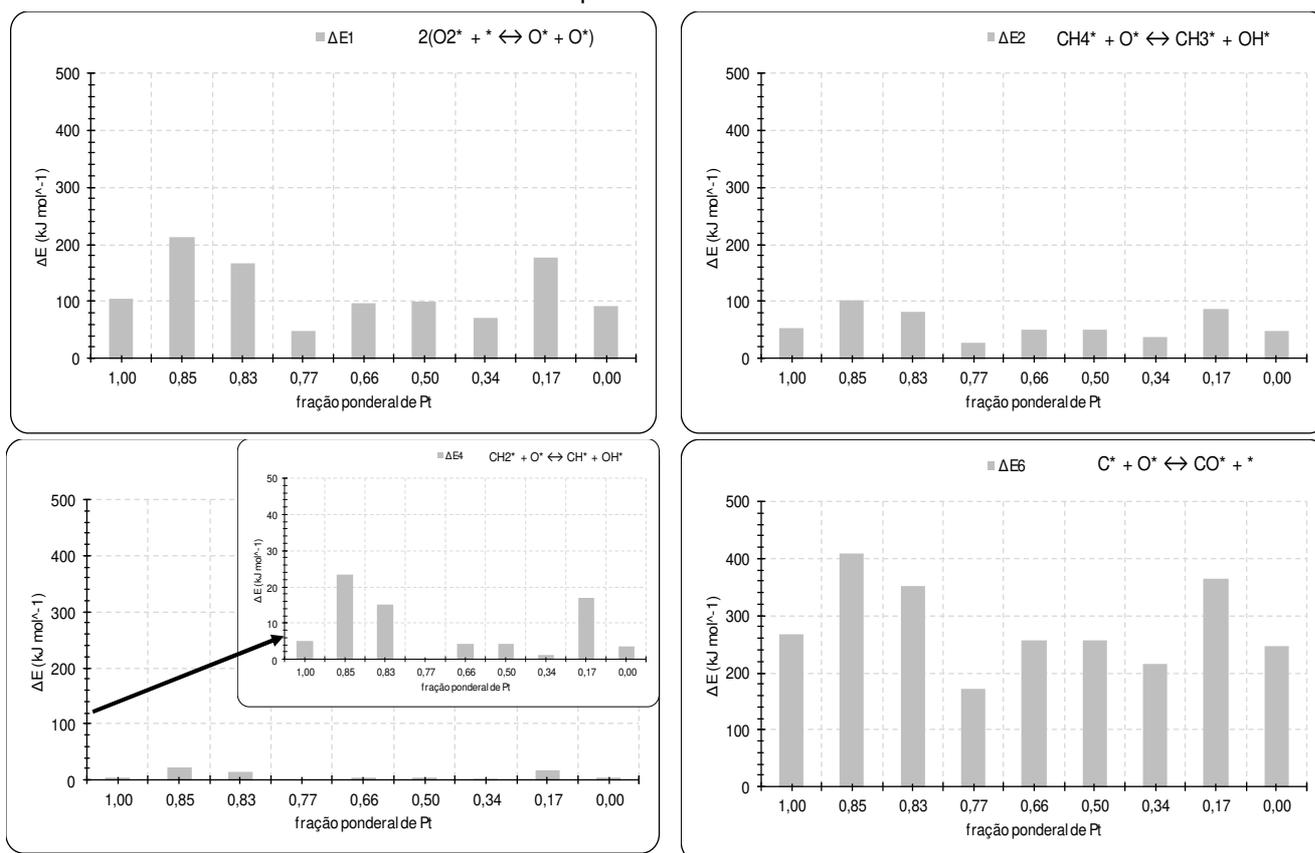


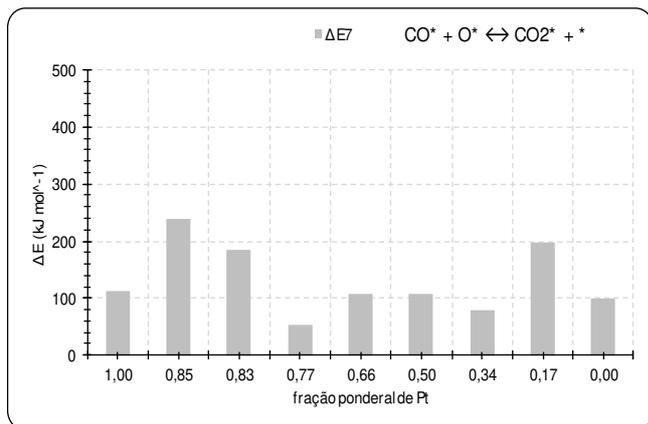


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 5.36 apresenta a variação da energia de ativação das etapas elementares, considerando superfície vazia, em função da fração ponderal de Pt. Com exceção das etapas 3, 5 e 8, que apresentaram variação da energia de ativação negativa, e, portanto, foram consideradas iguais a zero, todas as etapas tiveram comportamento qualitativo parecido. Os catalisadores com maiores valores da variação da energia de ativação foram os que possuem fração ponderal de Pt igual a 0,85, 0,83 e 0,17, respectivamente. Os catalisadores monometálicos, Pt e Au, apresentaram valores similares, quando comparados entre eles, tal como os catalisadores com fração ponderal de Pt de 0,50 e 0,66. Os catalisadores com fração ponderal de Pt igual a 0,34 e 0,77 foram os que apresentaram menores valores da variação da energia de ativação.

Figura 5.36 - Energia de ativação das etapas elementares, para superfície vazia, em função da fração ponderal de Pt





Fonte: Elaborada pela autora

A variação da energia de ativação para as etapas elementares propostas foi menor para os catalisadores da série Pt: Au em relação aos catalisadores da série Pd: Au. Enquanto os catalisadores que possuem paládio em sua composição apresentaram valores que variaram até 830 kJ/mol, os que possuem Pt variaram até ~ 410 kJ/mol. Os resultados obtidos experimentalmente também apresentaram este comportamento, tal como apresentado no item 5.1.7.

5.2.3 Catalisador ótimo

Para o catalisador ótimo (fração ponderal de Pd igual a 0,17), foram avaliadas as entalpias de adsorção e as energias de ativação das etapas elementares em função do grau de cobertura. Para esta abordagem, foi realizada a análise microcinética com o intuito de determinar o grau de cobertura de cada uma das espécies, a taxa global da reação e a etapa limitante.

5.2.3.1 Dependência com o grau de cobertura

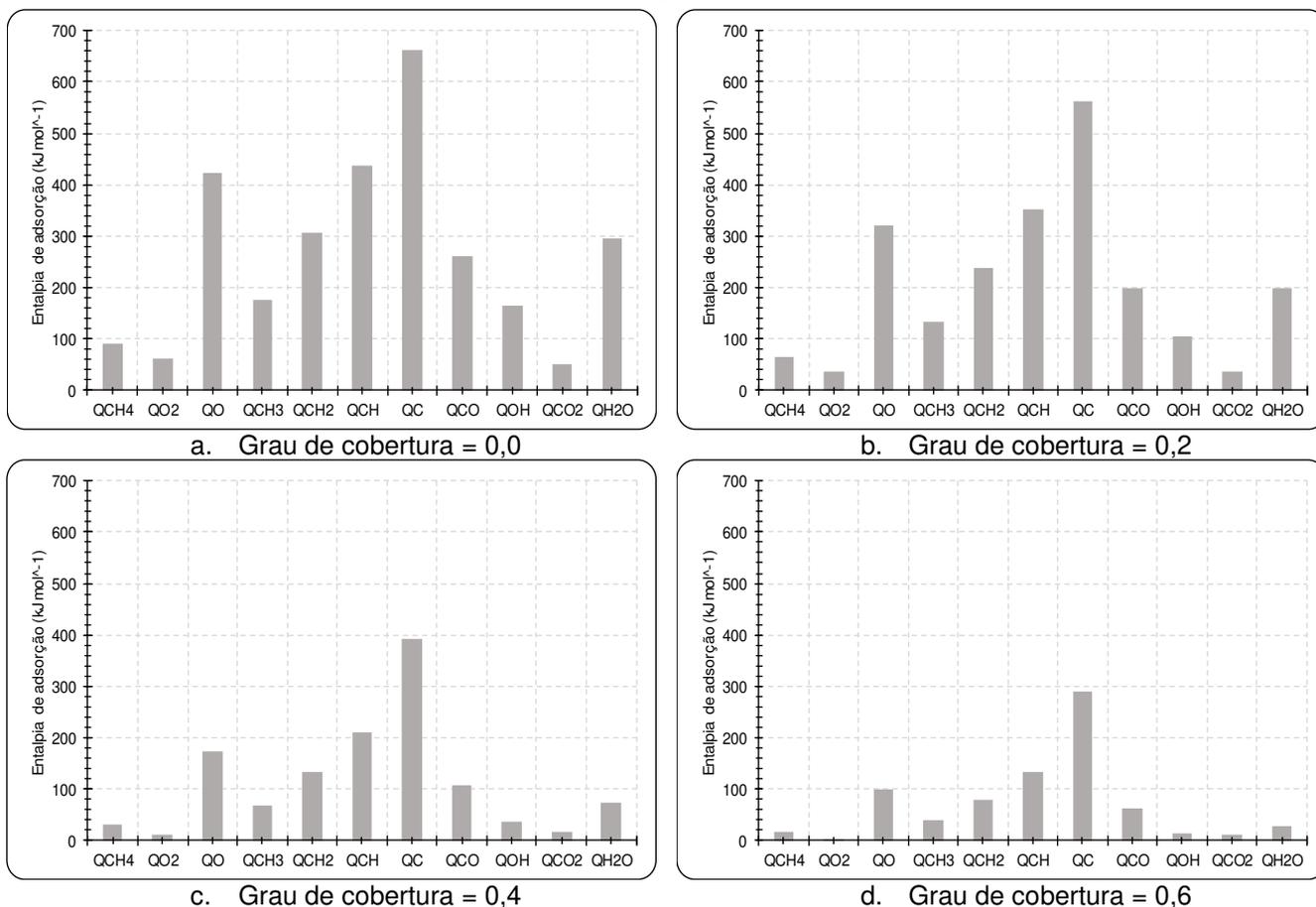
A Figura 5.37 apresenta a entalpia de adsorção das espécies em função do grau de cobertura para o catalisador ótimo. Conforme a cobertura da superfície catalítica aumenta, a entalpia de adsorção das espécies diminui, comportamento retratado na literatura (Bunnik, 2006) e análogo ao obtido neste trabalho para o calor isotérico de adsorção do CO. O carbono é a espécie que possui maiores valores de entalpia de adsorção, o que explica a desativação de materiais que possuem coque em sua superfície, seguido do átomo de oxigênio, dos radicais CH e CH₂ e do CO. Para superfícies vazias e com grau de cobertura igual a 0,2, a entalpia de adsorção

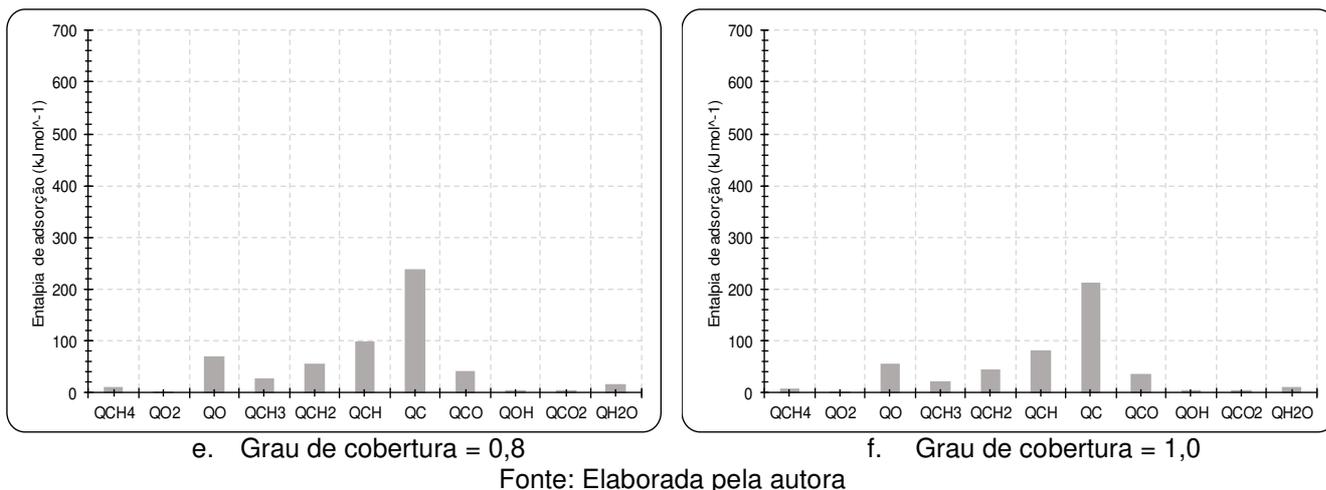
da H₂O se equivale à do CO, comportamento não observado para superfícies com grau de cobertura acima de 0,4.

Shustorovich (1986) indica que não há entendimento do que deveria ser a dependência entre a entalpia de adsorção e o grau de cobertura. Pesquisadores da área ainda usam as proposições feitas para superfícies uniformes há cerca de 50-60 anos atrás, ou seja, que a entalpia de adsorção não muda com o grau de cobertura (isoterma de Langmuir) ou que diminui linearmente quando o grau de cobertura aumenta (isoterma de Frumkin-Temkin). Shustorovich sugere que o comportamento se situa entre os dois extremos.

A Figura 5.38 apresenta a variação da energia de ativação das etapas elementares em função da fração ponderal de Pd. Com exceção das etapas 3, 5 e 8, que apresentaram variação da energia de ativação negativa, e, portanto, foram consideradas iguais a zero, todas as etapas tiveram perfil decrescente em função do aumento da cobertura. A etapa elementar que apresentou maiores valores para a variação da energia de ativação foi a 6, referente à formação do carbono elementar.

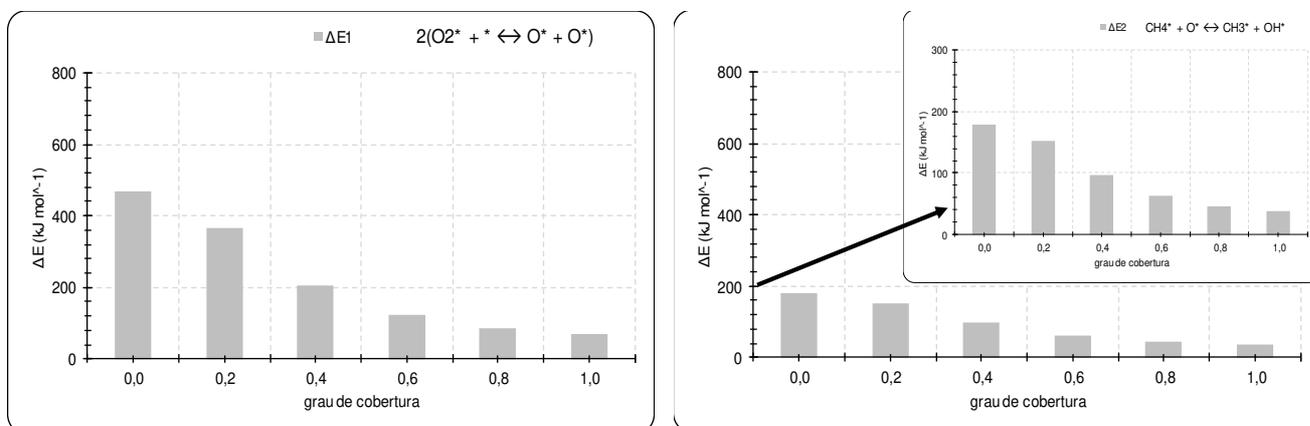
Figura 5.37 - Entalpia de adsorção das espécies em função do grau de cobertura para o catalisador ótimo

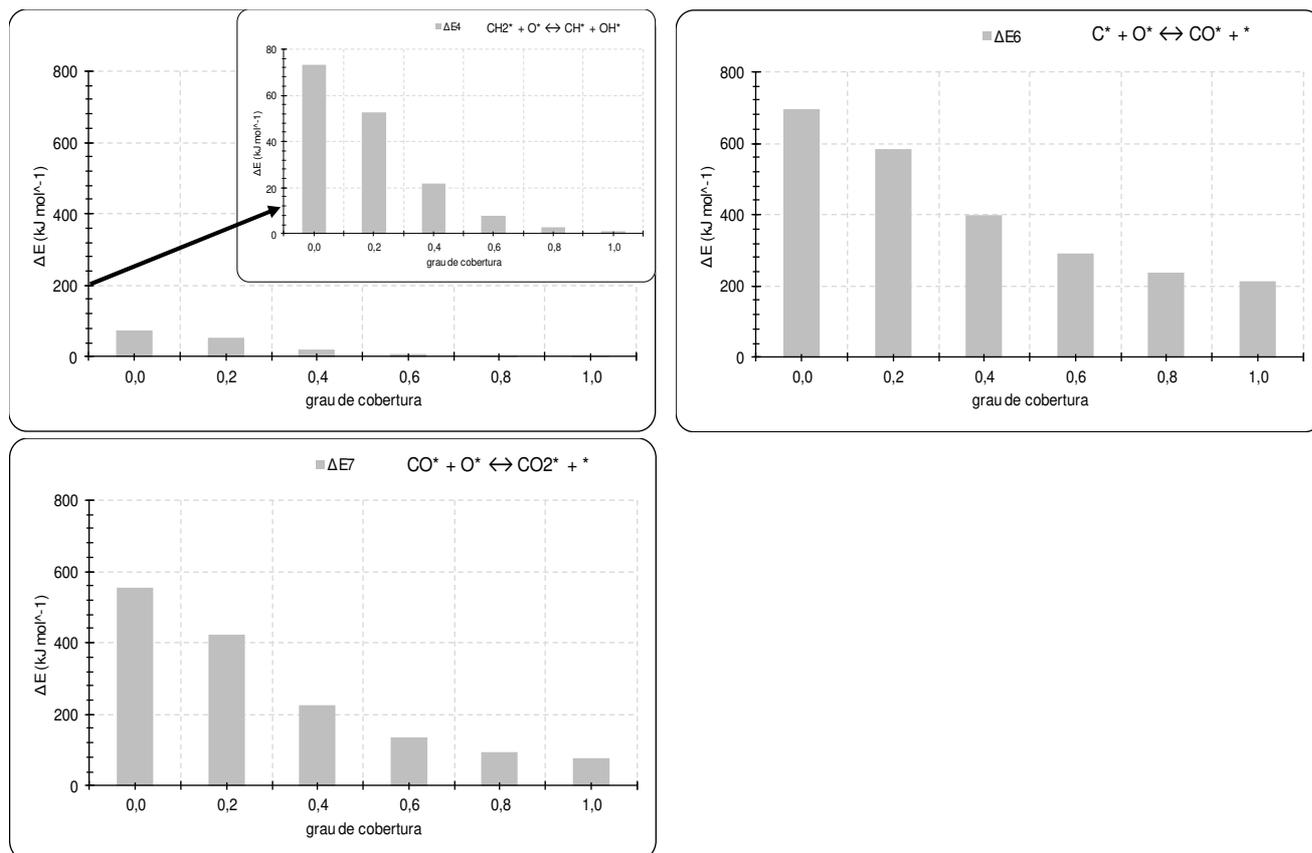




Na literatura, tanto o perfil decrescente quanto o crescente são retratados. Tringides (1984) ressaltou que o método adotado em sua análise poderia violar a reversibilidade microscópica, uma vez que as considerações adotadas são baseadas em energias de um único local. Segundo o autor, na prática, cada partícula recebe tantas chances de ajustar sua energia no decorrer de um ciclo catalítico, que a reversibilidade microscópica será satisfeita na média. Tringides utilizou o método de Monte Carlo para verificar a interação energética oxigênio-oxigênio, concluindo que energias repulsivas levariam a uma diminuição da energia de ativação com o aumento do grau de cobertura. De acordo com Aghalayam (2003), a relação entre a energia de ativação e o grau de cobertura da superfície é uma função não linear.

Figura 5.38 - Variação da energia de ativação das etapas elementares em função do grau de cobertura





Fonte: Elaborada pela autora

5.2.3.1.1 Análise microcinética

Para a análise microcinética foram utilizados os fatores pré-exponenciais propostos por Boudart (1984), os quais estão relacionados na Tabela 5.25, as expressões das taxas apresentadas na Tabela 5.26 e os valores das energias de ativação das etapas direta e reversa obtidos pelo método teórico, conforme relacionados na Tabela 5.27.

Tabela 5.25 - Ordem de magnitude de fatores pré-exponenciais (A)

Etapa	A
dessorção bimolecular ou mecanismo Langmuir-Hinshelwood	$10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
adsorção (mecanismo Eley-Rideal)	$10^4 \text{ cm} \text{ s}^{-1}$
dessorção ou reação unimolecular	10^{13} s^{-1}

Fonte: Adaptada de Boudart (1984)

O fator pré-exponencial pode ser estimado baseando-se na teoria cinética dos gases e em termodinâmica estatística. Conforme descrito por Boudart (1984), para etapas elementares que envolvam adsorção através do mecanismo de Eley-

Rideal (etapas elementares 9 e 10 na direção direta e 11 e 12 na direção reversa), o valor estimado para o fator pré-exponencial considera a quantidade de sítios vazios. Portanto, na escrita da equação da taxa não há necessidade de considerar a concentração dos sítios vazios.

O objetivo da análise microcinética foi determinar a concentração das espécies adsorvidas na superfície do catalisador e a velocidade global da reação através da resolução do sistema de equações não lineares composto por 13 equações e 13 incógnitas. Doze destas equações foram obtidas através da sequência de etapas elementares proposta, e a 13ª através do balanço total de sítios:

$$L = S + \text{CH}_4^* + \text{O}_2^* + \text{O}^* + \text{CH}_3^* + \text{CH}_2^* + \text{CH}^* + \text{C}^* + \text{CO}^* + \text{CO}_2^* + \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}^*$$

Esta abordagem seria realizada para diferentes valores de grau de cobertura, variando de 0 a 1,0, e para quatro temperatura diferentes, 277, 304, 325 e 347 °C, as mesmas avaliadas experimentalmente.

Com os valores das concentrações, o intuito era estimar as velocidades das etapas direta e compará-las com o valor da taxa global, e assim verificar qual era a etapa limitante dentre a sequência de etapas elementares proposta. A etapa limitante seria aquela que apresentasse o menor valor da taxa da reação direta, esperando que este valor coincidissem, ou estivesse muito próximo, ao valor obtido para a taxa global.

Várias foram as tentativas para que a solução do sistema de equações não lineares convergisse, sendo a convergência alcançada somente quando considerada precisão dupla estendida, porém, as soluções não apresentaram significado físico dentro da metodologia adotada para a análise dos resultados. Em alguns momentos os resultados obtidos foram negativos, em outros muito pequenos, da ordem de 10^{-60} , ou muito grandes, da ordem de 10^{500} , todos altamente sensíveis às estimativas iniciais, necessárias para que o método numérico inicie os cálculos.

Tabela 5.26 - Expressões das taxas de reação utilizadas na análise microcinética

etapa elementar	fator pré-exponencial	reação direta	reação reversa
$\text{CH}_{4(g)} + * \leftrightarrow \text{CH}_4^*$	$A_9 = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ $A_{n9} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$r_9 = k_9 P_{\text{CH}_4}$	$r_9 = k_{n9} [\text{CH}_4^*]$
$2 \times (\text{O}_{2(g)} + * \leftrightarrow \text{O}_2^*)$	$A_{10} = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ $A_{n10} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$r_{10} = \frac{1}{2} k_{10} P_{\text{O}_2}$	$r_{n10} = \frac{1}{2} k_{n10} [\text{O}_2^*]$
$2 \times (\text{O}_2^* + * \leftrightarrow \text{O}^* + \text{O}^*)$	$A_1 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n1} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_1 = \frac{1}{2} k_1 [\text{O}_2^*][\text{S}]$	$r_{n1} = \frac{1}{2} k_{n1} [\text{O}^*]^2$
$\text{CH}_4^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CH}_3^* + \text{OH}^*$	$A_2 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n2} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_2 = k_2 [\text{CH}_3^*][\text{OH}^*]$	$r_{n2} = k_{n2} [\text{CH}_4^*][\text{O}^*]$
$\text{CH}_3^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CH}_2^* + \text{OH}^*$	$A_3 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n3} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_3 = k_3 [\text{CH}_3^*][\text{O}^*]$	$r_{n3} = k_{n3} [\text{CH}_2^*][\text{OH}^*]$
$\text{CH}_2^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CH}^* + \text{OH}^*$	$A_4 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n4} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_4 = k_4 [\text{CH}^*][\text{OH}^*]$	$r_{n4} = k_{n4} [\text{CH}_2^*][\text{O}^*]$
$\text{CH}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{C}^* + \text{OH}^*$	$A_5 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n5} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_5 = k_5 [\text{C}^*][\text{OH}^*]$	$r_{n5} = k_{n5} [\text{CH}^*][\text{O}^*]$
$\text{C}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}^* + *$	$A_6 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n6} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_6 = k_6 [\text{CO}^*][\text{S}]$	$r_{n6} = k_{n6} [\text{C}^*][\text{O}^*]$
$\text{CO}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_2^* + *$	$A_7 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n7} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_7 = k_7 [\text{CO}_2^*][\text{S}]$	$r_{n7} = k_{n7} [\text{CO}^*][\text{O}^*]$
$2 \times (\text{OH}^* + \text{OH}^* \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*)$	$A_8 = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $A_{n8} = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_8 = \frac{1}{2} k_8 [\text{H}_2\text{O}^*][\text{O}^*]$	$r_{n8} = \frac{1}{2} k_{n8} [\text{OH}^*]^2$
$2 \times (\text{H}_2\text{O}^* \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + *)$	$A_{11} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $A_{n11} = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$	$r_{11} = \frac{1}{2} k_{11} [\text{H}_2\text{O}^*]$	$r_{n11} = \frac{1}{2} k_{n11} P_{\text{H}_2\text{O}}$
$\text{CO}_2^* \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + *$	$A_{12} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $A_{n12} = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$	$r_{12} = k_{12} [\text{CO}_2^*]$	$r_{n12} = k_{n12} P_{\text{CO}_2}$

Fonte: Elaborada pela autora

A fim de estabelecer uma menor diferença entre as ordens de grandeza dos fatores pré-exponenciais, todos os parâmetros que são dependentes de cm, cm² ou cm³ foram convertidos para nm, nm² e nm³, respectivamente. Outras considerações assumidas para a análise microcinética foram: a etapa 6 ($\text{C}^* + \text{O}^* \leftarrow \text{CO}^* + *$) é irreversível; e, para a mesma temperatura, a TOR é constante, independentemente do valor do grau de cobertura e igual ao valor obtido experimentalmente. Com estas simplificações, foram obtidas soluções que puderam ser analisadas dentro dos fundamentos da cinética das reações, as quais estão relacionadas na Tabela 5.28.

Tabela 5.27 - Energia de ativação para diferentes valores de grau de cobertura

etapa elementar	energia de ativação (kJ/mol)					
	$\theta = 0,0$	$\theta = 0,2$	$\theta = 0,4$	$\theta = 0,6$	$\theta = 0,8$	$\theta = 1,0$
9	$E_9 = 0,0$ $E_{n9} = 0,0$					
10	$E_{10} = 0,0$ $E_{n10} = 0,0$					
1	$E_1 = 0,0$ $E_{n1} = 430,1$	$E_1 = 26,4$ $E_{n1} = 391,6$	$E_1 = 125,9$ $E_{n1} = 329,6$	$E_1 = 176,2$ $E_{n1} = 297,2$	$E_1 = 197,2$ $E_{n1} = 283,5$	$E_1 = 206,8$ $E_{n1} = 277,3$
2	$E_2 = 19,3$ $E_{n2} = 198,3$	$E_2 = 21,1$ $E_{n2} = 173,4$	$E_2 = 33,0$ $E_{n2} = 130,5$	$E_2 = 44,2$ $E_{n2} = 106,5$	$E_2 = 50,2$ $E_{n2} = 95,9$	$E_2 = 53,2$ $E_{n2} = 91,1$
3	$E_3 = 134,2$ $E_{n3} = 15,2$	$E_3 = 108,4$ $E_{n3} = 8,6$	$E_3 = 67,1$ $E_{n3} = 5,5$	$E_3 = 45,9$ $E_{n3} = 7,8$	$E_3 = 37,1$ $E_{n3} = 9,7$	$E_3 = 33,2$ $E_{n3} = 10,8$
4	$E_4 = 26,7$ $E_{n4} = 99,8$	$E_4 = 18,6$ $E_{n4} = 71,0$	$E_4 = 10,4$ $E_{n4} = 31,9$	$E_4 = 8,1$ $E_{n4} = 15,7$	$E_4 = 7,3$ $E_{n4} = 10,1$	$E_4 = 6,8$ $E_{n4} = 7,8$
5	$E_5 = 134,5$ $E_{n5} = 107,0$	$E_5 = 125,8$ $E_{n5} = 73,7$	$E_5 = 114,7$ $E_{n5} = 28,3$	$E_5 = 108,0$ $E_{n5} = 11,1$	$E_5 = 103,5$ $E_{n5} = 6,5$	$E_5 = 100,7$ $E_{n5} = 5,3$
6	$E_6 = 255,5$ $E_{n6} = 950,1$	$E_6 = 297,9$ $E_{n6} = 880,9$	$E_6 = 369,3$ $E_{n6} = 766,9$	$E_6 = 411,7$ $E_{n6} = 701,9$	$E_6 = 432,5$ $E_{n6} = 671,1$	$E_6 = 443,1$ $E_{n6} = 655,9$
7	$E_7 = 29,5$ $E_{n7} = 583,8$	$E_7 = 85,5$ $E_{n7} = 508,2$	$E_7 = 168,9$ $E_{n7} = 396,2$	$E_7 = 209,3$ $E_{n7} = 342,0$	$E_7 = 225,9$ $E_{n7} = 319,8$	$E_7 = 233,4$ $E_{n7} = 309,8$
8	$E_8 = 271,8$ $E_{n8} = 0,0$	$E_8 = 216,6$ $E_{n8} = 0,0$	$E_8 = 131,5$ $E_{n8} = 0,0$	$E_8 = 90,0$ $E_{n8} = 0,0$	$E_8 = 73,3$ $E_{n8} = 5,5$	$E_8 = 65,9$ $E_{n8} = 10,5$
11	$E_{11} = 0,0$ $E_{n11} = 0,0$					
12	$E_{12} = 0,0$ $E_{n12} = 0,0$					

Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 5.28 são observados os valores das concentrações para todas as espécies adsorvidas em função do grau de cobertura para $T=277^\circ\text{C}$. A concentração total de sítios variou de $1,04 \times 10^{12}$ ($\theta=1,0$) a $1,09 \times 10^{12}$ ($\theta=0,0$), ou seja, com o aumento da cobertura a concentração total de espécies adsorvidas diminui. Para uma mesma espécie, quando se aumenta o grau de cobertura, as maiores variações das concentrações foram observadas para os sítios vazios ($\sim 6,15\%$), seguido do C^* ($\sim 4,61\%$) e do CH^* ($\sim 2,92\%$), as duas últimas espécies apresentaram as maiores concentrações, independentemente do valor da cobertura.

Tabela 5.28 - Concentração das espécies adsorvidas em função do grau de cobertura para T=277°C

espécies	concentrações das espécies adsorvidas (átomos / cm ²)					
	$\theta = 0,0$	$\theta = 0,2$	$\theta = 0,4$	$\theta = 0,6$	$\theta = 0,8$	$\theta = 1,0$
*	$8,652 \times 10^8$	$8,811 \times 10^8$	$9,031 \times 10^8$	$9,145 \times 10^8$	$9,195 \times 10^8$	$9,219 \times 10^8$
CH ₄ *	$2,636 \times 10^8$	$2,636 \times 10^8$	$2,636 \times 10^8$	$2,636 \times 10^8$	$2,636 \times 10^8$	$2,636 \times 10^8$
O ₂ *	$2,636 \times 10^9$	$2,636 \times 10^9$	$2,636 \times 10^9$	$2,636 \times 10^9$	$2,636 \times 10^9$	$2,636 \times 10^9$
O*	$1,579 \times 10^9$	$1,582 \times 10^9$	$1,574 \times 10^9$	$1,570 \times 10^9$	$1,568 \times 10^9$	$1,567 \times 10^9$
CH ₃ *	$2,019 \times 10^9$	$2,017 \times 10^9$	$2,013 \times 10^9$	$2,015 \times 10^9$	$2,016 \times 10^9$	$2,016 \times 10^9$
CH ₂ *	$1,543 \times 10^{10}$	$1,537 \times 10^{10}$	$1,526 \times 10^{10}$	$1,525 \times 10^{10}$	$1,524 \times 10^{10}$	$1,523 \times 10^{10}$
CH*	$1,194 \times 10^{11}$	$1,186 \times 10^{11}$	$1,170 \times 10^{11}$	$1,164 \times 10^{11}$	$1,161 \times 10^{11}$	$1,159 \times 10^{11}$
C*	$9,436 \times 10^{11}$	$9,363 \times 10^{11}$	$9,174 \times 10^{11}$	$9,093 \times 10^{11}$	$9,038 \times 10^{11}$	$9,001 \times 10^{11}$
CO*	$6,723 \times 10^6$	$6,662 \times 10^6$	$6,602 \times 10^6$	$6,581 \times 10^6$	$6,575 \times 10^6$	$6,573 \times 10^6$
OH*	$2,010 \times 10^8$	$2,028 \times 10^8$	$2,045 \times 10^8$	$2,053 \times 10^8$	$2,058 \times 10^8$	$2,060 \times 10^8$
CO ₂ *	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$
H ₂ O*	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$	$3,454 \times 10^7$
L	$1,09 \times 10^{12}$	$1,08 \times 10^{12}$	$1,06 \times 10^{12}$	$1,05 \times 10^{12}$	$1,04 \times 10^{12}$	$1,04 \times 10^{12}$

Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com Fujimoto (1998), a dissociação molecular do metano sobre os sítios ativos do catalisador resulta na formação de grupos hidroxila (OH) e espécies CH_x. Considerando que a recombinação dos grupos hidroxila e a dessorção da água são processos lentos (etapas elementares 2, 3, 4, 5, 8 e 11), a diminuição progressiva da taxa de oxidação do metano ocorre devido a formação de Pd(OH)₂ (Burch, 1996) ou de espécies adsorvidas de carbono na superfície de paládio, PdC_x (Baldwin, 1990). Esta última consideração está em consonância com a hipótese adota neste trabalho.

Conforme descrito por Mariadassou e Boudart (2003), muitos autores consideram que a etapa limitante é a etapa lenta, termo que geralmente não é claro; alguns associam à “velocidade constante” e outros à “velocidade da reação”. Em um ciclo catalítico, se todas as etapas ocorrem na mesma velocidade (considerando o coeficiente estequiométrico) não haverá etapa lenta. Em síntese, deve-se considerar que a etapa limitante é um equilíbrio distante e geralmente associado à um passo próximo do equilíbrio. Ou seja, se todas as etapas elementares estiverem longe do equilíbrio, não há etapa limitante.

Neste contexto, a Tabela 5.29 apresenta a taxa de giro das etapas direta e reversa em função do grau de cobertura para T=277°C. Além da etapa 6, que foi assumida como irreversível, as etapas 9, 10, 11 e 12 não variaram a velocidade da

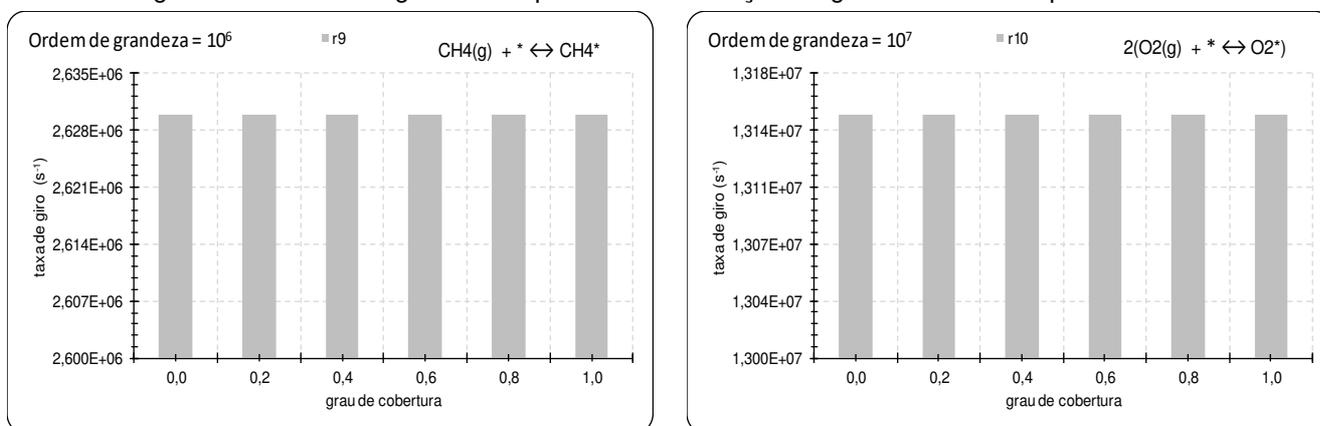
reação em função do aumento do grau de cobertura. Para as etapas direta, as maiores taxas de giro foram observadas para as etapas de adsorção, 1 e 2, enquanto que as maiores variações foram observadas para a etapa 8 (~ 3,68%), seguida das etapas 7 (~ 1,88%), 1 (~ 1,81%) e 5 (~ 1,79%), conforme dados representados na Figura 5.39.

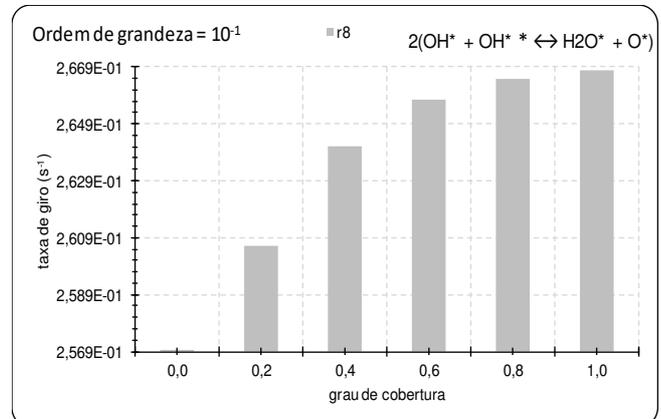
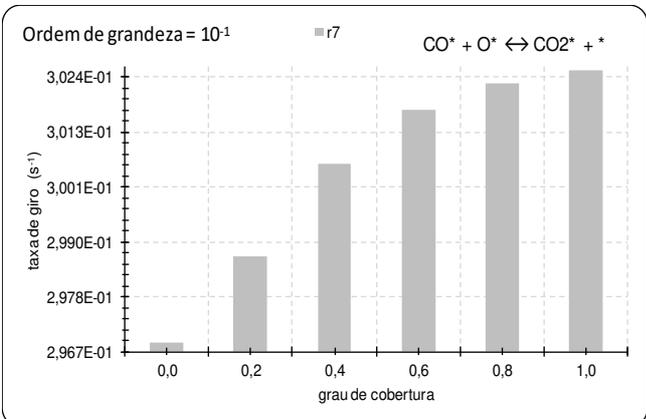
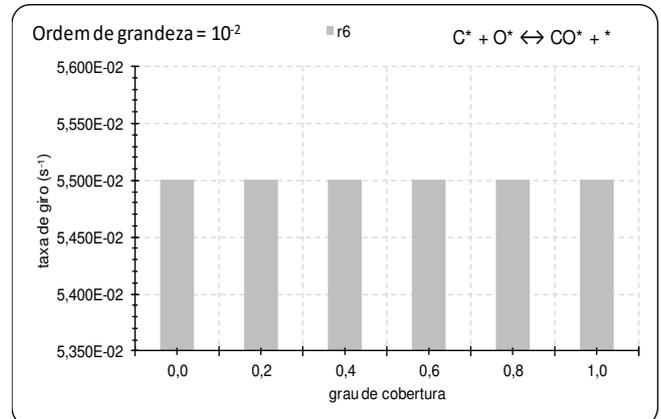
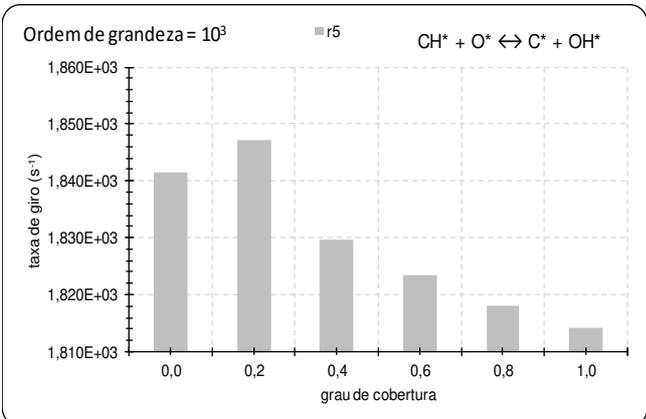
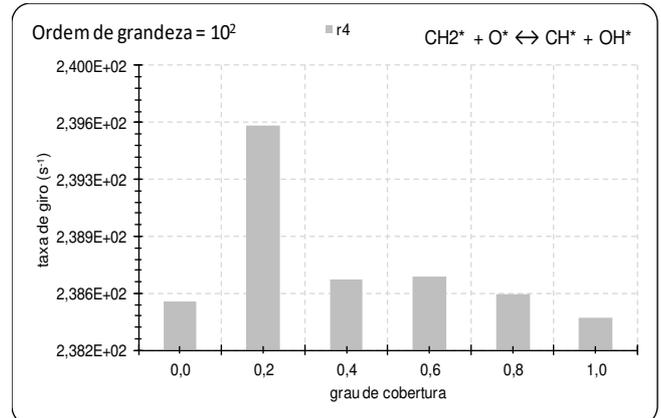
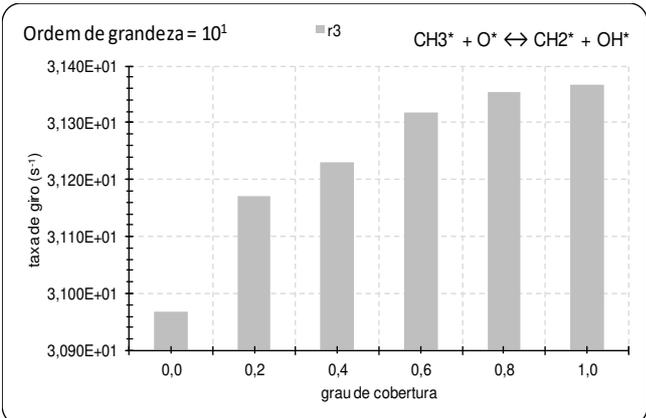
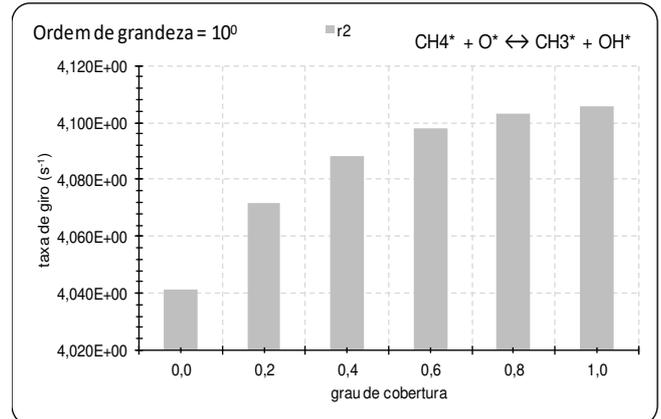
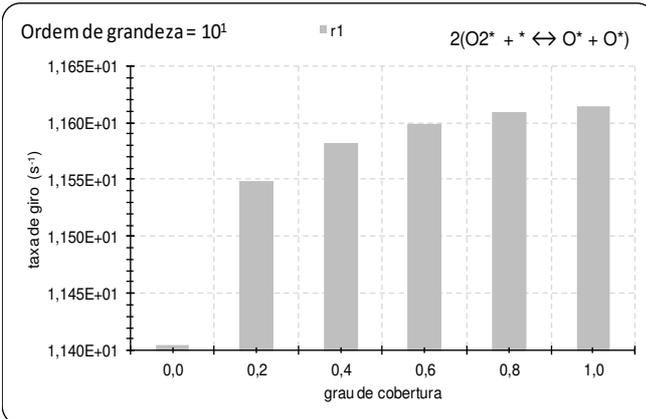
Tabela 5.29 - Taxa de giro das etapas direta e reversa em função do grau de cobertura para T=277°C

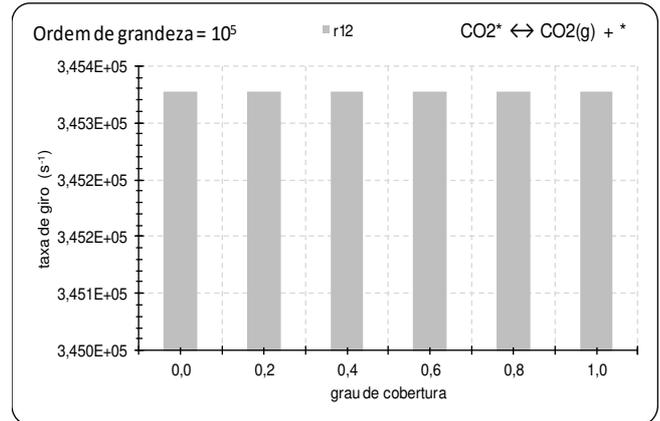
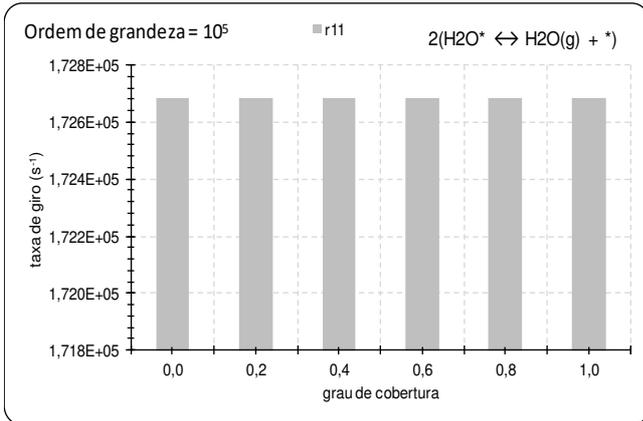
etapa elementar	taxa de giro das etapas direta e reversa (s ⁻¹)					
	$\theta = 0,0$	$\theta = 0,2$	$\theta = 0,4$	$\theta = 0,6$	$\theta = 0,8$	$\theta = 1,0$
r ₉ =	2636363,636	2636363,636	2636363,636	2636363,636	2636363,636	2636363,636
r _{n9} =	2636363,581	2636363,581	2636363,581	2636363,581	2636363,581	2636363,581
r ₁₀ =	13181818,182	13181818,182	13181818,182	13181818,182	13181818,182	13181818,182
r _{n10} =	13181818,127	13181818,127	13181818,127	13181818,127	13181818,127	13181818,127
r ₁ =	11,404	11,548	11,581	11,599	11,609	11,615
r _{n1} =	11,349	11,493	11,526	11,544	11,554	11,560
r ₂ =	4,041	4,072	4,088	4,098	4,103	4,105
r _{n2} =	3,986	4,017	4,033	4,043	4,048	4,050
r ₃ =	30,968	31,172	31,231	31,318	31,355	31,367
r _{n3} =	30,913	31,117	31,176	31,263	31,300	31,312
r ₄ =	238,502	239,581	238,636	238,655	238,542	238,401
r _{n4} =	238,447	239,526	238,581	238,560	238,487	238,346
r ₅ =	1841,450	1847,206	1829,659	1823,421	1818,073	1814,140
r _{n5} =	1841,395	1847,151	1829,604	1823,366	1818,018	1814,085
r ₆ =	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055
r _{n6} =	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
r ₇ =	0,148	0,149	0,150	0,151	0,151	0,151
r _{n7} =	0,093	0,094	0,095	0,096	0,096	0,096
r ₈ =	0,257	0,261	0,264	0,266	0,266	0,267
r _{n8} =	0,202	0,206	0,209	0,211	0,211	0,212
r ₁₁ =	172681,873	172681,873	172681,873	172681,873	172681,873	172681,873
r _{n11} =	172681,818	172681,818	172681,818	172681,818	172681,818	172681,818
r ₁₂ =	172681,873	172681,873	172681,873	172681,873	172681,873	172681,873
r _{n12} =	172681,818	172681,818	172681,818	172681,818	172681,818	172681,818
r _{global}	r = 0,055 s ⁻¹					

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.39 - Taxa de giro das etapas direta em função do grau de cobertura para T=277°C



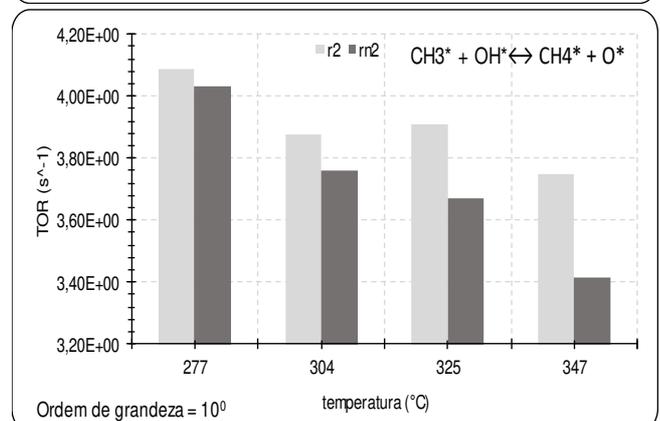
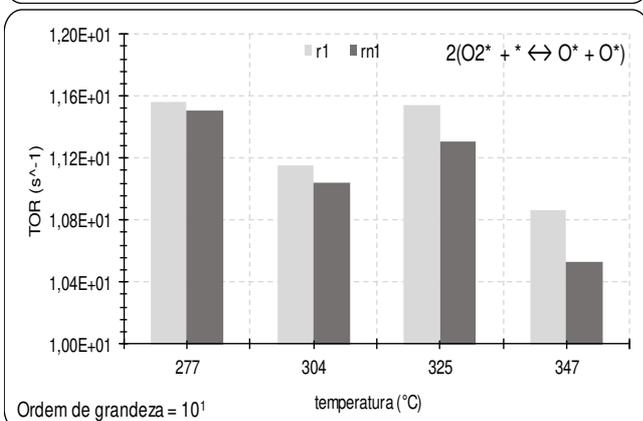
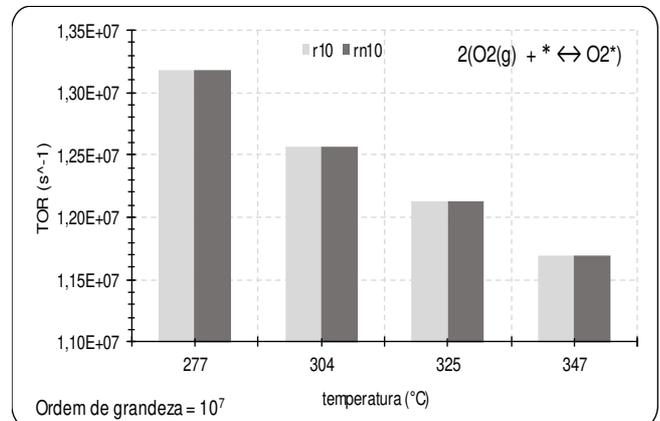
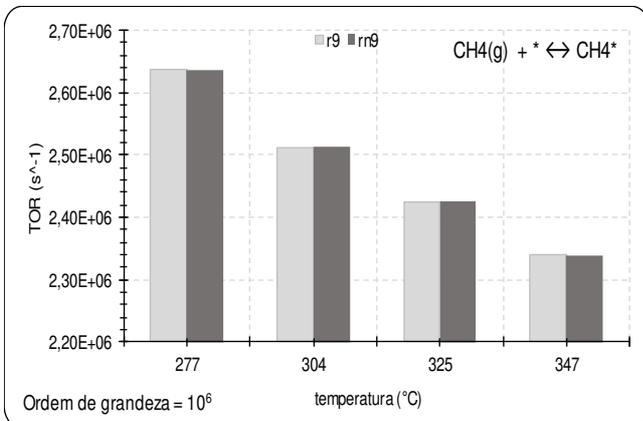


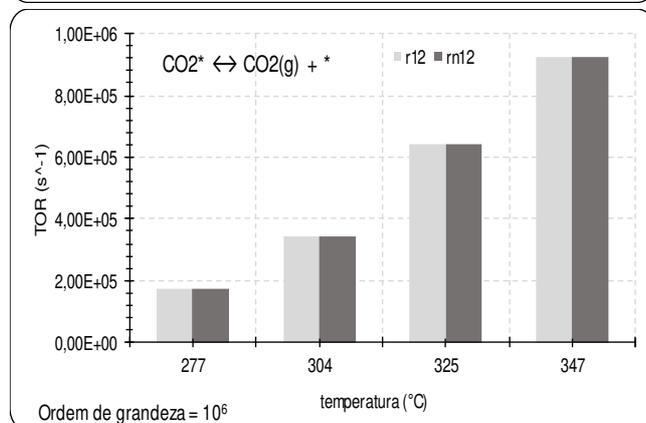
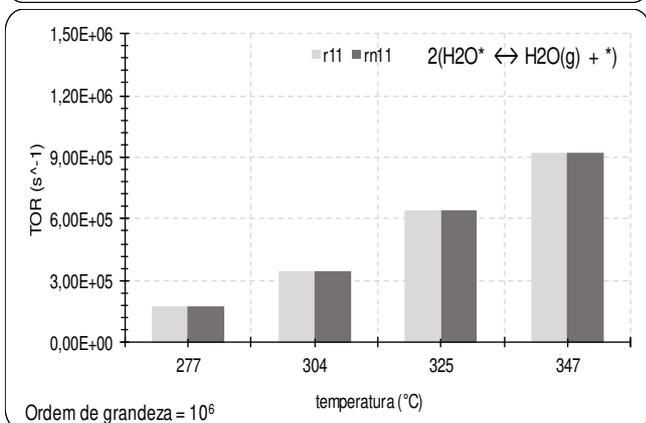
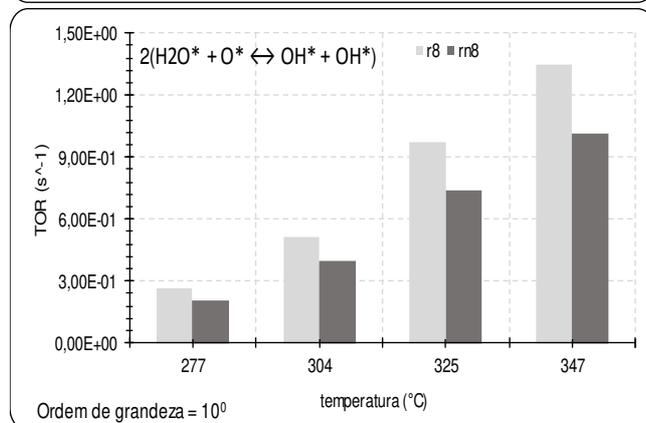
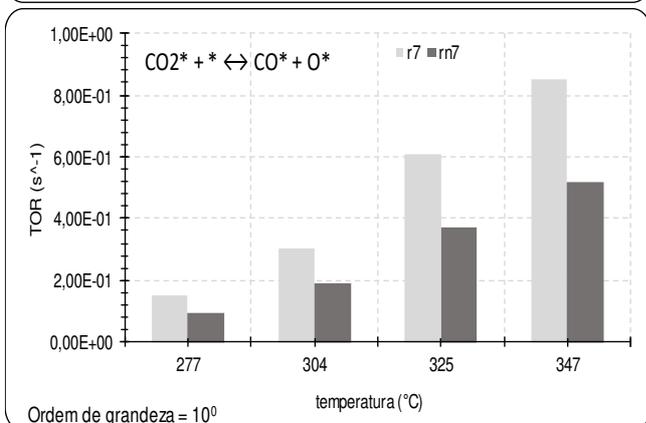
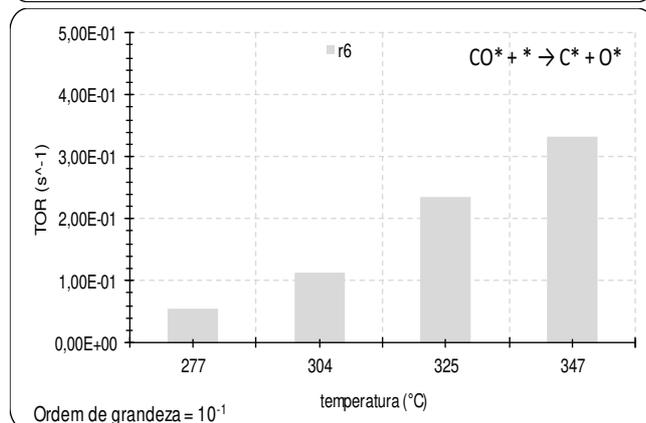
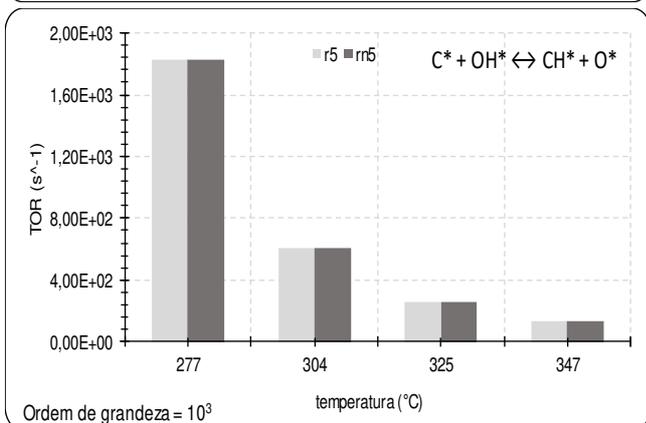
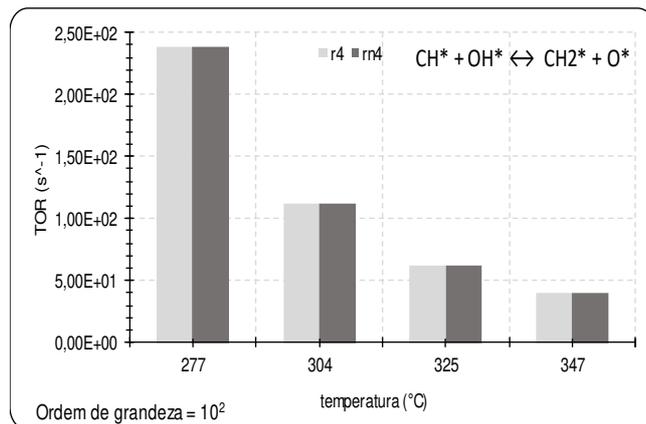
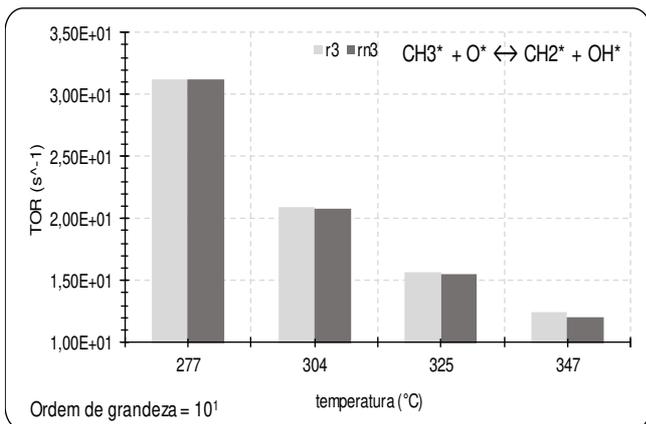


Fonte: Elaborada pela autora

Análise similar foi realizada para outras temperaturas, 304, 325 e 347°C, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.40. Uma vez que houve pouca variação nos valores de TOR em função do grau de cobertura, considerou-se a média entre os valores obtidos para então avaliar as taxas de giro, para as etapas direta e reversa, em função da temperatura.

Figura 5.40 - Taxa de giro média das etapas direta e reversa em função da temperatura





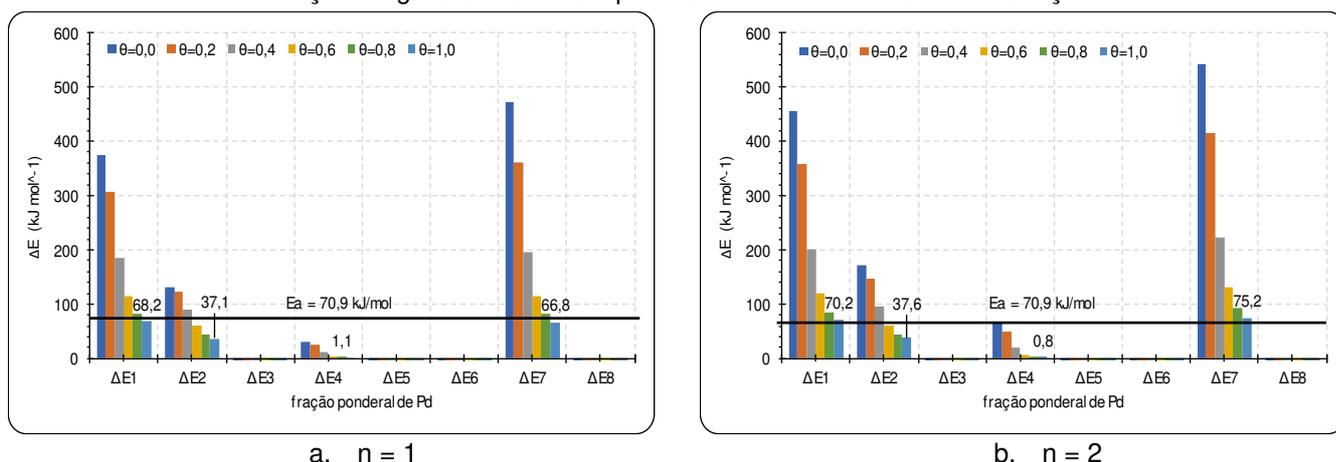
Fonte: Elaborada pela autora

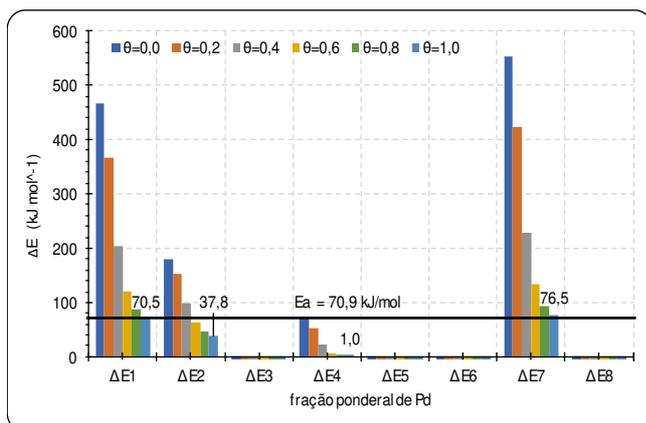
Os perfis apresentados na Figura 5.40 indicam que há aumento da taxa de giro com o aumento da temperatura para as etapas 6, 7, 8, 11 e 12. Para as etapas 1 e 2, os valores de TOR para $T=304$ e 325 °C apresentaram pequena variação, mas em função da escala adotada no gráfico a percepção da variação pare ser maior, mas está em torno de 4% e 1%, respectivamente, em relação à $T=277$ °C. Para $T=347$ °C, foi observado decréscimo, e a variação foi em torno de 7,5% em relação à $T=277$ °C. Para as etapas 3, 4, 5, 9 e 10 foi observado decréscimo dos valores da taxa de giro com o aumento da temperatura. De forma geral, é importante destacar o perfil das etapas 9 e 10, adsorção dos reagentes, e 11 e 12, dessorção dos produtos que estão coerentes com a física envolvida no ciclo catalítico. Para as etapas de adsorção, o aumento da temperatura diminui a concentração dos reagentes pois há aumento da conversão, o que por si só explica o perfil das etapas de dessorção.

5.2.3.1.2 Dependência com o número de coordenação

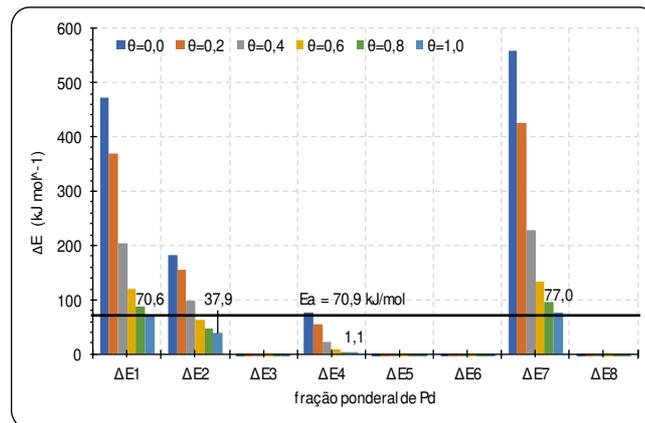
A Figura 5.41 apresenta a variação da energia de ativação para as etapas elementares da sequência proposta em função do grau de cobertura para diferentes número de coordenação. Os valores apresentados como rótulo de dados são referentes ao grau de cobertura igual à 1,0.

Figura 5.41 – Variação da energia de ativação para as etapas elementares da sequência proposta em função do grau de cobertura para diferentes número de coordenação

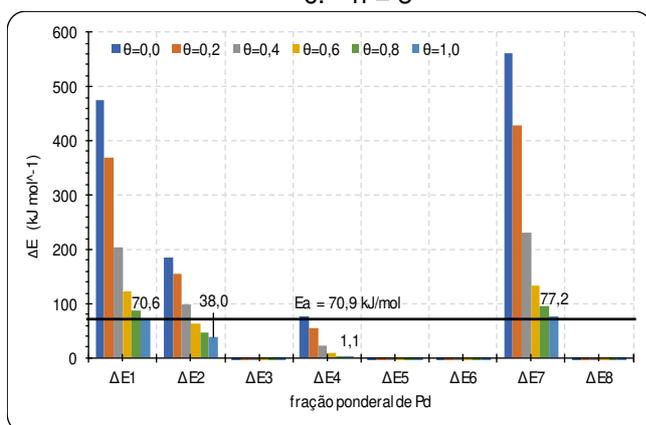




c. n = 3



d. n = 4



e. n = 5

Fonte: Elaborada pela autora

Nos resultados apresentados na Figura 5.41, a consideração feita para a análise microcinética é válida, ou seja, a etapa 6 é irreversível, o que explica $\Delta E_6 = 0$, pois se $E_{n6} = 0$, $\Delta E_6 = -E_6$, sabendo que E_6 é positiva dentro do intervalo analisado, logo ΔE_6 será negativa e assume valor igual a zero. Nesta abordagem, o ciclo catalítico para o grau de cobertura igual à 1,0 se completa com ΔE para todas as etapas elementares próxima ao valor experimental, que foi 70,9 kJ/ mol. Quando $n = 1$, $\Delta E_7 = 66,8$ kJ/ mol, e para $n = 5$, $\Delta E_7 = 77,2$ kJ/ mol, o que sugere dizer que o valor determinado experimentalmente considera que a superfície está totalmente coberta pelas espécies da sequência de etapas elementares analisada e que o número de coordenação, baseado no equacionamento teórico, influencia pouco na variação da energia de ativação das etapas elementares.

O método BOC-MP foi implementado satisfatoriamente para o desenvolvimento da análise microcinética para a oxidação total do metano, permitindo estimar a concentração dos intermediários durante a reação, e assim calcular as taxas das reações direta e reversa da sequência de etapas elementares proposta. Com os

valores das taxas de giro das etapas direta, pode-se sugerir que a etapa limitante da sequência de etapas proposta é a etapa de formação do carbono elementar ($C^* + O^* \leftarrow CO^* + *$). Possíveis simplificações na análise microcinética, tais como fator pré-exponencial independente da cobertura e etapa 6 irreversível, podem indicar que os resultados obtidos sejam qualitativos e não quantitativos.

CAPÍTULO 6-Considerações Finais

6.1 Conclusões

- i. A existência de interação entre os dois metais, nos catalisadores bimetálicos, foi evidenciada com o emprego da reação de oxidação total do metano e com as técnicas de caracterização utilizadas;
- ii. O calor isostérico de adsorção de CO, determinado para todos os sólidos preparados, demonstrou constante diminuição quando avaliado em função do aumento do grau de cobertura, o que revela a heterogeneidade da superfície;
- iii. Os catalisadores da série Pd:Au foram mais ativos em relação aos catalisadores da série Pt:Au quando testados na reação de oxidação total do metano;
- iv. A cinética foi estudada a 277°C, cujos resultados indicaram que a reação é insensível à estrutura do catalisador e que a taxa de reação é inibida pelas concentrações da H₂O e do CO₂;
- v. Para os catalisadores da série Pd:Au, observou-se um período de ativação até que o estado estacionário fosse atingido, sendo o comportamento inverso observado para os catalisadores da série Pt:Au;
- vi. Para todos os catalisadores testados, a energia de ativação aparente independe da forma estrutural do catalisador.
- vii. O catalisador ótimo foi aquele que apresentou a maior taxa de giro e a menor energia de ativação aparente dentre todos os sólidos estudados;
- viii. O cálculo do calor isostérico de adsorção de CO permitiu utilizar o equacionamento proposto pelo método BOC-MP.
- ix. O formalismo BOC-MP permitiu obter os valores das entalpias de adsorção de todas as espécies envolvidas na sequência de etapas elementares proposta, bem como estimar a energia de ativação de cada uma das etapas. Este método nem sempre fornece dados precisos das energias de ativação, e a teoria do estado de transição nem sempre é precisa na estimativa dos fatores pré-exponenciais, mas não há dúvidas de que procedimentos mais precisos para tais estimativas para sistemas catalíticos serão desenvolvidos em breve.

- x. A análise microcinética permitiu concluir que a etapa limitante é a formação do carbono elementar ($C^* + O^* \leftarrow CO^* + *$), uma vez que a ordem de grandeza da TOR para esta etapa é similar à da reação global.

6.2 Sugestões

- i. Para aumentar a precisão da identificação dos produtos de reação recomenda-se a utilização do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC/MS) conectado diretamente na linha reacional;
- ii. Sabendo que o gás natural pode apresentar pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos de maior massa molecular do que o metano (Tabela 1.1), e também impurezas como o enxofre, sugere-se que a reação de oxidação total do metano seja estudada a fim de verificar a influência de espécies SO_x na atividade catalítica;
- iii. Como o objetivo deste trabalho foi estudar a reação em regime cinético, sugere-se que a mesma seja estudada em regime difusivo, ou seja, acima de 377 °C, para que as influências da transferência de massa possam ser analisadas durante o processo catalítico;
- iv. A fim de avaliar o comportamento de catalisadores bimetálicos Pd:Au e Pt:Au para a reação de oxidação total do metano, sugere-se a impregnação dos metais em diferentes suportes;
- v. Sugere-se o preparo dos catalisadores bimetálicos Pd:Au e Pt:Au por outras técnicas de impregnação, a fim de comparar com resultados obtidos neste trabalho;
- vi. Com o intuito de um melhor entendimento da estrutura do metal disperso sob o suporte, a caracterização dos catalisadores suportados poderá ser complementada através de outras medidas físicas.
- vii. Para um estudo mais aprofundado do método teórico, sugere-se determinar os parâmetros pré-exponenciais, através da teoria do estado de transição ou metodologias experimentais, uma vez que estes parâmetros interferem consideravelmente na solução do sistema de equações não-lineares obtido.
- viii. Sugere-se o uso de algoritmos para geração de mecanismos de reação, e através de técnicas específicas de análise, considerar apenas as etapas elementares que são importantes dentro do ciclo catalítico. Esta abordagem simplificaria o sistema de equações obtido.

Referências Bibliográficas

AGHALAYAM, P.; PARK, Y. K.; FERNANDES, N.; PAPAVALASSIOU, V.; MHADESHWAR, A. B.; VLACHOS, D. G. **Journal of Catalysis**, 213(2003)23.

ANDERSON, J. R.; FOGER, K.; BREAKSPERE, R. J., **Journal do Catalysis**, 57(1979)458.

ANDERSON, R. B.; STEIN, K. C.; FEEAN, J. J.; HOFER, L. J. E., **Industrial Engineering Chemical**, 53(1961)809.

ANP-Agência Nacional do Petróleo, **Resolução nº 16/2008**.

ANP-Agência Nacional do Petróleo, Seção 1 – Panorama Internacional, <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>, acesso em 14/08/2018.

ANP-Agência Nacional do Petróleo, **Regulamento Técnico nº 001/1998**.

ANVERSA, D. C., **Projeto de Catalisadores para Oxidação Total do Metano**. Mestrado em Engenharia Química, Campinas, Editora da UNICAMP, 2003.

ARAÚJO, F. B. C; HENRIQUES, R.; RUFFEIL, S., **Avaliação econômica para uma usina termelétrica introduzida no programa prioritário termelétrico**, SNPTEE, Uberlândia-MG, 2003.

BAILAR, J. C.; EMELÉUS, H; J.; NYHOLM, R., **Comprehensive Inorganic Chemistry**, Pergamon, 1ª edição, 1973.

BALAKRISHNAN, K.; SCHWANK, J., **Journal of Catalysis**, 132(1991)451.

BALDWIN, T. R.; BURCH, R., **Applied Catalysis**, 66(1990)337.

BEN-**Balanco Energético Nacional 2017**, ano base 2016, Resultados Preliminares, Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Rio de Janeiro, 2017.

BENSON, J. E.; HWANG, H. S.; BOUDART, M., **Journal of Catalysis**, 30(1973)146.

BOLLINGER, M. A.; VANNICE, M. A., **Applied Catalysis B: Environmental**, 8(1996)417.

BOUDART, M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., **Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions**, Nova Jersey, Princeton University, 1984.

BOUDART, M., **Advances in Catalysis**, 20(1969)153.

BOUDART, M., **Kinetics of Chemical Processes**, Nova Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1968.

BUNNIK, B. S.; KRAMER, G. J.; **Journal of Catalysis**, 242 (2006)309.

BURCH, R.; CRITTLE, D. J.; HAYES, M. J.; **Catalysis Today**, 47 (1999)229.

- BURCH, R.; LOADER, P. K.; URBANO, F. J., **Catalysis Today**, 27(1996)243.
- CASALETTO, M. P.; LONGO, A.; VENEZIA, A. M.; MARTORANA, A.; PRESTIANNI, A., **Applied Catalysis A:General**, 302(2006)309.
- CHAIM, R. C. P. **Avaliação sobre a Emissão de Poluentes na Substituição do Óleo Combustível por Gás Natural – Estudo de Caso em Caldeiras Geradoras de Vapor Industrial**. Mestrado em Ciências Ambientais - Curso de Ciências Ambientais, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2005.
- CHOUDHARY, T. V; BANERJEE, S.; CHOUDHARY, V. R., **Applied Catalysis A: General**, 234(2002)1.
- CIUPARU, D.; PERKINS, E.; PFEFFERLE, L., **Applied Catalysis A: General**, 263(2004)145.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1998, 78th edition.
- DIETZ, W. A., **Journal of Gas Chromatography**, 2(1967)68.
- DJÉGA-MARIADASSOU, G.; BOUDART, M., **Journal of Catalysis**, 216 (2003) 89.
- FARRAUTO, R. J.; HOBSON, M. C.; KENNELLY, T.; WATERMAN, E. M., **Applied Catalysis A: General**, 81(1992)227.
- FOGER, K. **Dispersed Metal Catalysts** In: Anderson J.R., Boudart M. (eds). *Catalysis (Science and Technology)*, vol 6. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984.
- FUJIMOTO, K.; RIBEIRO, F. H.; AVALOS-BORJA, M.; IGLESIA, E., **Journal of Catalysis**, 179(1998)431.
- Gas Engineering Handbook:Fuel Gas Engineering Practices, **American Gas Association**, Nova Iorque, 1965.
- GÉLIN, P.; URFELS, L.; PRIMET, M.; TENA, E., **Catalysis Today**, 83(2003)45.
- GLUHOI, A. C., LIN, S. D., NIEUWENHUYS, B. E., **Catalysis Today**, 90(2004)175.
- GOLUNSKI, S.; RAJARAM, R.; HODGE, N.; HUTCHINGS, G. J.; KIELY, C. J., **Catalysis Today**, 72(2002)107.
- GOODMAN, E. D., DAI, S., YANG, A. C., WRASMAN, C. J., GALLO, A., BARE, S. R., CARGNELLO, M. **ACS Catalysis**, 7(2017) 4372.
- HICKS, R. F.; QI, H.; YOUNG, M. L.; LEE, R. G., **Journal of Catalysis**, 122(1990a)280.
- HICKS, R. F.; QI, H.; YOUNG, M. L.; LEE, R. G., **Journal of Catalysis**, 122(1990b)295.
- HILEMANN, B., **Chemical Engineering News**, 67(1989)25.

JUNG, C.; ISHIMOTO, R.; TSUBOI, H.; KOYAMA, M.; ENDOU, A.; KUBO, M.; DEL CARPIO, C. A.; MIYAMOTO, A., **Applied Catalysis A:General**, 305(2006)102.

LAM, Y. L.; BOUDART, M., **Journal of Catalysis**, 47(1977) 393.

LAMPERT, J. K.; KAZI, M. S.; FARRAUTO, R. J., **Applied Catalysis B:Environmental**, 14(1997)221.

LI, Y.; ARMOR, J. N., **Applied Catalysis B:Environmental**, 3(1994) 275.

MORALES, S. A. V., **Estudo Cinético e Micro-cinético da Oxidação Seletiva do Etanol em Catalisador de Prata Suportada em Alumina**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

MARCEAU, E.; CHE, M.; SAINT-JUST, J. TATIBOUËT, J. M., **Catalysis Today**, 29(1996)415.

MUTO, K.; KATADA, N.; NIWA, M., **Applied Catalysis A:General**, 134(1996)203.

O'REAR, D. J.; LÖFFLER, D. G.; BOUDART, M., **Journal of Catalysis**, 121(1990)131.

PAN, H.; RITTER, J. A.; BALBUENA, P. B., **Langmuir**, 14(1998) 6323.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBONN, T.; BUNYAKIAT, K., **Applied Catalysis A:General**, 234(2002)221.

PERSSON, K.; ERSSON, A.; JANSSON, K.; FIERRO, J. L. G.; JÄRAS, S. G., **Journal of Catalysis**, 243(2006)14.

PERSSON, K.; ERSSON, A.; JANSSON, K.; IVERLUND, N.; JÄRAS, S., **Journal of Catalysis**, 231(2005)139.

PRELAZZI, G.; CERBONI, M.; LEOFANTI, G., **Journal of Catalysis**, 181(1999)73.

RIBEIRO, F.H.; CHOW, M.; DALLA BETTA, R. A., **Journal of Catalysis**, 156(1994)537

ROUABAH, D.; FRAISSARD, J., **Journal of Catalysis**, 144(1993) 30.

ROUQUEROL, F; SING, K. S. W., **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**, Londres, Academic, 1999.

PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHE, F. B., **Catalysis Letters**, 110(2006)261.

QUINTANA, J. J. L., **Oxidação Total de Metano sobre Catalisadores de Paládio e Estanho Suportados em Zircônia**, Doutorado em Engenharia Química, Campinas, Editora da UNICAMP, 2008.

SANTOS, J. B. O., **Oxidação Total do Metano sobre Catalisadores de Paládio**, Doutorado em Engenharia Química, Campinas, Editora da UNICAMP, 2003.

SATTERFIELD, C. N., **Heterogeneous Catalysis in Practice**, Estados Unidos, Mc-Graw Hill, 1980.

SEKIZAWA, K., WIDJAJA, H., MAEDA, S., OZAWA, Y., EGUCHI, K., **Catalysis Today**, 59(2000)69.

SHUSTOROVICH, E.; SELLERS, H., **Surface Science Reports**, 31(1998)1.

SHUSTOROVICH, E.; BELL, A. T., **Surface Science**, 253(1991)386.

SHUSTOROVICH, E., **Advances Catalysis**, 37(1990)101.

SHUSTOROVICH, E., **Surface Science Reports**, 6(1986)1.

The Merck Index, 12ª edição, Merck Research Laboratories Division of Merck & CO., Inc., Whitehouse Station, Nova Jersey, 1996.

TRINGIDES, M.; GOMER, R., **Surface Science**, 145(1984)121.

VALDEZ, J. A., TANG, M., CHI, Z., PETERS, M. I., SICKAFUS, K. E., **Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B**, 218(2004)103.

VANNICE, M. A., **Kinetics of Catalytic Reactions**, Springer, Estados Unidos, 2005.

VANNICE, M. A., **Journal of Catalysis**, 50(1977)228.

WOLF, A.; SCHÜTH, F., **Applied Catalysis A:General**, 226(2002) 1.

YAMADA, M.; KAWANA, M.; MIYAKE, M., **Applied Catalysis A:General**, 302(2006)201.

Páginas eletrônicas

www.comgas.com.br, acesso em 25 de outubro de 2006.

www.gasnet.com.br, acesso em 25 de outubro de 2006.

www.mme.gov.br, acesso em 26 de outubro de 2006.

www.msdonline.com, acesso em 26 de outubro de 2006.

pt.bullion-rates.com, acesso em 18 de outubro de 2018.

Apêndice A - Etapas de impregnação sucessiva

Neste apêndice apresenta-se a metodologia utilizada no preparo dos catalisadores. A Tabela A.1 e a Tabela A.3 apresentam as descrições para os catalisadores contendo Pd e Au, enquanto que a Tabela A.4 e a Tabela A.6 para os catalisadores contendo Pt e Au.

A.1. Catalisadores contendo Pd e Au

Para o preparo dos nove catalisadores de Pd e Au contendo as proporções definidas foram adicionadas as massas dos precursores PdCl₂ e HAuCl₄.3H₂O, conforme mostra a Tabela A.1.

Tabela A.1 - Massa(g) de PdCl₂ e HAuCl₄.3H₂O e concentração(gL⁻¹), das soluções utilizadas no preparo dos catalisadores de Pd:Au/ZrO₂

Razão Pd:Au	m _{PdCl₂}	m _{HAuCl₄.3H₂O}	C _{PdCl₂}	C _{HAuCl₄.3H₂O}
1:0	0,1133	0,0000	87,1631	0,0000
8:1	0,0920	0,0306	70,7815	23,5348
4:1	0,0774	0,0515	59,5834	39,6228
2:1	0,0588	0,0782	45,2618	60,1981
1:1	0,0397	0,1057	30,5674	81,3091
1:2	0,0241	0,1281	18,5335	98,5979
1:4	0,0135	0,1434	10,3691	110,3273
1:8	0,0072	0,1525	5,5124	117,3047
0:1	0,0000	0,1628	0,0000	125,2243

Fonte: Elaborada pela autora

Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas, sendo primeiro adicionado o Pd seguido pelas etapas de secagem e calcinação e só então foi adicionado o Au. Preparou-se uma única solução(solução-mãe) com concentração inicial igual à concentração da solução mais concentrada, e a partir dessa foram retiradas alíquotas de 1,30 mL, de tal forma que no final do processo fossem obtidos sólidos com a quantidade de metal dentro das proporções estabelecidas.

Assim, a quantidade total de Pd, expressa como massa de PdCl₂, a ser adicionada aos nove catalisadores é de 0,4261 g, então pode-se preparar uma solução com concentração igual à concentração máxima de 87,1631 gL⁻¹ dissolvendo-se essa quantidade em 4,8885 mL. Dessa solução retira-se 1,3 mL para a preparação do catalisador 1Pd:0Au/ZrO₂ restando 3,5885 mL de solução. Em

seguida dilui-se essa solução com HCl 0,6N até obter-se uma solução com concentração igual à segunda solução a ser utilizada. Os valores dos volumes antes da adição e das quantidades de solução de HCl 0,6N estão mostrados na Tabela A.2.

Tabela A.2 - Volume das soluções de PdCl₂ e de HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pd:Au/ZrO₂

Razão Pd:Au	C _{PdCl₂} (gL ⁻¹)	V ⁱ _{PdCl₂} (mL)	V _{HCl} (mL)
1:0	87,1631	4,8885	0,8305
8:1	70,7815	4,4190	0,5862
4:1	59,5834	3,7052	0,7610
2:1	45,2618	3,1662	0,8971
1:1	30,5674	2,7633	0,9501
1:2	18,5335	2,4134	0,8767
1:4	10,3691	1,9901	0,6080
1:8	5,5124	1,2981	-
0:1	0,0000	-	-

Fonte: Elaborada pela autora

O mesmo cálculo pode ser feito para a adição de solução de Au partindo de uma solução concentrada e adicionando 1,30 mL ao primeiro catalisador 0Pd:1Au/ZrO₂, diluindo a solução e assim sucessivamente. Os resultados estão mostrados na Tabela A.3.

Tabela A.3 - Volume das soluções de HAuCl₄.3H₂O e HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pd:Au/ZrO₂

Razão Pd:Au	C _{HAuCl₄.3H₂O} (gL ⁻¹)	V ⁱ _{HAuCl₄.3H₂O} (mL)	V _{HCl} (mL)
1:0	0,0000	-	-
8:1	23,5348	1,2973	-
4:1	39,6228	2,0706	0,5267
2:1	60,1981	2,6629	0,7077
1:1	81,3091	3,2715	0,6914
1:2	98,5979	3,9979	0,5736
1:4	110,3273	4,8729	0,4250
1:8	117,3047	5,8831	0,2898
0:1	125,2243	6,8110	0,3721

Fonte: Elaborada pela autora

A.2. Catalisadores contendo Pt e Au

Para o preparo dos nove catalisadores de Pt e Au contendo as proporções definidas foram adicionadas as massas dos precursores $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, conforme mostra a Tabela A.4.

Tabela A.4 - Massa(g) de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e concentração(gL^{-1}), das soluções utilizadas na preparo dos catalisadores de Pt:Au/ ZrO_2

Razão Pt:Au	$m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$
1:0	0,2887	0,0000	222,1213	0,0000
8:1	0,2564	0,0182	197,2278	14,0341
4:1	0,2304	0,0328	177,3516	25,2396
2:1	0,1919	0,0546	147,6018	42,0115
1:1	0,1437	0,0818	110,5225	62,9155
1:2	0,0956	0,1089	73,5628	83,7521
1:4	0,0573	0,1305	44,0808	100,3730
1:8	0,0318	0,1448	24,4683	111,4299
0:1	0,0000	0,1628	0,0000	125,2243

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores dos volumes das soluções de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ antes da adição e das quantidades de solução de HCl 0,6 N estão mostrados na Tabela A.5. Enquanto que os valores dos volumes das soluções de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ antes da adição e das quantidades de solução de HCl 0,6 N estão mostrados na Tabela A.6.

Tabela A.5 - Volume das soluções de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pt:Au/ ZrO_2

Razão Pt:Au	$C_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}(\text{gL}^{-1})$	$V_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}(\text{mL})$	$V_{\text{HCl}}(\text{mL})$
1:0	222,1213	5,8346	0,5723
8:1	197,2278	5,1069	0,4266
4:1	177,3516	4,2335	0,5912
2:1	147,6018	3,5247	0,7464
1:1	110,5225	2,9711	0,8396
1:2	73,5628	2,5107	0,8097
1:4	44,0808	2,0204	0,5774
1:8	24,4683	1,2978	-
0:1	0,0000	-	-

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela A.6 - Volume das soluções de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e HCl utilizadas na preparo dos catalisadores de Pt:Au/ZrO_2

Razão Pt:Au	$C_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}(\text{gL}^{-1})$	$V_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}(\text{mL})$	$V_{\text{HCl}}(\text{mL})$
1:0	0,0000	-	-
8:1	14,0341	1,3024	-
4:1	25,2396	2,0242	0,5782
2:1	42,0115	2,5161	0,8081
1:1	62,9155	2,9801	0,8360
1:2	83,7521	3,5387	0,7414
1:4	100,3730	4,2527	0,5860
1:8	111,4299	5,1307	0,4220
0:1	125,2243	5,8655	0,5652

Fonte: Elaborada pela autora

Apêndice B - Quimissorção

B.1. Fração de átomos expostos de Pd e Pt

A fração de átomos expostos (f_{ae}) indica a percentagem de metal ativo (Pd e Pt) disponível para interagir com o adsorbato, sendo expressa em função do gás utilizado para a análise, conforme discutido no trabalho de Lam e Boudart (1977).

$$f_{ae_H} = \frac{2 \times Q_H}{n_{\text{metal}}} \quad f_{ae_O} = \frac{2 \times Q_O}{n_{\text{metal}}} \quad f_{ae_{TH}} = \frac{2 \times T_H}{3 \times n_{\text{metal}}} \quad (\text{C.1})$$

onde:

n_{metal} = número de mols de Pd e Pt, obtido considerando o % mássico do metal em cada um dos catalisadores em função da massa molecular do metal;

%metal = percentual mássico de metal (Pd ou Pt) no catalisador;

M_{metal} = massa molecular do metal (Pd ou Pt).

A área específica por grama de catalisador (S , m^2 / g catalisador) é dada pela equação C.2:

$$S = V_d \times N \times F_S \times A_{\text{átomo}} \times 10^{-18} \quad (\text{C.2})$$

onde:

V_d = volume de gás quimissorvido (diferença entre as duas isotermas) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ CNTP;

N = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol);

F_S = fator estequiométrico de adsorção (relação entre o número de átomos de metal e a molécula de gás adsorvido);

$A_{\text{átomo}}$ = área efetiva do átomo de metal, sendo $0,0787 \text{ nm}^2/\text{átomos}$ para paládio e $0,0448 \text{ nm}^2/\text{átomos}$ para a platina.

Para o fator estequiométrico, assumido valor igual à 2 para a o Pd e igual à 4, 2 e 1, para as análises de Q_H , Q_O e T_H , respectivamente, para a Pt.

Assumindo que a espécie metálica está dispersa, a área metálica por grama de metal (S_{Pd} ou S_{Pt} , m^2 / g metal) é dada pela equação C.3:

$$S_{\text{metal}} = \frac{S}{\% \text{metal}} 100 \quad (\text{C.3})$$

A partir da dispersão metálica é possível calcular o tamanho das partículas metálicas, considerando uma geometria regular, a densidade de metal e a área ativa

por grama de metal puro. No caso de partículas esféricas, o tamanho médio (nm) pode ser calculado pela equação C.4:

$$d = \frac{6 V_{\text{átomo}}}{f_{\text{ae}} A_{\text{átomo}}} \quad (\text{C.4})$$

Considerando a equação C.4 e que $A_{\text{Pd}} = 0,0787 \text{ nm}^2/\text{átomos}$ e $V_{\text{Pd}} = 0,0147 \text{ nm}^3/\text{átomos}$, o tamanho das partículas de paládio pode ser calculado utilizando a equação C.5:

$$d = \frac{1,12}{f_{\text{ae}}} \quad (\text{C.5})$$

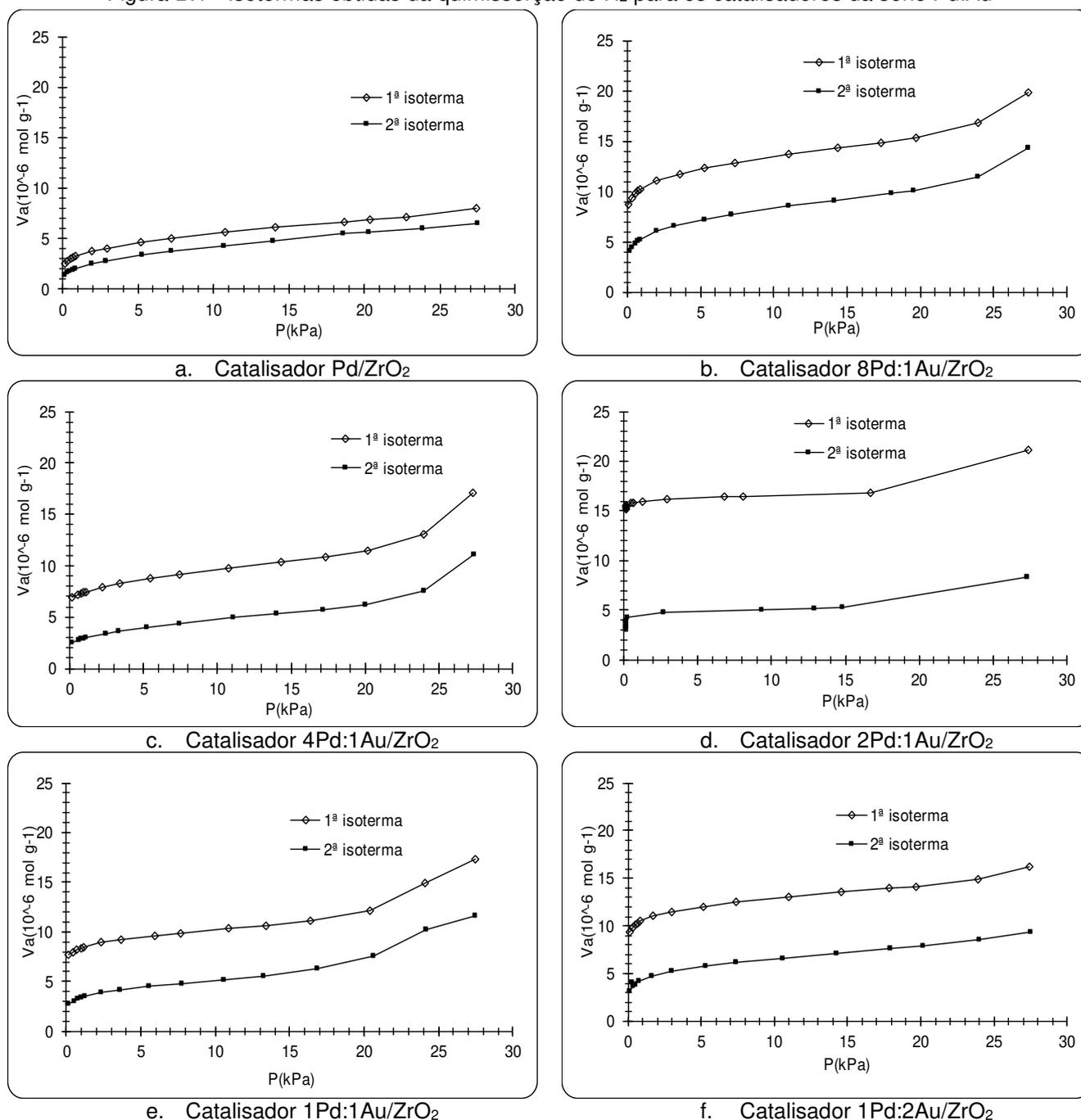
Analogamente, considerando a equação C.4 e que $A_{\text{Pt}} = 0,0448 \text{ nm}^2/\text{átomos}$ e $V_{\text{Pt}} = 0,0151 \text{ nm}^3/\text{átomos}$, o tamanho das partículas de platina pode ser calculado utilizando a equação C.6:

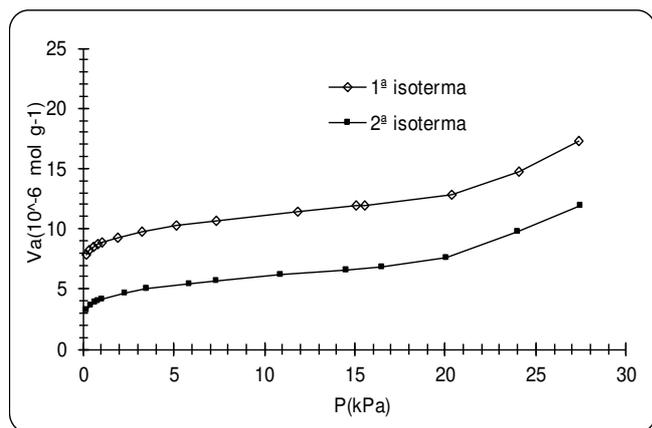
$$d = \frac{2,02}{f_{\text{ae}}} \quad (\text{C.6})$$

B.2. Isotermas de quimissorção de H₂ a 100 °C

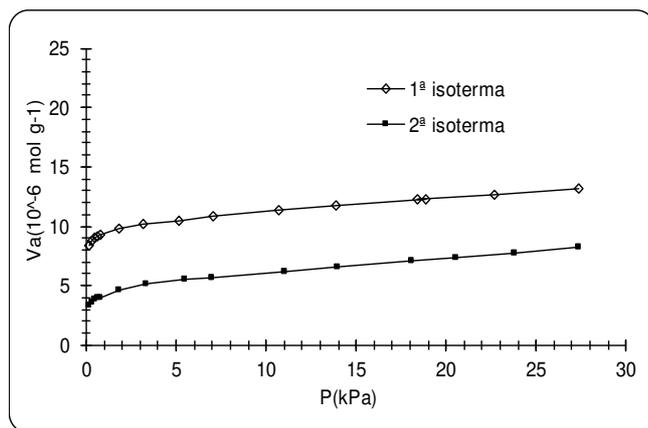
As isotermas de quimissorção de H₂ a 100 °C para os catalisadores da série Pd: Au são apresentadas na Figura B.1(a-i), enquanto que a Figura B.2(a-i) representa as isotermas para os catalisadores da série Pt: Au.

Figura B.1 - Isotermas obtidas da quimissorção de H₂ para os catalisadores da série Pd: Au

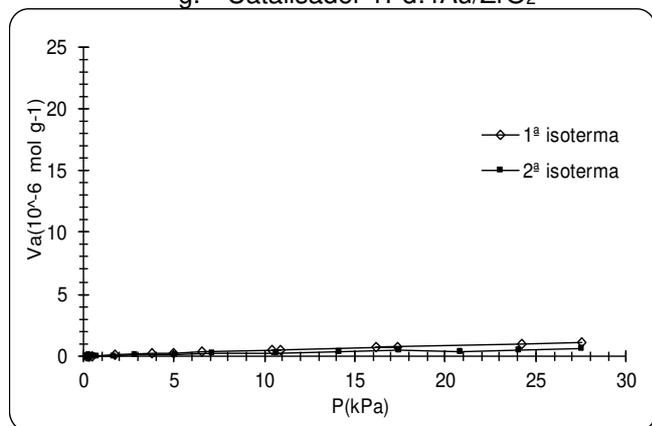




g. Catalisador 1Pd:4Au/ZrO₂



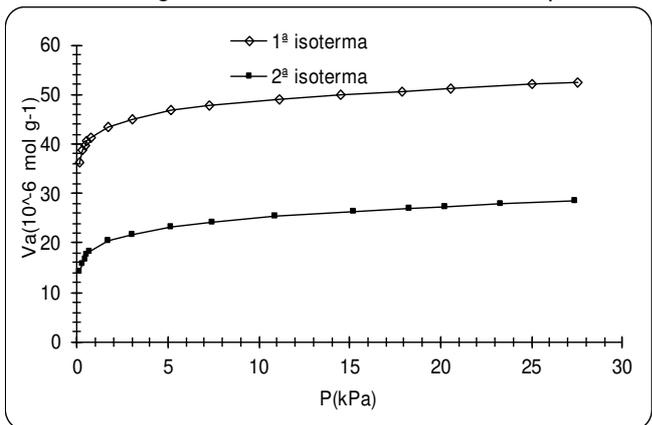
h. Catalisador 1Pd:8Au/ZrO₂



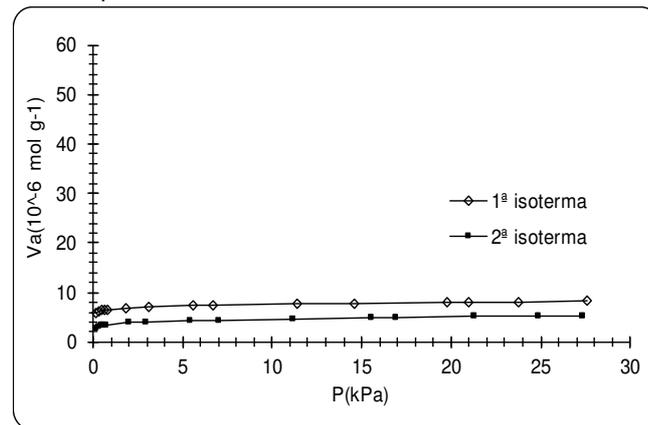
i. Catalisador Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

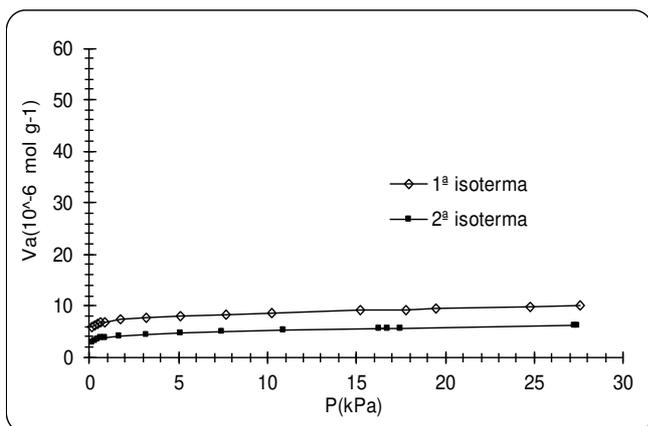
Figura B.2 - Isotermas obtidas da quimissorção de H₂ para os catalisadores da série Pt:Au



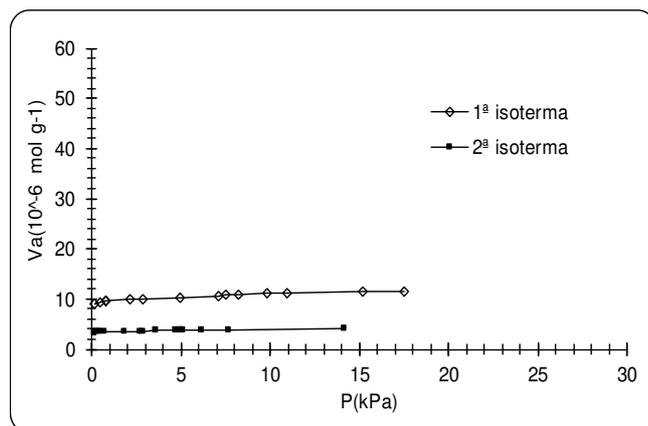
a. Catalisador Pt/ZrO₂



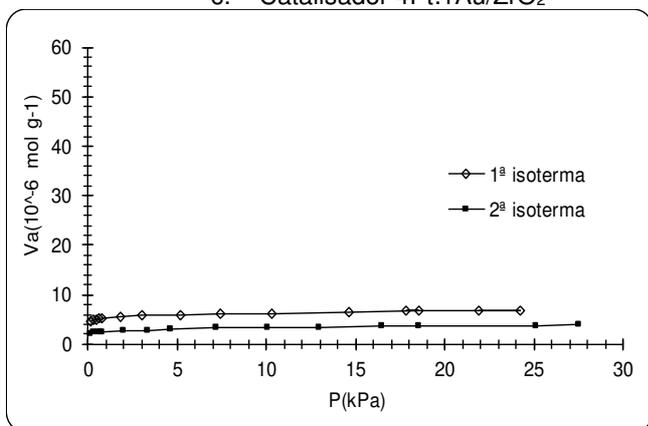
b. Catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂



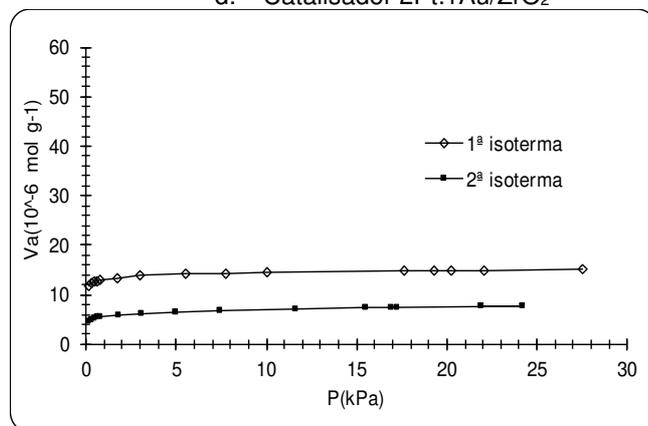
c. Catalisador 4Pt:1Au/ZrO₂



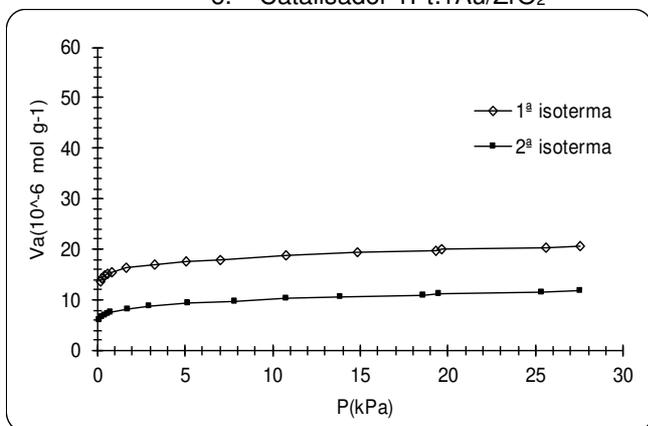
d. Catalisador 2Pt:1Au/ZrO₂



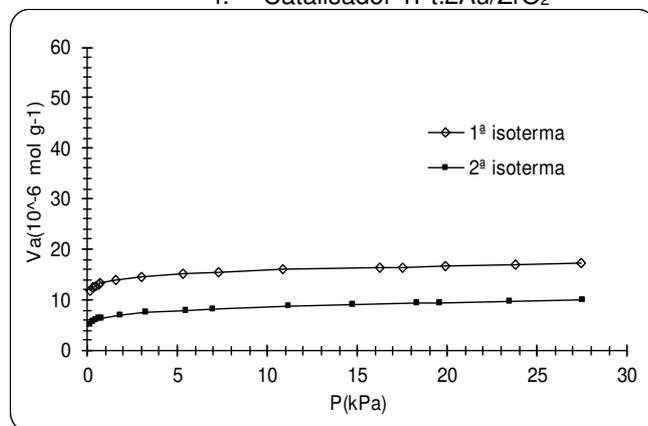
e. Catalisador 1Pt:1Au/ZrO₂



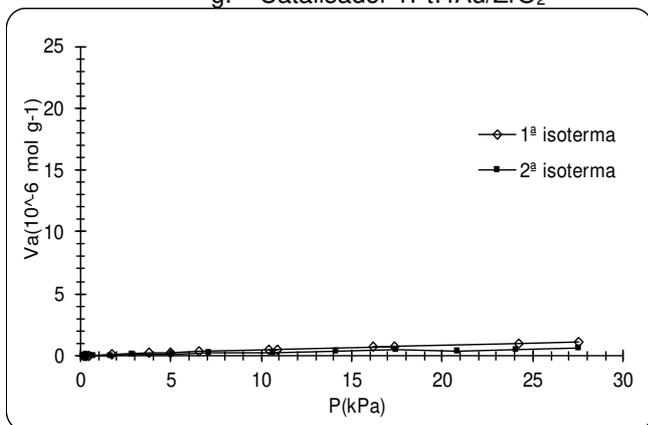
f. Catalisador 1Pt:2Au/ZrO₂



g. Catalisador 1Pt:4Au/ZrO₂



h. Catalisador 1Pt:8Au/ZrO₂



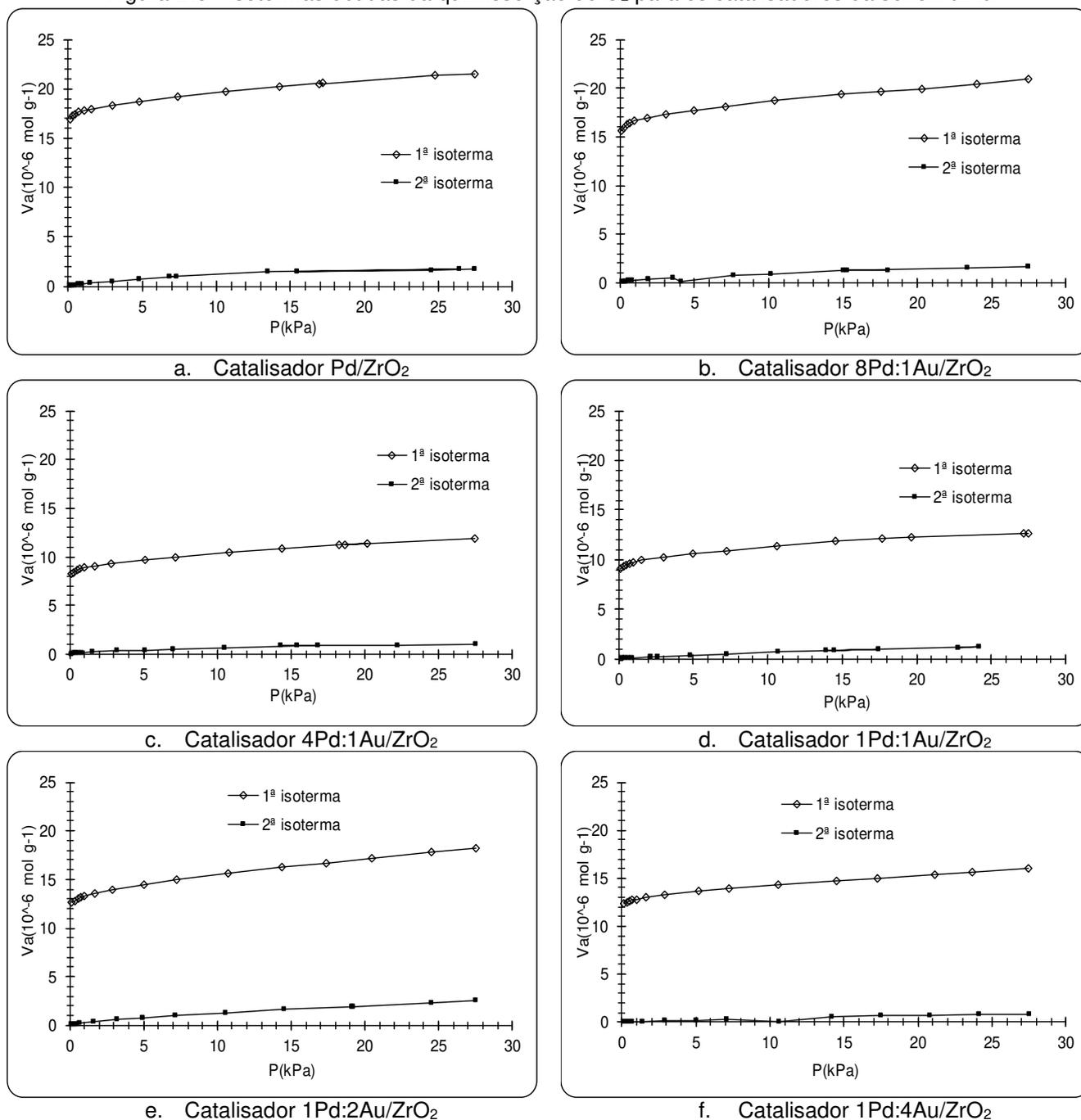
i. Catalisador Au/ZrO₂

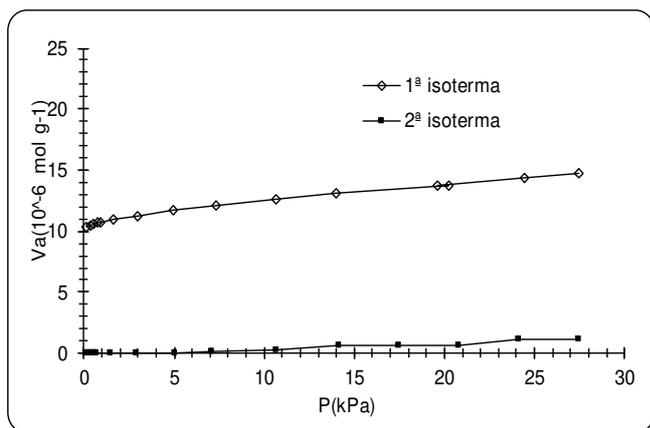
Fonte: Elaborada pela autora

B.3. Isotermas de quimissorção de O₂ a 100 °C

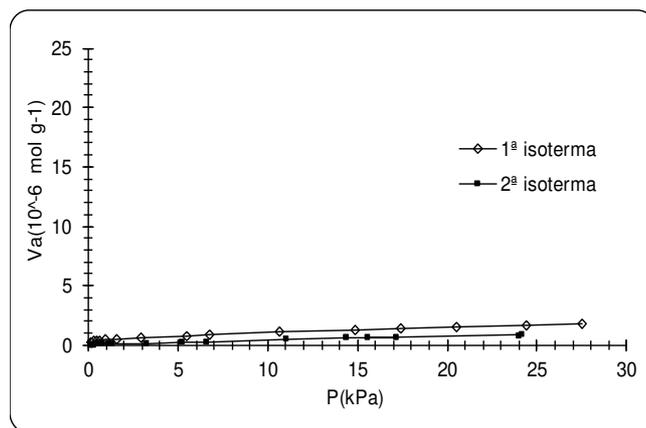
As isotermas de quimissorção de O₂ a 100°C para os catalisadores da série Pd: Au e Pt: Au são apresentadas na Figura B.3 e na Figura B.4, respectivamente.

Figura B.3 - Isotermas obtidas da quimissorção de O₂ para os catalisadores da série Pd: Au





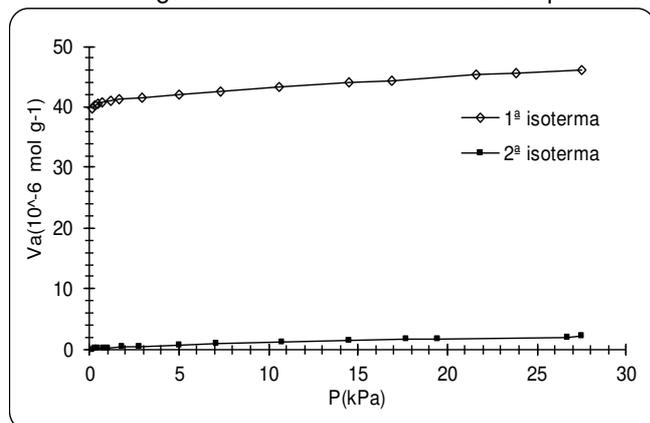
g. Catalisador 1Pd:8Au/ZrO₂



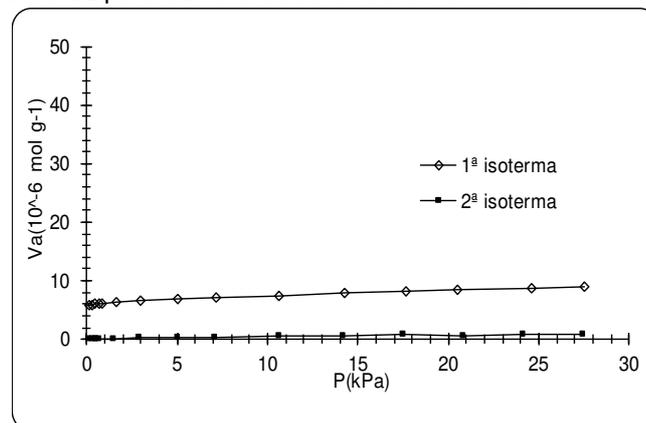
h. Catalisador Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

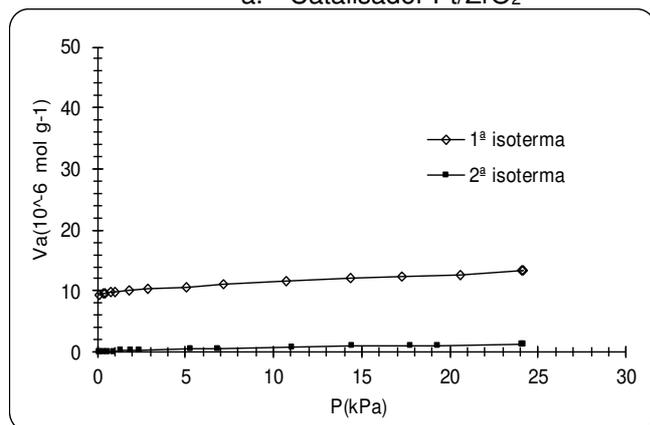
Figura B.4 - Isothermas obtidas da quimissorção de O₂ para os catalisadores da série Pt:Au



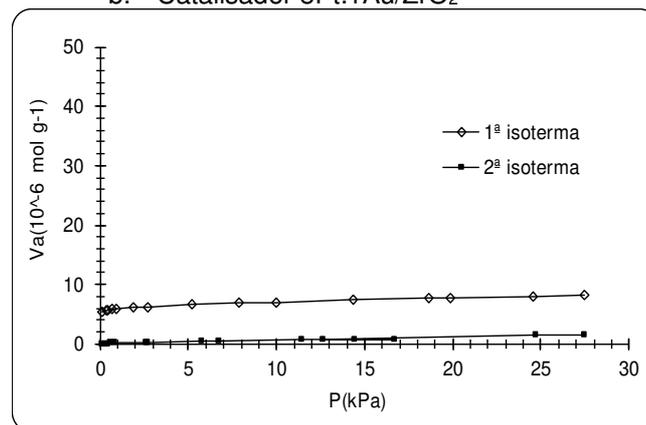
a. Catalisador Pt/ZrO₂



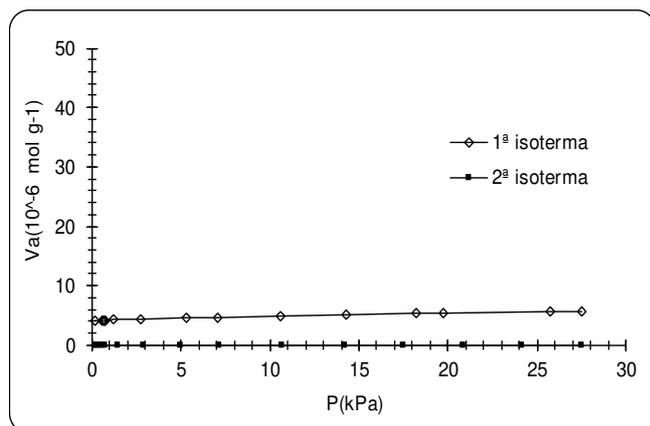
b. Catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂



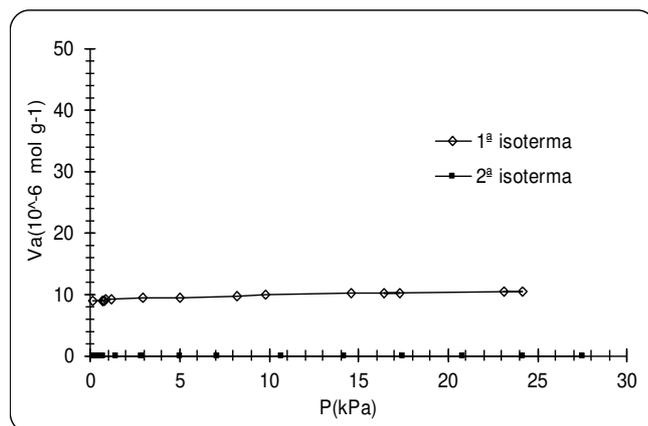
c. Catalisador 4Pt:1Au/ZrO₂



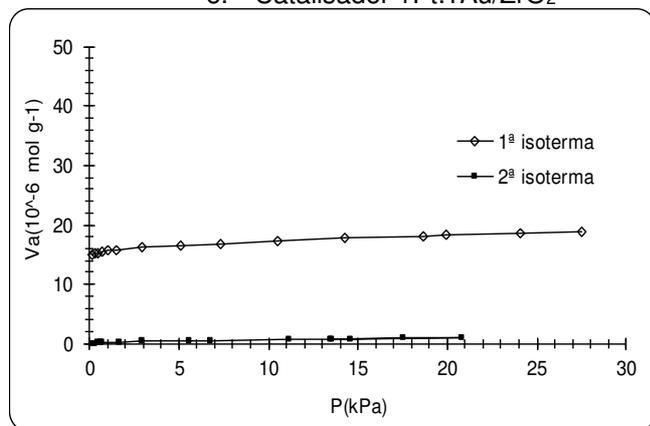
d. Catalisador 2Pt:1Au/ZrO₂



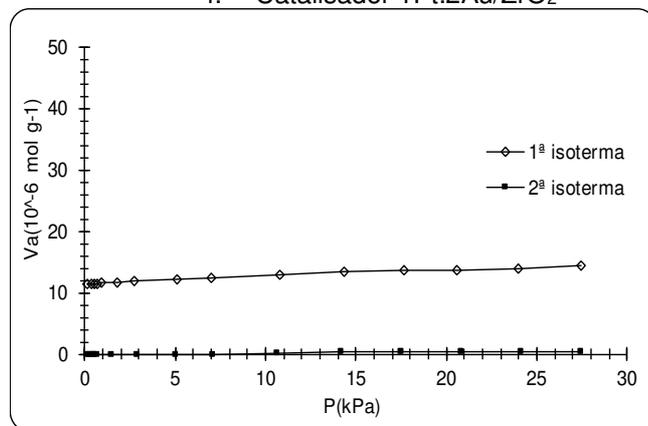
e. Catalisador 1Pt:1Au/ZrO₂



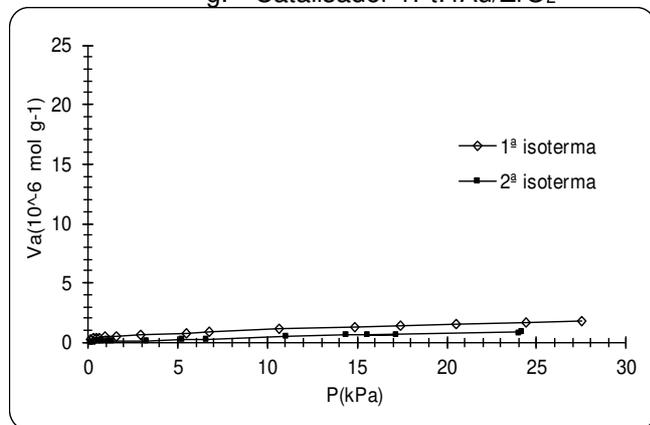
f. Catalisador 1Pt:2Au/ZrO₂



g. Catalisador 1Pt:4Au/ZrO₂



h. Catalisador 1Pt:8Au/ZrO₂



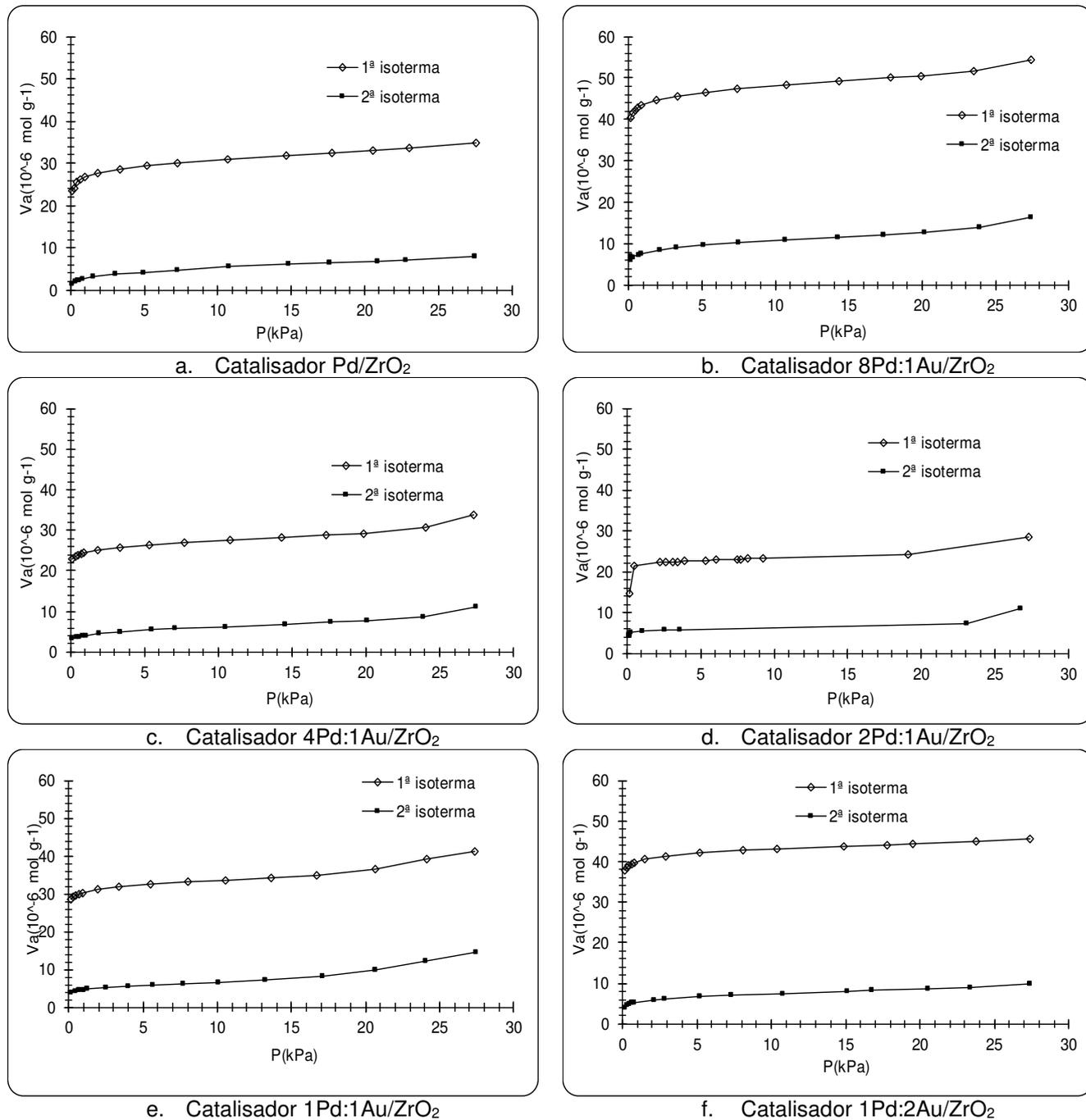
i. Catalisador Au/ZrO₂

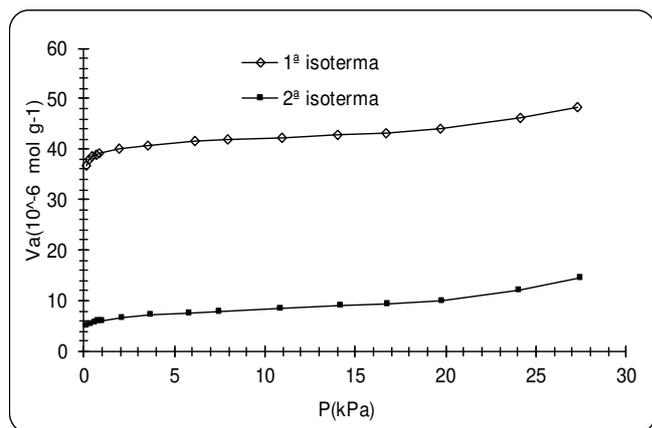
Fonte: Elaborada pela autora

B.4. Isotermas de titulação de O₂ adsorvido com H₂ a 100 °C

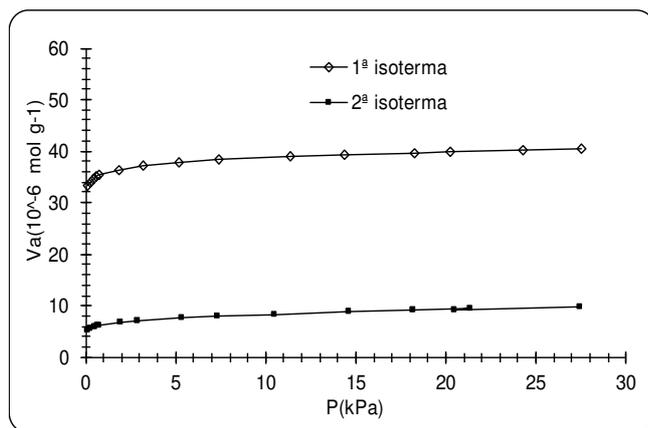
As isotermas obtidas da titulação de O₂ adsorvido com H₂ a 100 °C para os catalisadores da série Pd: Au e Pt: Au são apresentadas na Figura B.5 e na Figura B.6, respectivamente.

Figura B.5 - Isotermas obtidas da titulação de O₂ adsorvido com H₂ para os catalisadores da série Pd:Au

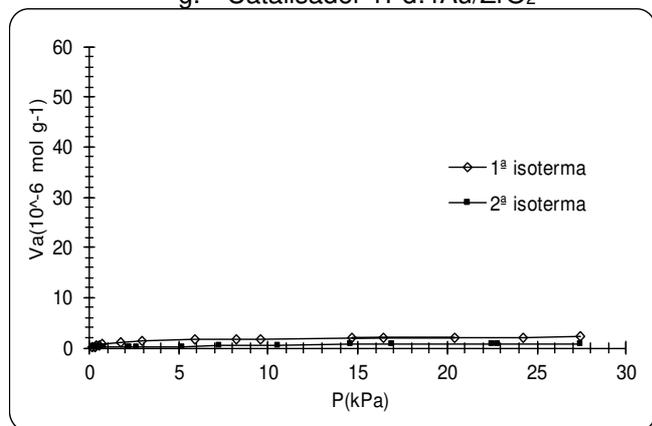




g. Catalisador 1Pd:4Au/ZrO₂



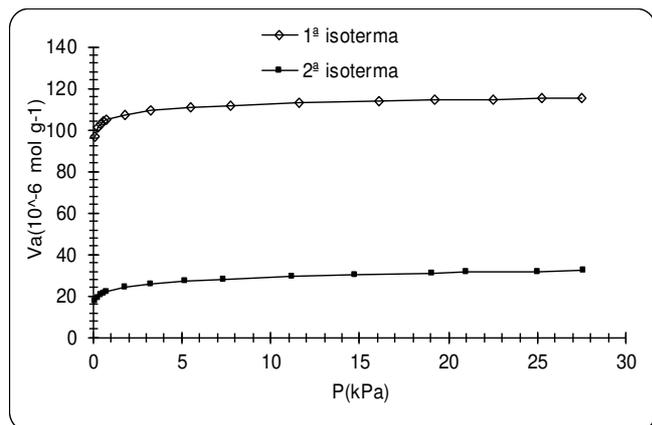
h. Catalisador 1Pd:8Au/ZrO₂



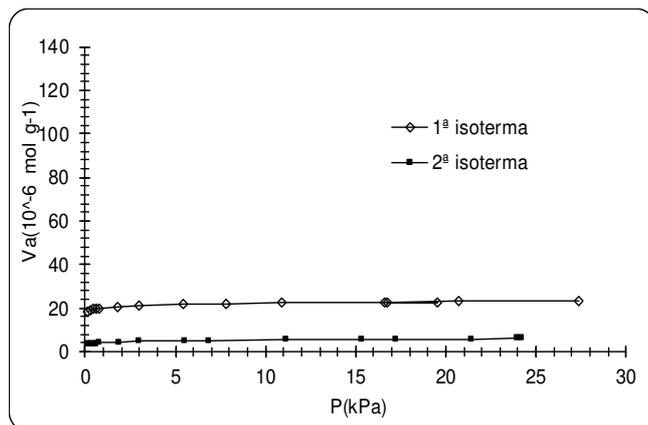
i. Catalisador Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

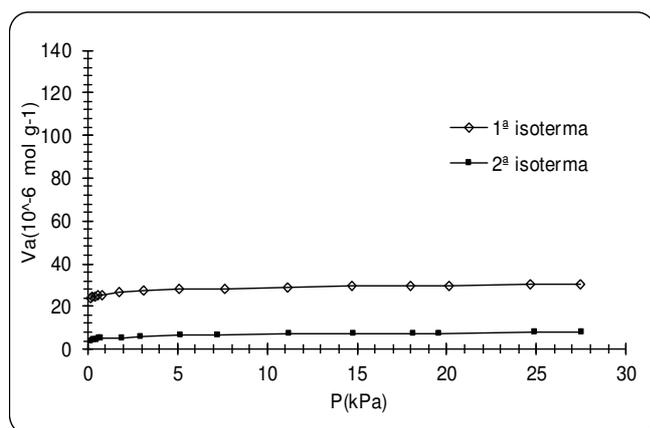
Figura B.6 - Isothermas obtidas da titulação de O₂ adsorvido com H₂ para os catalisadores da série Pt:Au



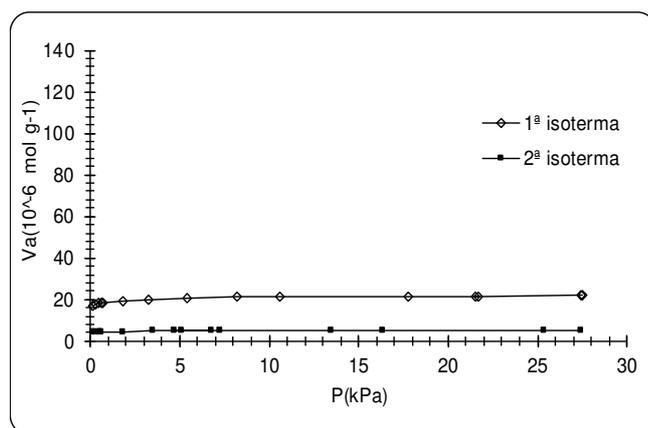
a. Catalisador Pt/ZrO₂



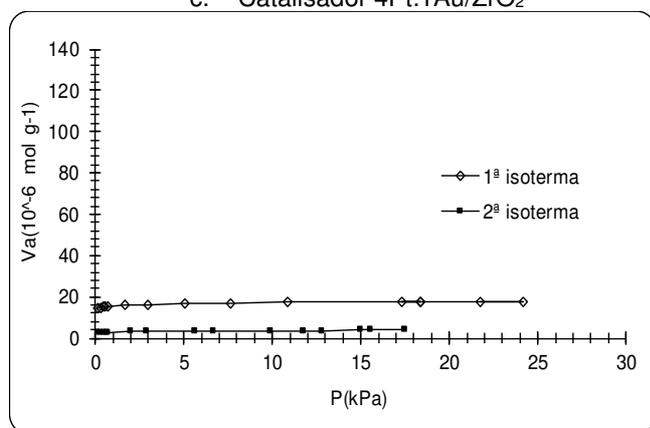
b. Catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂



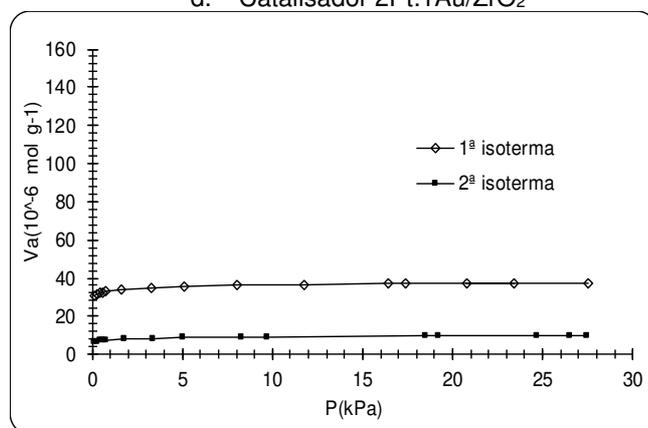
c. Catalisador 4Pt:1Au/ZrO₂



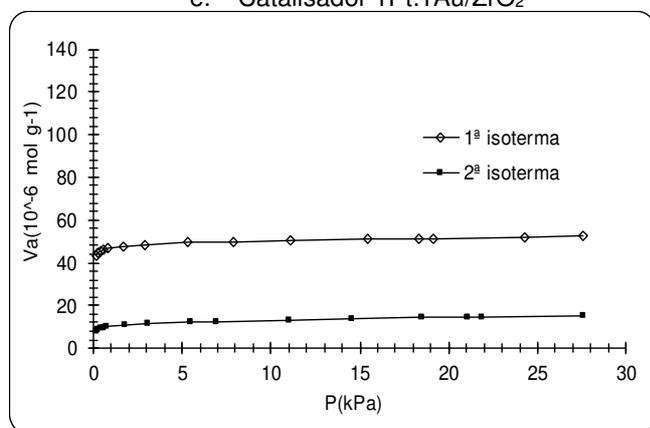
d. Catalisador 2Pt:1Au/ZrO₂



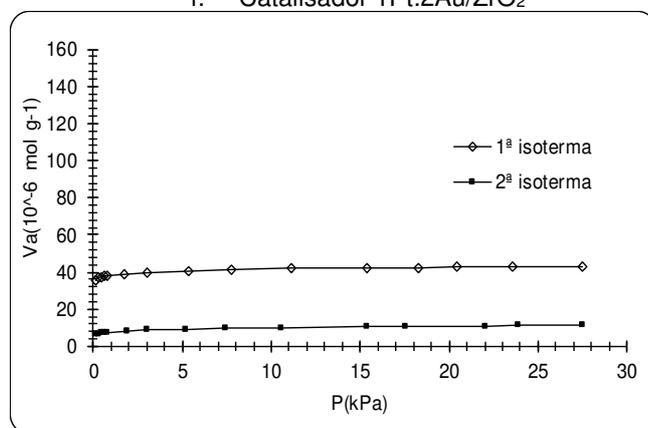
e. Catalisador 1Pt:1Au/ZrO₂



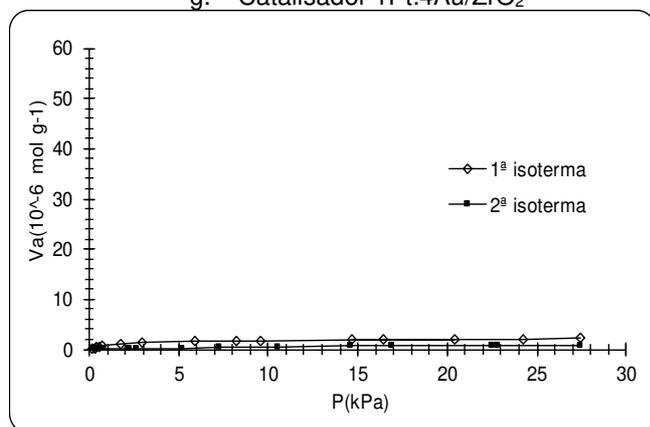
f. Catalisador 1Pt:2Au/ZrO₂



g. Catalisador 1Pt:4Au/ZrO₂



h. Catalisador 1Pt:8Au/ZrO₂



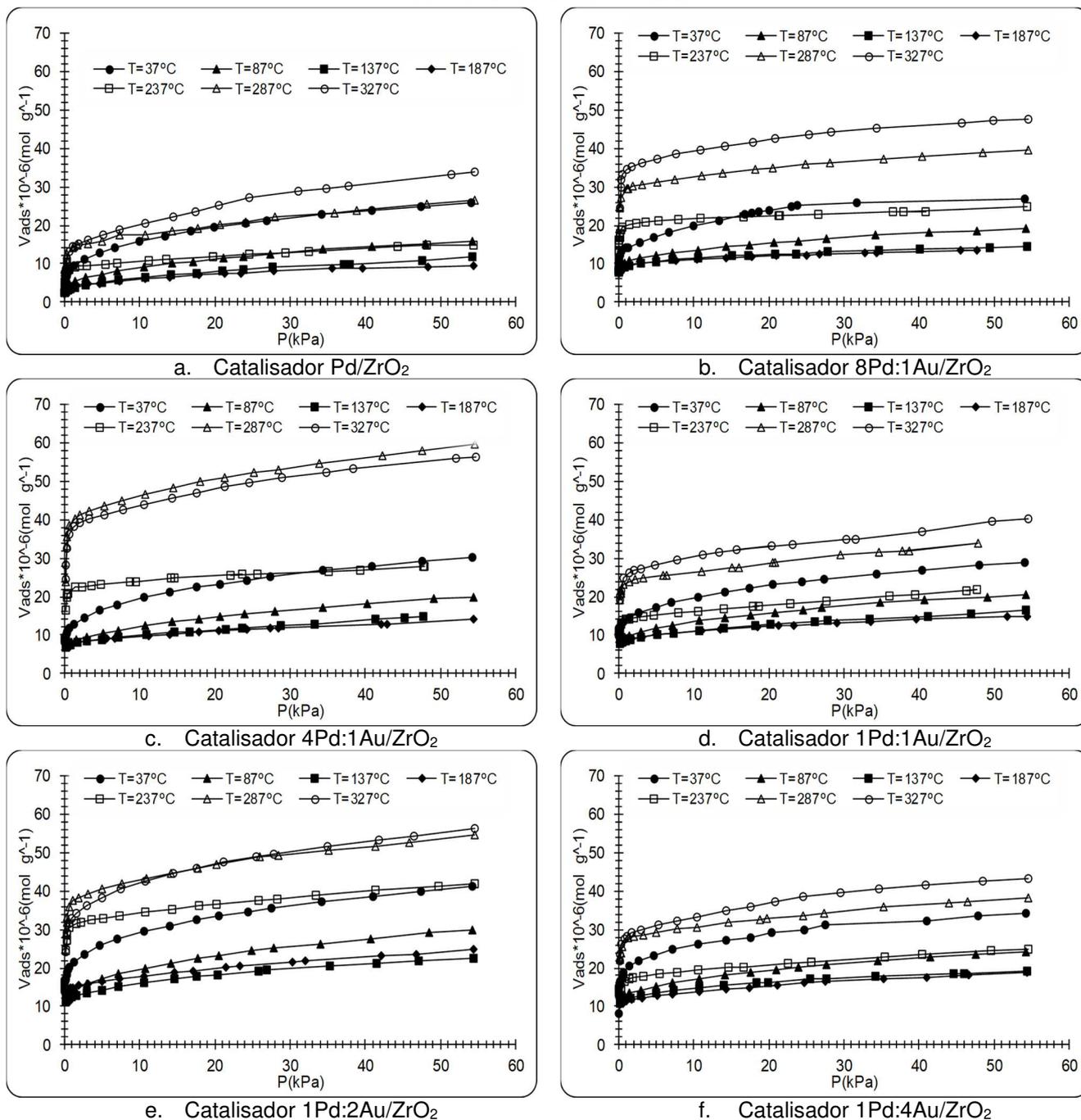
i. Catalisador Au/ZrO₂

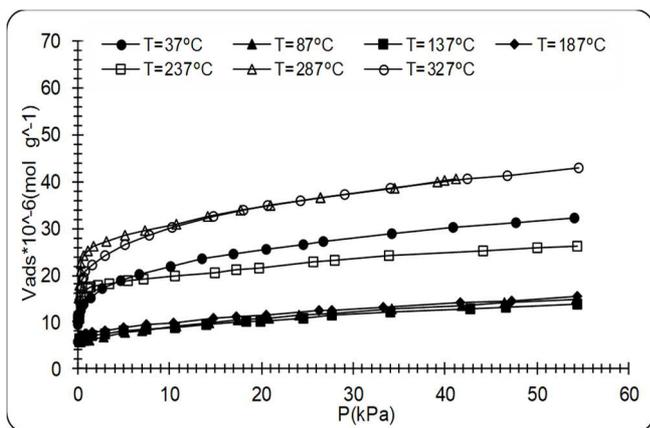
Fonte: Elaborada pela autora

B.5. Isotermas de quimissorção de CO a diferentes temperaturas

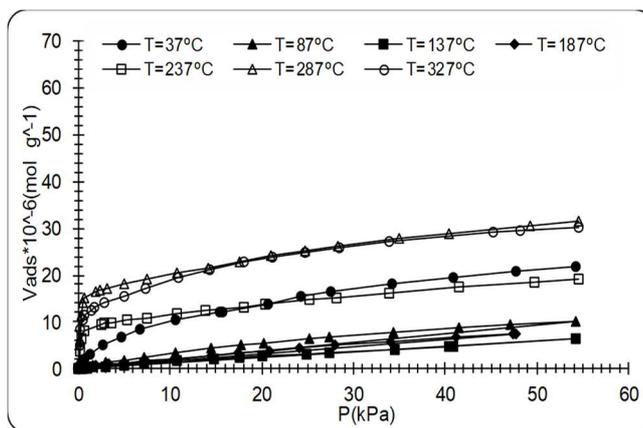
As isotermas obtidas da quimissorção de CO, a diferentes temperaturas em função da pressão, para os catalisadores da série Pd: Au e Pt: Au são apresentadas na Figura B.7 e na Figura B.8, respectivamente.

Figura B.7 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO a diferentes temperaturas para os catalisadores da série Pd: Au

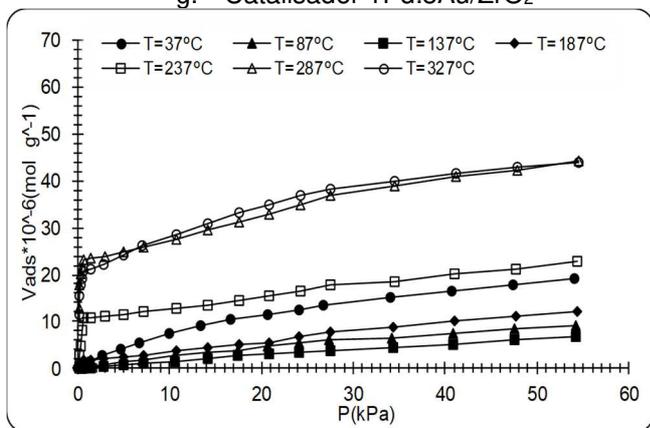




g. Catalisador 1Pd:8Au/ZrO₂



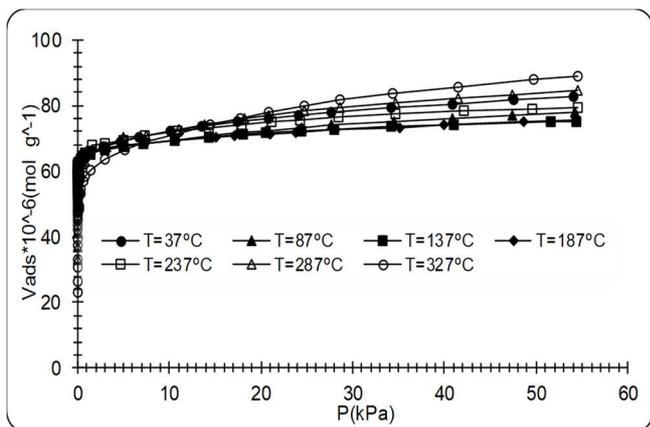
h. Catalisador Au/ZrO₂



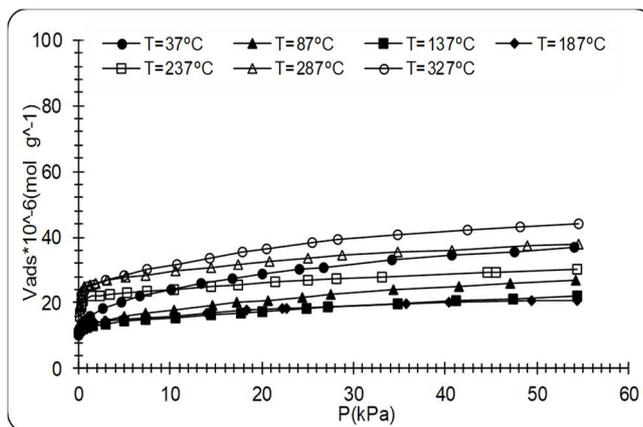
i. Suporte ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

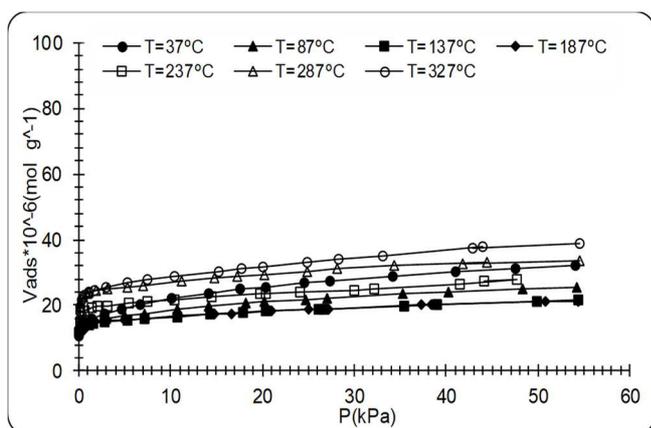
Figura B.8 - Isotermas obtidas da quimissorção de CO a diferentes temperaturas para os catalisadores da série Pt:Au



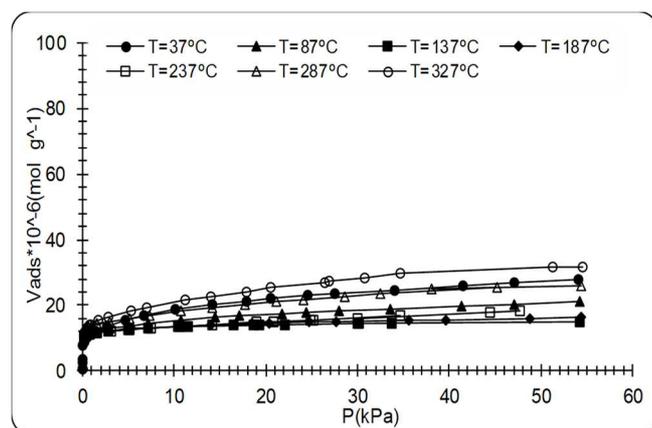
a. Catalisador Pt/ZrO₂



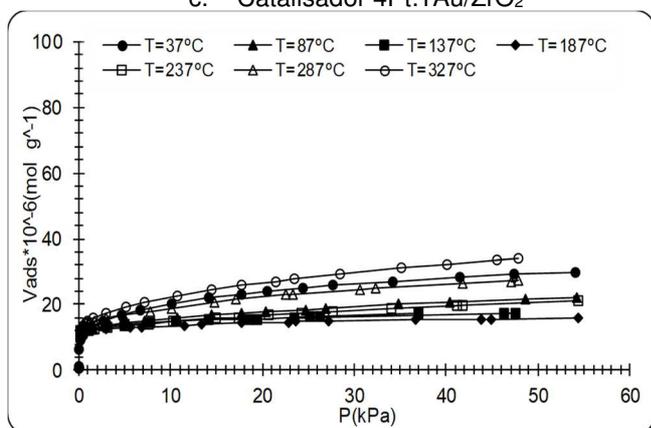
b. Catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂



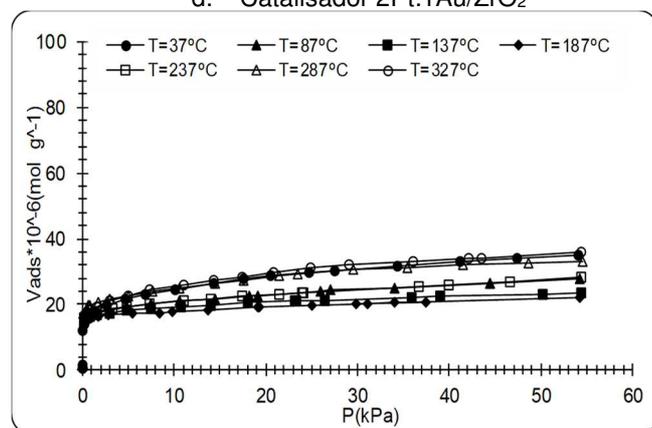
c. Catalisador 4Pt:1Au/ZrO₂



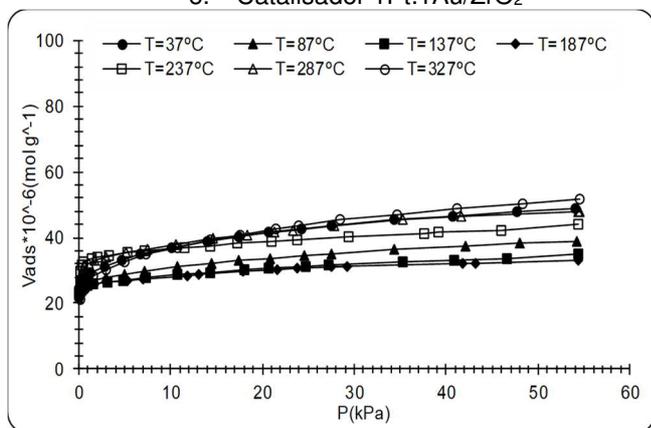
d. Catalisador 2Pt:1Au/ZrO₂



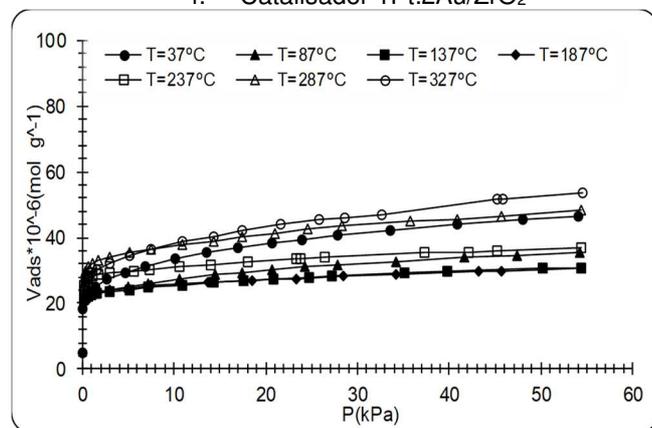
e. Catalisador 1Pt:1Au/ZrO₂



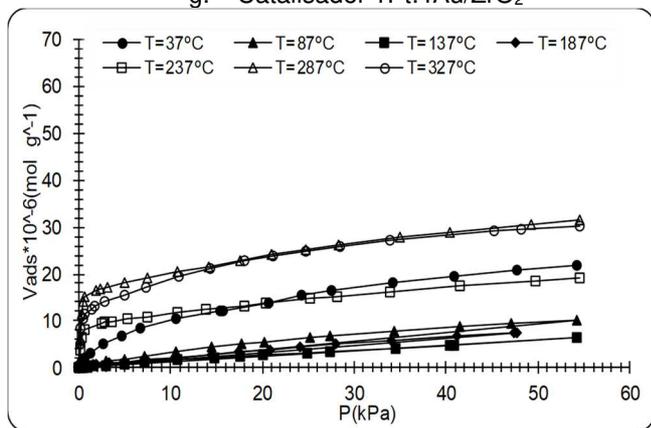
f. Catalisador 1Pt:2Au/ZrO₂



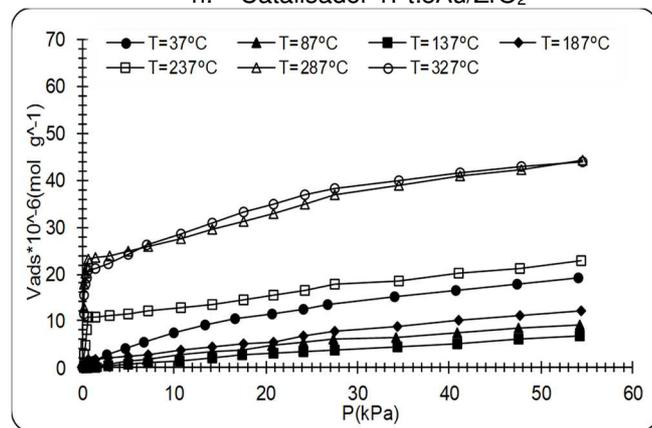
g. Catalisador 1Pt:4Au/ZrO₂



h. Catalisador 1Pt:8Au/ZrO₂



i. Catalisador Au/ZrO₂



j. Suporte ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

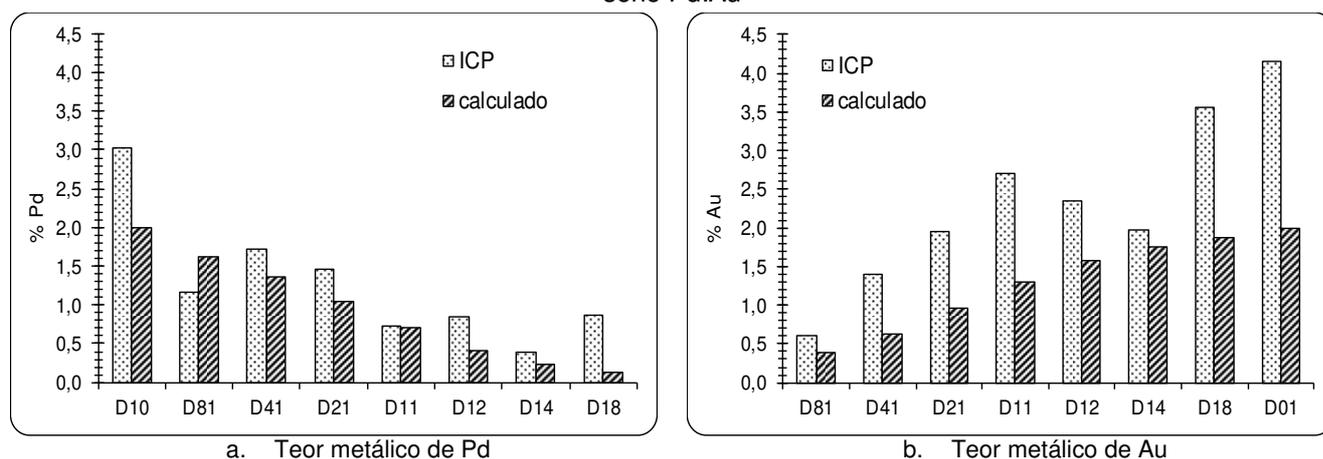
Apêndice C - Resultados de ICP

Neste apêndice são apresentados os resultados obtidos com a técnica espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente ICP-AES.

Conforme mostram a Figura C.1(a-b) e a Figura C.2(a-b), os resultados desta técnica constataram a presença dos metais impregnados ao suporte, Pd, Pt e Au, com um desvio em relação aos valores nominais.

Para os catalisadores da série Pd:Au, Figura C.1, houve concordância do teor metálico de Pd para o catalisador D11 (razão atômica 1Pd:1Au), enquanto que o teor de Au determinado por ICP foi muito próximo ao calculado para o catalisador D14 (razão atômica 1Pd:4Au).

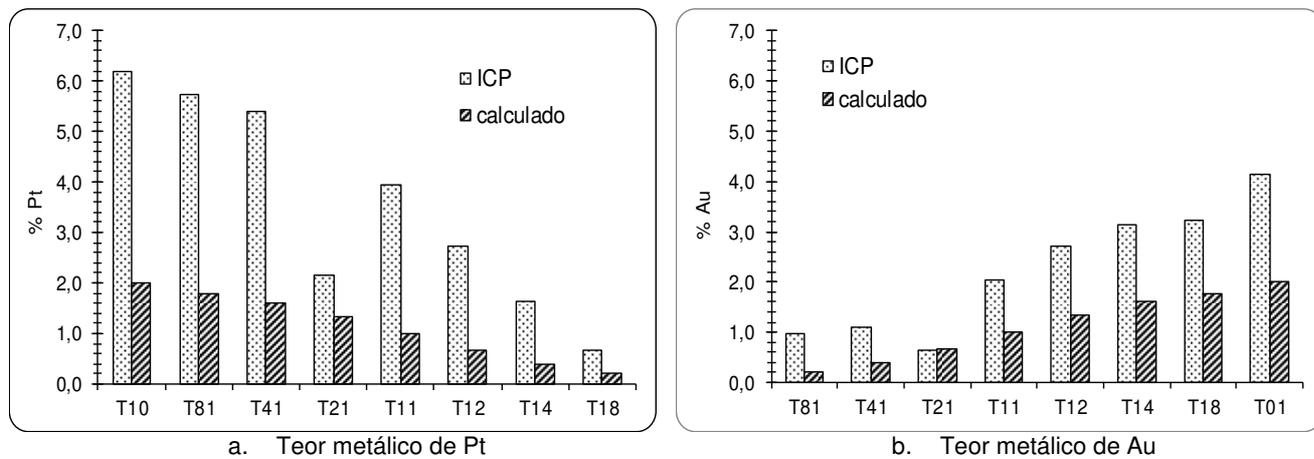
Figura C.1 - Teor metálico de Pd e Au, calculado e determinado por ICP, para os catalisadores da série Pd:Au



Fonte: Elaborada pela autora

Para os catalisadores da série Pt:Au, Figura C.2, nenhum dos catalisadores apresentou concordância entre o teor metálico de Pt calculado e o determinado por ICP. Entretanto, houve concordância do teor metálico de Au para o catalisador T21 (razão atômica 2Pt:1Au).

Figura C.2 - Teor metálico de Pt e Au, calculado e determinado por ICP, para os catalisadores da série Pt:Au



Fonte: Elaborada pela autora

Apêndice D - Atividade dos catalisadores

Neste apêndice são apresentados os resultados de conversão do CH₄(%) e o equacionamento utilizado para a estimativa da taxa de reação, cujos resultados estão apresentados no item 5.1.4.

A taxa de oxidação do metano, que é definida como o número de mols de metano consumidos em função do tempo e da massa de catalisador, foi calculada de acordo com equação D.1:

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4}^0 V_{\text{total}}}{RT m_{\text{cat}}} X_{\text{CH}_4} \quad (\text{D.1})$$

onde:

r_{CH_4} = taxa de conversão do metano (mol_{CH₄} g⁻¹ s⁻¹);

$P_{\text{CH}_4}^0$ = pressão parcial do metano na entrada do reator (kPa);

V_{total} = vazão total dos gases na entrada do reator (ml min⁻¹);

X_{CH_4} = conversão do metano (em unidades fracionárias);

R = constante universal dos gases (8,32×10⁻³ kJ mol⁻¹ K⁻¹);

T = temperatura da reação (K);

m_{cat} = massa de catalisador(g).

A taxa de giro (TOR, s⁻¹) foi calculada utilizando a equação D.3:

$$\text{TOR} = \frac{r_{\text{CH}_4}}{n'} \quad (\text{D.3})$$

onde:

n' = número total de mols da fase ativa (mol / g).

A conversão do metano foi calculada de acordo com o balanço estequiométrico da reação, conforme equação D.2:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_4}} \quad (\text{D.2})$$

onde:

C_{CO_2} = concentração corrigida do CO₂ na saída do reator;

C_{CH_4} = concentração corrigida do CH₄ na saída do reator;

As concentrações corrigidas foram calculadas utilizando o fator resposta para o detector de condutividade térmica. Estes fatores são independentes da

temperatura, do gás de arraste, do fluxo e da concentração, e apresentam erro de $\pm 3\%$ (Dietz, 1967).

A Tabela D.1 apresenta a conversão do $\text{CH}_4(\%)$ para a série de catalisadores Pd:Au/ZrO₂. As discussões referentes aos resultados estão apresentadas no item 5.1.4.1.

Tabela D.1- Média, após 5 h de reação, da conversão do $\text{CH}_4(\%)$, para os catalisadores da série Pd:Au/ZrO₂

catalisador	T=277 °C	T=304 °C	T=325 °C	T=347 °C
Pd/ZrO₂	2,69	7,27	11,20	15,16
8Pd:1Au/ZrO₂	6,63	13,77	29,49	52,91
4Pd:1Au/ZrO₂	6,05	12,30	19,68	36,81
2Pd:1Au/ZrO₂	5,60	11,71	18,50	32,34
1Pd:1Au/ZrO₂	6,01	12,61	23,57	44,07
1Pd:2Au/ZrO₂	6,70	13,69	19,93	51,05
1Pd:4Au/ZrO₂	6,55	13,66	26,58	39,45
1Pd:8Au/ZrO₂	6,62	12,52	25,03	46,08
Au/ZrO₂	0,59	0,58	0,84	1,96

Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela D.2 apresenta a conversão do $\text{CH}_4(\%)$ para a série de catalisadores Pt:Au/ZrO₂, respectivamente. As discussões referentes aos resultados estão apresentadas no item 5.1.4.2.

Tabela D.2 - Média, após 5 h de reação, da conversão do $\text{CH}_4(\%)$, para os catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂

catalisador	T=277 °C	T=304 °C	T=325 °C	T=347 °C
Pt/ZrO₂	2,24	3,52	5,11	8,12
8Pt:1Au/ZrO₂	0,54	0,69	1,27	3,52
4Pt:1Au/ZrO₂	0,51	0,91	1,11	2,54
2Pt:1Au/ZrO₂	0,39	0,65	0,90	2,86
1Pt:1Au/ZrO₂	0,45	0,70	0,97	2,59
1Pt:2Au/ZrO₂	0,55	0,95	1,25	2,19
1Pt:4Au/ZrO₂	0,77	1,15	1,60	3,14
1Pt:8Au/ZrO₂	0,79	1,35	1,70	2,88
Au/ZrO₂	0,59	0,58	0,84	1,96

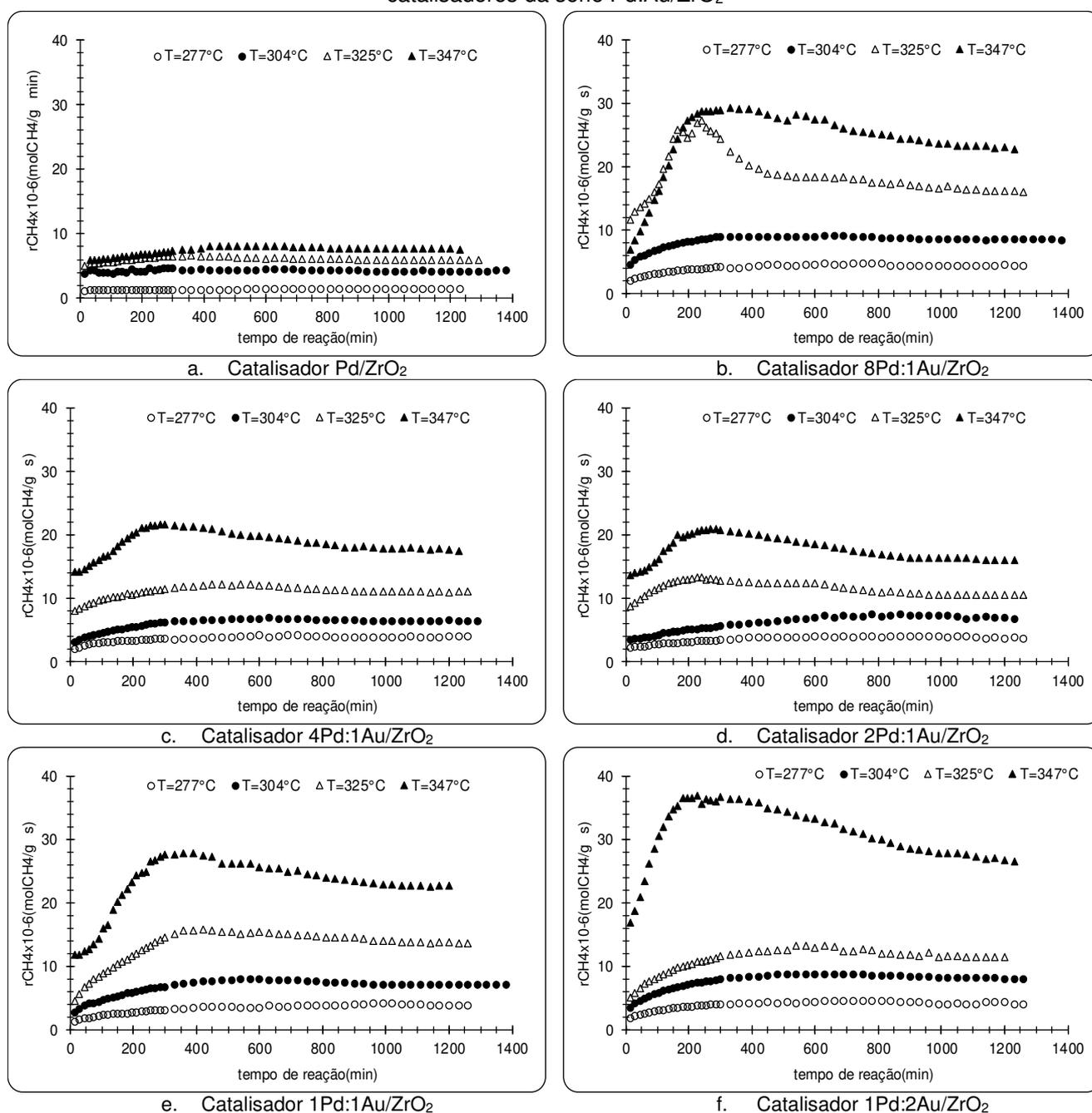
Fonte: Elaborada pela autora

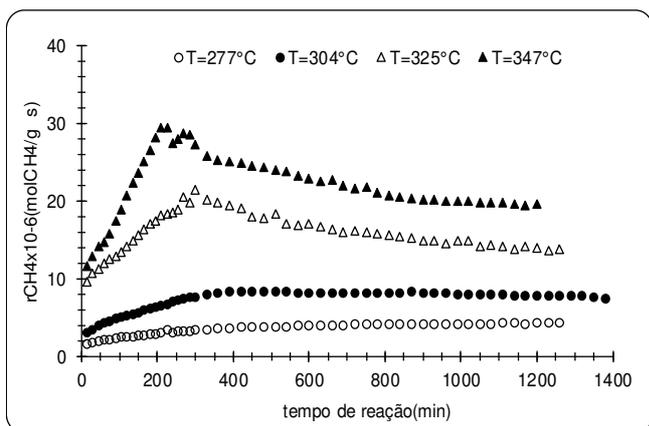
Apêndice E - Período de ativação/desativação

Neste apêndice são apresentados os resultados, de taxa de reação da oxidação total do metano em função do tempo de reação, obtidos através dos testes catalíticos.

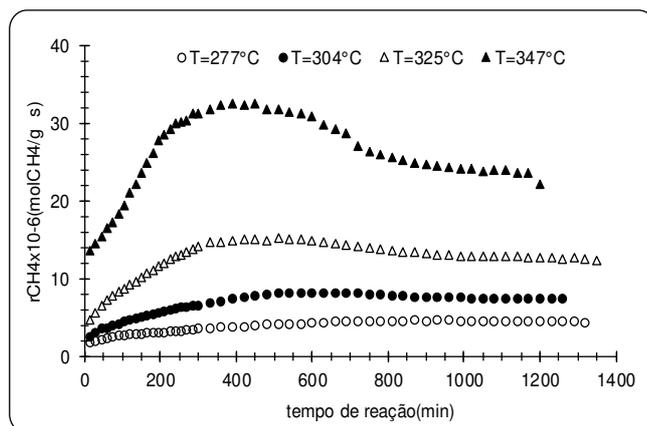
A Figura E.1 e a Figura E.2 apresentam os resultados de ativação para a série de catalisadores Pd: Au/ZrO₂ e desativação para a série Pt: Au/ZrO₂, respectivamente. As discussões referentes aos resultados estão no item 5.1.5.

Figura E.1 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano a várias temperaturas para catalisadores da série Pd: Au/ZrO₂

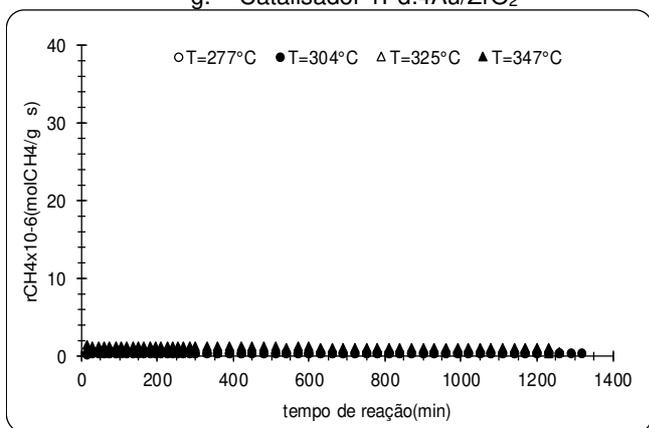




g. Catalisador 1Pd:4Au/ZrO₂



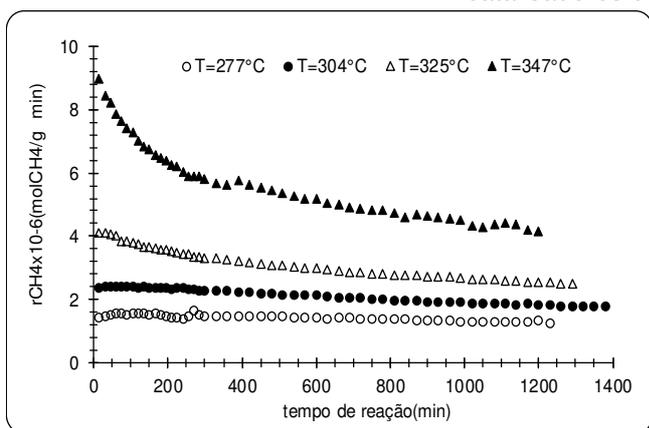
h. Catalisador 1Pd:8Au/ZrO₂



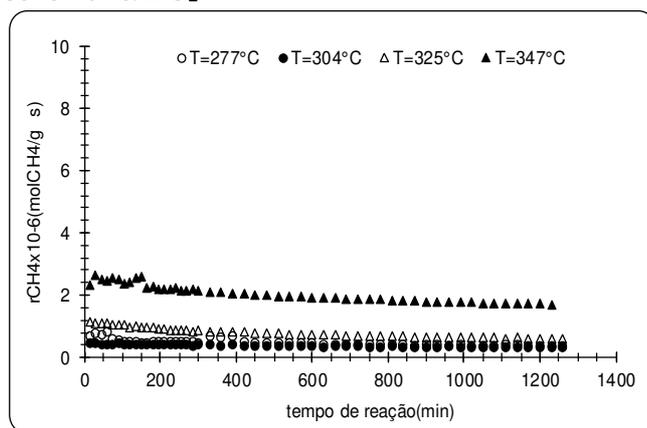
i. Catalisador Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

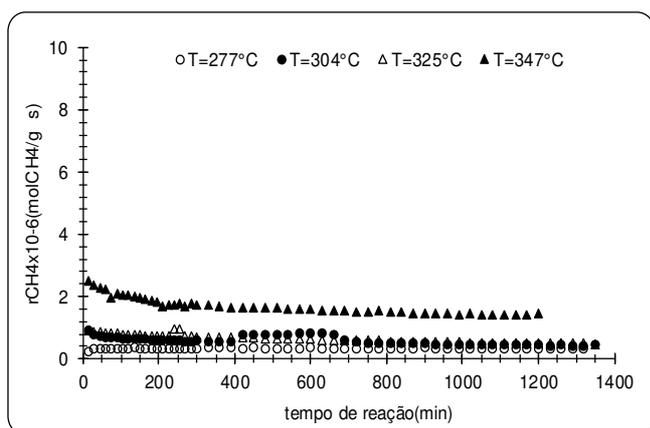
Figura E.2 - Medidas obtidas da reação de oxidação total do metano a várias temperaturas para catalisadores da série Pt:Au/ZrO₂



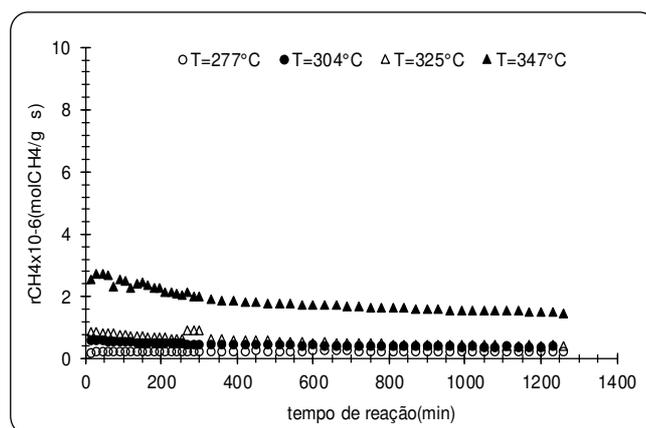
a. Catalisador Pt/ZrO₂



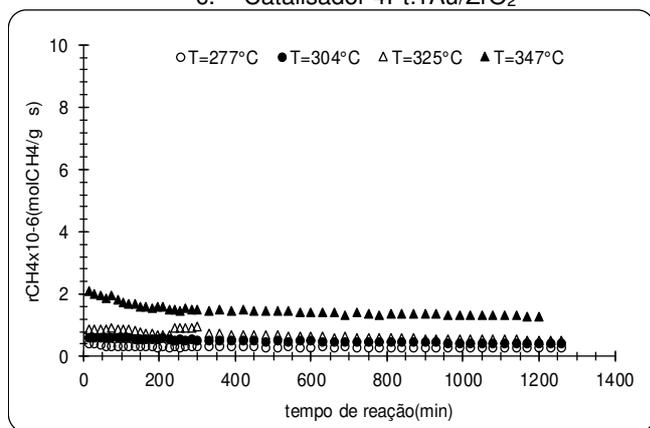
b. Catalisador 8Pt:1Au/ZrO₂



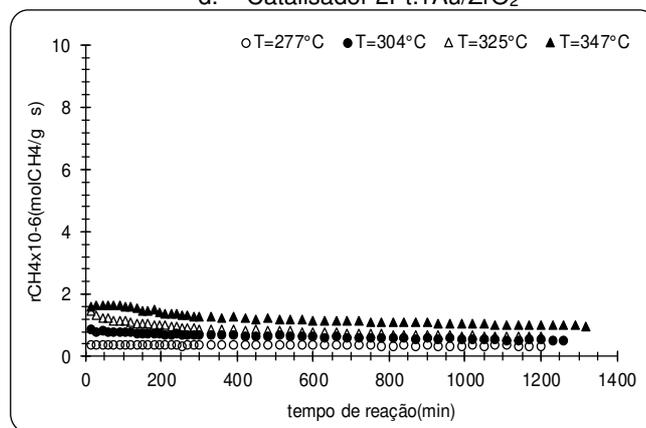
c. Catalisador 4Pt:1Au/ZrO₂



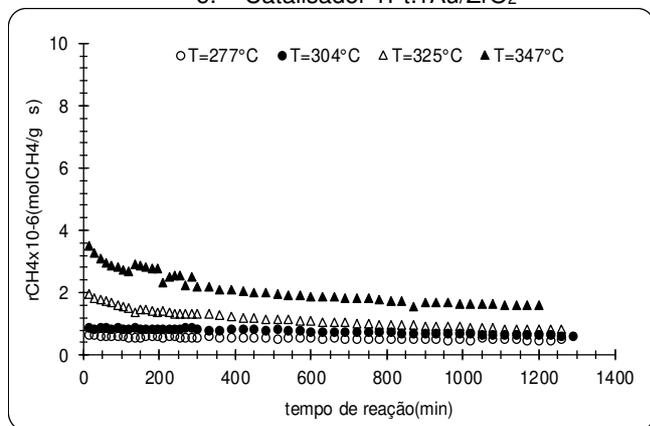
d. Catalisador 2Pt:1Au/ZrO₂



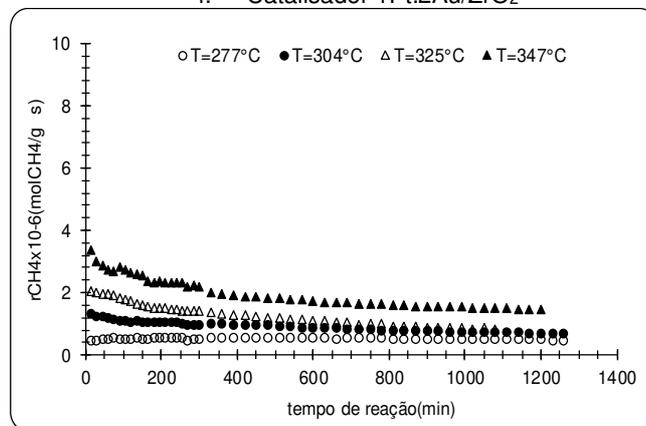
e. Catalisador 1Pt:1Au/ZrO₂



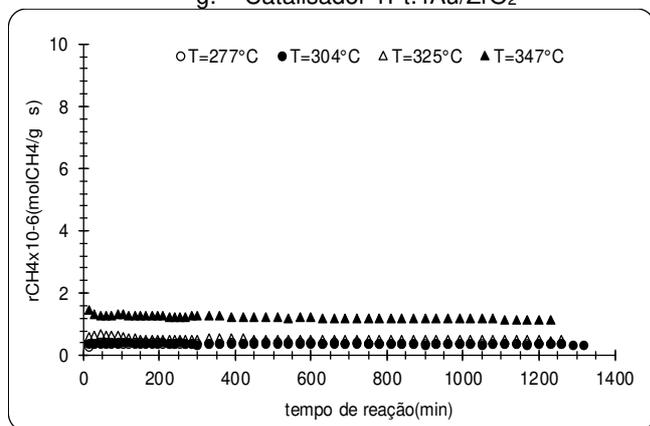
f. Catalisador 1Pt:2Au/ZrO₂



g. Catalisador 1Pt:4Au/ZrO₂



h. Catalisador 1Pt:8Au/ZrO₂



i. Catalisador Au/ZrO₂

Fonte: Elaborada pela autora

Apêndice F – Trabalhos acadêmico-científicos**Artigo submetido**

Journal of Catalysis

Trabalho

Kinetic of Methane Oxidation on Palladium Supported Catalysts

Evento

13º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE / 3º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL

Trabalho

Oxidação total do metano: Estudo teórico através da conservação da ordem de ligação

EventoENPROMER 2005 (2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering / 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering)**Trabalho**

Kinetic Analysis of the Total Oxidation of Methane Based on the Bond Order Conservation Formalism

Evento

XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho

Análise Cinética da Oxidação Total do Metano através da Conservação da Ordem de Ligação

Evento

VI ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE

Trabalho

Análise Cinética da Oxidação Total do Metano sobre Catalisadores de Paládio

Evento

V EPFEQ – Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química

Trabalho

Oxidação Total do Metano sobre Catalisadores de Pd-Au/ZrO₂: Estudo Teórico-Experimental

Evento

IV EPFEQ – Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química

Trabalho

Busca de um Catalisador Ótimo para a Reação de Oxidação Total de Metano: Estudo Teórico-Experimental

Evento

I Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência

Trabalho

Análise Cinética da reação de Oxidação Total de Metano através da Estudo Teórico